

Jonas Hanisch

Optimierung von Kathoden und Zwischenschichten für Polymersolarzellen

Jonas Hanisch

**Optimierung von Kathoden und Zwischenschichten
für Polymersolarzellen**

Optimierung von Kathoden und Zwischenschichten für Polymersolarzellen

von
Jonas Hanisch

Die vorliegende Arbeit wurde von März 2005 bis Juli 2009 am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) im Fachgebiet Photovoltaik: Materialforschung angefertigt.

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie,
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2009

Impressum

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de

KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und nationales
Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft



Diese Veröffentlichung ist im Internet unter folgender Creative Commons-Lizenz
publiziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

KIT Scientific Publishing 2010
Print on Demand

ISBN 978-3-86644-462-1

Optimierung von Kathoden und Zwischenschichten für Polymersolarzellen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

von der Fakultät für
Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Jonas Hanisch
geb. in Pforzheim

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Oktober 2009

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer
Korreferentin: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée

Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen entstanden:

- **Contacts for semitransparent organic solar cells**
Jonas Hanisch, Erik Ahlswede, Michael Powalla
Eur. Phys. J. Appl. Phys., 2007, Vol. 37, 261
- **Influence of cathode sputter deposition on organic solar cells**
Erik Ahlswede, Jonas Hanisch, Michael Powalla
Appl. Phys. Lett., 2007, Vol. 90, 063513
- **Comparative study of the influence of LiF, NaF, and KF on the performance of polymer bulk heterojunction solar cells**
Erik Ahlswede, Jonas Hanisch, Michael Powalla
Appl. Phys. Lett., 2007, Vol. 90, 163504
- **Highly efficient organic solar cells with printable low-cost transparent contacts**
Erik Ahlswede, Wolfgang Mühleisen, Mohd W. b. M. Wahi, Jonas Hanisch, Michael Powalla
Appl. Phys. Lett., 2008, Vol. 92, 143307
- **All-sputtered contacts for organic solar cells**
Jonas Hanisch, Erik Ahlswede, Michael Powalla
Thin Solid Films, 2008, Vol. 516, 7241

Konferenzteilnahmen mit Posterpräsentation:

- **Contacts for Semitransparent Organic Solar Cells**
Jonas Hanisch, Erik Ahlswede, Michael Powalla
European Conference on Hybrid and Organic Solar cells ECHOS'06, Paris, 2006
- **All-Sputtered Contacts for Organic Solar Cells**
Jonas Hanisch, Erik Ahlswede, Michael Powalla
EMRS Spring Meeting, Strasbourg, 2007

Konferenzteilnahme mit Vortrag:

- **Secondary ion and neutral mass spectrometry (SIMS/SNMS) of polymer solar cells**
Jonas Hanisch, Axel Eicke, Erik Ahlswede
EMRS Spring Meeting, Strasbourg, 2009

Inhaltsverzeichnis

Veröffentlichungen	1
Inhaltsverzeichnis	3
Formelzeichen und Abkürzungen	7
1 Einleitung	11
2 Grundlagen	13
2.1 Halbleitende Polymere	13
2.1.1 π -konjugierte Polymere	13
2.2 Funktionsweise einer Solarzelle	14
2.2.1 Umwandlung von Wärmestrahlung in chemische Energie	15
2.2.2 Transformation der chemischen Energie in elektrische Energie	16
2.2.3 Dioden-Modell	18
2.2.4 Strom-Spannungskennlinie einer Solarzelle	18
2.3 Konzept der „Bulk Heterojunction“ (BHJ) Solarzelle	19
2.3.1 Aufbau einer Polymersolarzelle	20
2.3.2 Prinzip des Bulk Heterojunction	20
2.4 Leerlaufspannung in BHJ Solarzellen	23
2.4.1 Das Metall-Isolator-Metall-Bild	23
2.4.2 Neue Modelle zur Leerlaufspannung	26
2.5 Ladungstransport	27
2.5.1 Metall/Organik-Grenzflächen	28
2.5.2 Injektion und Extraktion von Ladungsträgern	35
2.5.3 Zwischenschicht aus LiF und mögliche Alternativen	38
3 Präparative und analytische Methoden	43
3.1 Präparation	43
3.1.1 Flüssig-Prozessierung	43
3.1.2 Kathodenabscheidung	44
3.2 Charakterisierung	46

3.2.1	SIMS und SNMS	46
3.2.2	EDX	48
3.3	Versuchsplanung und Statistik	48
4	Optimierung der Solarzellenschichten und Prozessschritte	55
4.1	ITO/PEDOT:PSS-Anode	55
4.1.1	ITO	55
4.1.2	PEDOT:PSS	57
4.2	Absorberschicht	58
4.2.1	Absorberlösung	58
4.2.2	Morphologie der Absorberschicht	62
4.2.3	Einfluss des Absorbers auf die Leerlaufspannung	66
5	Kathodenabscheidung: Vergleich thermisches Verdampfen und Sputtern	69
5.1	Auswirkungen der Kathodenabscheidung auf die elektrischen Zelleigenschaften .	71
5.2	SIMS	77
5.3	Diskussion	79
6	Einfluss von LiF, NaF, KF und anderen Zwischenschichten	87
6.1	Vergleich der Alkali-Fluoride LiF, NaF und KF	88
6.1.1	Schichtdickenabhängige Vergleichsserie	88
6.1.2	Tiefenprofile mit SIMS und SNMS	93
6.2	Verdampfen von reinem Lithium und Natrium	98
6.3	Gesputtertes LiCoO ₂ als Zwischenschicht	101
6.4	Aufgeschleudertes PEO als Zwischenschicht	106
6.5	Diskussion	108
7	Semitransparente BHJ Solarzellen	113
7.1	Schichtsysteme für transparente Kathoden	113
7.2	Tiefenprofile mit SIMS und SNMS	116
8	Bestimmende Faktoren für die Leerlaufspannung	121
9	Zusammenfassung und Ausblick	125
	Literaturverzeichnis	129
	Abbildungsverzeichnis	139
	Tabellenverzeichnis	143
	Anhang: Parameter der SCAPS-Simulationen	145

Danksagung

153

Formelzeichen und Abkürzungen

γ	Langevin Rekombinationskonstante
ε_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum
ε_r	Dielektrizitätskonstante im Medium
η	Wirkungsgrad
μ_{eh}	chemische Energie eines Elektron-Loch-Paares
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
μ_e	Elektronenbeweglichkeit
μ_h	Löcherbeweglichkeit
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante
σ_L	elektrische Leitfähigkeit
ϕ_0	Barrierrhöhe abhängig von den Materialeigenschaften
ϕ_b	effektive Barriere
$\phi_{e,h}$	Barrierrhöhe für Elektronen- bzw. Löcherinjektion
ω	Kreisfrequenz
$\Delta\phi$	Barrierrverminderung aufgrund von Bildkräften
τ	Relaxationszeit
A	Diodenidealitätsfaktor
A^*	effektive Richardson-Konstante
Alq ₃	Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)
APFO-3	Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]
APFO-5	Poly((2,7-(9-(2'-ethylhexyl)-9-hexylfluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole))-co-(2,7-(9-(2'-ethylhexyl)-9-hexylfluorene)-alt-2,5-thiophene))
BHJ	Bulk Heterojunction
cps	Zählrate (engl. counts per second)
CuPc	Kupferphthalocyanin
d	Dicke
\bar{d}	Effekt (Differenz der Mittelwerte, die sich nur in einem Faktor unterscheiden)
DC	Gleichstrom

DCB	o-Dichlorbenzol
e	Elementarladung
E_A	Elektronenaffinität
E_C	niedrigste Energie des Leitungsbandes
E_{coul}	Coulomb-Energie
E_F	Fermi-Energie
E_{FC}	Quasi-Fermi-Energie der Elektronen
E_{FV}	Quasi-Fermi-Energie der Löcher
E_{gap}	Bandlücke
E_t	Transport-Energielücke
E_{opt}	optische Bandlücke
E_V	höchste Energie des Valenzbandes
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive x-ray analysis)
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
EMM	Effektives-Medium-Modell
EQE	externe Quanteneffizienz
f	Freiheitsgrad
F	elektrische Feldstärke
FF	Füllfaktor
G	Generationsrate eines Exzitons
G_{eh}	Generationsrate der Elektron-Loch-Paare
h	Plancksches Wirkungsquantum
\hbar	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum ($h/2\pi$)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl. highest occupied molecular orbital)
ILC	injektionslimitierter Strom (engl. injection limited current)
I_D	Strom durch Diode
I_{mpp}	Strom am mpp
I_p	Ionisationspotential
I_{ph}	Photostrom
I_{sc}	Kurzschlussstrom
ITO	Indium-Zinn-Oxid (engl. indium tin oxide)
j	Stromdichte
j_{ph}	Photostromdichte
j_{sc}	Kurzschlussstromdichte (engl. short circuit)
j_Q	Ladungsstromdichte
k_B	Boltzmannkonstante
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. lowest unoccupied molecular orbital)

m	Masse
m^*	effektive Masse
MEH-PPV	Dialkoxy Poly(p-Phenylen-Vinylen)
MCB	Monochlorbenzol
MDMO-PPV	[3,7]-Dimethyl-Octoxy-Methyloxy-Poly-p-Phenylen-Vinylen
MIGS	metallinduzierte Bandlückenzustände (engl. metal-induced gap states)
MIM	Metall-Isolator-Metall
mpp	Punkt maximaler Leistung (engl. maximum power point)
n	Anzahl der Einzelversuche (bzw. Einzelwerte) einer Faktorstufenkombination
n_e	Elektronendichte
n_h	Löcherdichte
N	Versuchsumfang (Anzahl der Einzelversuche)
$N_{c,v}$	effektive Zustandsdichte
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OLED	Organische Leuchtdiode (engl. organic light-emitting diode)
OSC	Organische Solarzelle (engl. organic solar cell)
P	Dissoziationswahrscheinlichkeit eines Exzitons
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PÄ	Plasmaätzen
PCBM	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ -Buttersäuremethylester
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)
PEO	Polyethylenoxid
PFO	Poly(9,9-dioctylfluorene)
P_{Licht}	eingestrahlte Lichtleistung
P_{mpp}	maximale Leistung am mpp
PLED	Polymer-Leuchtdiode (engl. polymer light-emitting diode)
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	Teile von einer Million (engl. parts per million)
PPV	Poly(p-Phenylen-Vinylen)
PS	Polystyrol
PSC	Polymersolarzelle (engl. polymer solar cell)
PSS	Polystyrolsulfonsäure
q	elektrische Ladung
QE	Quanteneffizienz (Quantenausbeute)
$R_{s,p}$	Serien- und Parallelwiderstand
R_{sq}	Flächenwiderstand
R_{eh}	Rekombinationsrate der Elektron-Loch-Paare
REM	Rasterelektronenmikroskop
RPM	Umdrehungen pro Minute (engl. rotations per minute)

FORMELZEICHEN UND ABKÜRZUNGEN

s	Standardabweichung
S_M	Grenzflächenparameter, gibt die Größe der Fermi-Niveau-Stabilisierung an
SCAPS	Simulationsprogramm (engl. Solar cell CAPacitance Simulator)
SCLC	raumladungslimitierter Strom (engl. space charge limited current)
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SNMS	Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie
sp	gesputtert
t -Wert	Wert der t -Verteilung (auch Student-Verteilung)
T	Temperatur
T_0	Umgebungstemperatur von ca. 300 K
T_A	Temperatur des Absorbers
T_S	Temperatur der Sonne
$T_{500\text{nm},700\text{nm}}$	Transmission bei 500 nm bzw. 700 nm
TF	Störstellen besetzt (engl. trap filled)
th	thermisch verdampft
U	Spannung
U_b	Absenkung der Leerlaufspannung wegen Bandverbiegung
U_{bi}	built-in Potential
U_{mpp}	Spannung am mpp
U_{oc}	Leerlaufspannung (engl. open circuit)
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
VL	Vakuumniveau (engl. vacuum level)
W_m	Austrittsarbeit des Metalls
W_{HL}	Austrittsarbeit des Halbleiters
X_m	Elektronegativität eines Metalls
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (engl. x-ray photoelectron spectroscopy)
y	Zielgröße eines Versuches
ZAO	ZnO:Al (aluminiumdotiertes Zinkoxid)
ZnTPP	Zinktetraphenylporphyrin
2PPE	Zwei-Photonen-Photoemission
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg

Kapitel 1

Einleitung

Die Verknappung der bisher dominierenden fossilen und nuklearen Energieträger und die damit unausweichlich verbundene Energiewende ist die wahrscheinlich größte Herausforderung der Menschheit im 21. Jahrhundert. Aber nicht nur die begrenzte Verfügbarkeit von Kohle, Erdöl, Erdgas und Uran, sondern auch die bei der Energieumwandlung aus diesen Ressourcen frei werdenden Emissionen mit ihren nur schwer kalkulierbaren Auswirkungen auf Mensch und Umwelt vor allem auf das Klima unseres Planeten zwingen uns, den Umstieg auf erneuerbare Energien schnellstmöglich zu vollziehen.

Die Photovoltaik wird dabei eine Schlüsselstellung einnehmen. Eine solare Energiewende sollte schon definitionsgemäß möglich sein. Der Energieverbrauch der Menschheit im Verhältnis zur von der Sonne eingestrahlten Energiemenge muss nämlich vernachlässigbar klein bleiben. Wäre dies nicht der Fall, dann würde durch den großen anthropogen erzeugten Wärmebetrag zusammen mit dem Teil der in Wärme umgewandelten Sonnenenergie die Temperatur der Erde auch ohne zusätzliche Treibhausgase stark ansteigen [1]. Bleibt der Energiebetrag jedoch klein, so reicht bei den möglichen Effizienzen photovoltaischer Energiekonversion bereits die Bedeckung eines geringen Teils der Erdoberfläche mit Solarzellen aus, um die benötigte Energiemenge zu gewinnen.

Das im Jahre 2000 in Deutschland in Kraft getretene Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) war der Startpunkt eines bis heute anhaltenden Booms im Bereich regenerative Energien und speziell für Photovoltaik-Anlagen in Deutschland und führte die Solarzellenindustrie aus einem unbedeutenden Nischenmarkt heraus. Der Großteil der bisher hergestellten und installierten Module besteht dabei aus kristallinem Silizium. Aber auch andere Konzepte, allen voran die Dünnschichttechnologien aus Cu(In, Ga)Se_2 , CdTe und amorphem Si, haben ihre Marktreife bereits unter Beweis gestellt.

Davon sind die auf organischen Halbleitern basierenden Polymersolarzellen noch ein gutes Stück entfernt. Dennoch wird diese Klasse von Solarzellen aufgrund des großen Potentials mit wachsendem Interesse in Universitäten, Instituten und Unternehmen erforscht und weiterentwickelt. Geeignete Polymere weisen eine deutlich größere Absorptionskonstante als anorganische Halbleiter auf. Dadurch können Solarzellen-Absorberschichten im Sub-Mikrometerbereich realisiert

werden, wodurch neue Herstellungs- und Anwendungsmöglichkeiten entstehen. Solche dünnen, leichten und flexiblen Solarzellen sind in Kleidung [2] und tragbare elektronische Kleingeräte integrierbar oder könnten in mobilen Ladegeräten Anwendung finden.

Desweiteren führt die Verwendung zweier transparenter Elektroden zu semitransparenten Solarzellen, die als farbige Gläser oder Folien bei gleichzeitigem Stromgewinn einsetzbar sind.

Die Absorbermaterialien sind in organischen Lösungsmitteln löslich und können folglich in einem vakuumfreien Beschichtungsprozess aufgebracht werden. Das letztendliche Ziel, die Herstellung der Polymersolarzellen in einem Rolle-zu-Rolle-Prozess, gibt Aussicht auf eine kostengünstige Produktion. Die Pressemitteilung der Firma Konarka Technologies, Inc. bezüglich der Eröffnung einer Fabrik, die in Zukunft eine Produktionskapazität von Polymersolarzellen mittels Rolle-zu-Rolle-Prozess von einem Gigawatt erreichen soll, verdeutlicht das Potential, welches dieser Technologie zugetraut wird.

Bevor Polymersolarzellen auf dem Markt gegenüber den etablierten anorganischen Solarzellen bestehen können, müssen jedoch noch einige hohe Hürden überwunden werden. So ist für die an Luft instabilen organischen Materialien die Entwicklung einer geeigneten Verkapselung unabdingbar, um eine ausreichende Haltbarkeit der Solarzellen zu gewährleisten. Und auch die bisher erzielten Wirkungsgrade von 3-5% bei Einzelzellen bedürfen einer deutlichen Steigerung. Nicht zuletzt muss eine industriell adäquate Herstellungstechnologie ihre Wettbewerbsfähigkeit unter Beweis stellen.

Neben der Entwicklung neuer maßgeschneiderter Polymere ist zur Erreichung dieser Ziele ein größeres Verständnis der komplexen Bauteilphysik einer Polymersolarzelle nötig. Das Hauptaugenmerk liegt in dieser Arbeit auf der Optimierung und dem Einfluss der Kathode bei Bulk-Heterojunction-Polymersolarzellen (BHJ-PSC). Hierbei werden neben den Kathodenmaterialien und Depositionsmethoden auch verschiedene Zwischenschichten und deren Auswirkungen auf die elektrischen Zellparameter der Solarzelle untersucht. Zur Aufklärung der Vorgänge bei den Schichtabscheidungen und der Wechselwirkungen der Schichten untereinander wird vor allem auf Analysen mittels Sekundärteilchenmassenspektrometrie (Ionen: SIMS, Neutralteilchen: SNMS) zurückgegriffen.

Nach einer Einführung in die Grundlagen (Kap. 2) sowie der verwendeten präparativen und analytischen Methoden (Kap. 3) wird zunächst die Optimierung der Solarzellenschichten und der relevanten Prozessschritte (Kap. 4) vorgestellt. Darauf folgen die Kapitel zur Kathodenabscheidung (Kap. 5), den untersuchten Zwischenschichten (Kap. 6) und der Anwendung in semitransparenten Solarzellen (Kap. 7), bevor die beobachteten Einflüsse auf die Leerlaufspannung (Kap. 8) diskutiert werden. Die Arbeit endet mit einer Zusammenfassung und einem kurzen Ausblick zur organischen Photovoltaik (Kap. 9).

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Halbleitende Polymere

Bereits in der Mitte des 19. Jahrhunderts begann mit der Erfindung des Zelluloids der Siegeszug der Kunststoffe [3]. In den darauffolgenden Jahrzehnten wurden laufend neue Materialien auf der Basis pflanzlicher und petrochemischer Produkte entwickelt, die durch ihre verschiedenen Eigenschaften Einzug in viele Bereiche des menschlichen Alltags hielten. Doch eines hatten alle Kunststoffe lange Zeit gemeinsam - sie waren elektrisch isolierend.

Dies änderte sich gegen Ende der 70er Jahre des letzten Jahrhunderts. H. Shirakawa, A. MacDiarmid und A. Heeger entdeckten, dass man Kunststoffe durch bestimmte Behandlung elektrisch leitfähig machen kann [4]. Dafür wurde ihnen im Jahr 2000 der Nobelpreis für Chemie verliehen. Ausgangspunkt war die Synthetisierung von Polyacetylen (ein π -konjugiertes Polymer) direkt in Form eines dünnen Filmes [5].

2.1.1 π -konjugierte Polymere

Kohlenstoff ist die Grundlage aller Polymere. Das Kohlenstoff-Atom besitzt die Elektronenkonfiguration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$ und somit zwei ungepaarte Elektronen. Durch die Anhebung eines Elektrons vom 2s- auf das unbesetzte 2p-Niveau ergeben sich vier einfach besetzte Orbitale, die für eine Bindung zur Verfügung stehen [6]. Durch Überlagerung der Orbitalwellenfunktionen kommt es zur Bildung gleichwertiger sog. Hybridorbitale. Beim Methan sind z.B. alle vier Orbitale als äquivalente sp^3 -Orbitale tetraedrisch um das zentrale C-Atom angeordnet.

Die Hybridisierung der Elektronenorbitale des Kohlenstoffs führt zu unterschiedlich festen chemischen Bindungen: die starke, kovalente σ -Bindung oder die schwächere π -Bindung. In der sp^3 -Hybridisierung liegt ausschließlich die σ -Bindung vor. Dagegen treten im Ethylen (Ethen) und Acetylen (Ethin) auch π -Bindungen auf. Beim Ethylen werden pro Kohlenstoffatom lediglich drei sp^2 -Hybridorbitale gebildet (Abb. 2.1). Diese sp^2 -Orbitale (σ -Bindungen) liegen symmetrisch in einer Ebene. Die beiden verbleibenden nicht hybridisierten p_z -Orbitale sind einfach besetzt und senkrecht zur Ebene der Hybridorbitale orientiert, sie überlappen unter Bildung ei-

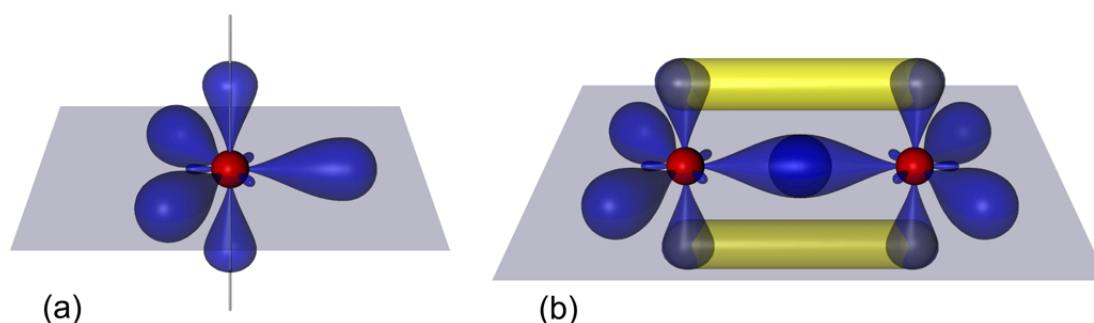


Abbildung 2.1: (a) sp^2 -Hybridisierung eines Kohlenstoffatoms. (b) Schematische Darstellung der Bindung beim Ethylen. Zwei sp^2 -Orbitale bilden die starke σ -Bindung während die p_z -Orbitale zur schwachen π -Bindung führen (Bilder aus [7], mit freundlicher Genehmigung von A. Colsmann).

ner π -Bindung. Dabei spaltet das p_z -Orbital in ein bindendes (π -Orbital) und ein nichtbindendes Molekülorbital (π^* -Orbital) auf. Die beiden Elektronen der gemeinsamen π -Bindung befinden sich im energetisch niedrigeren π -Orbital, während das π^* -Orbital unbesetzt bleibt. Werden nun immer mehr Ethylen-Bausteine aneinander gesetzt, so spalten die π - und π^* -Orbitale immer weiter auf, bis sie schließlich in Bänder übergehen (Abb. 2.2, nach [8]). Dabei nähern sich aber auch die höchsten besetzten (HOMO) und niedrigsten unbesetzten (LUMO) Zustände immer mehr an, bis sie schließlich zusammenliegen und im Polyacetylen ein metallisches Verhalten vorliegen müsste. Die π -bindenden Elektronen sind nicht mehr auf zwei Atome beschränkt, sondern entlang des linearen Molekülgerüsts vollständig delokalisiert und bilden die sogenannte π -Konjugation. Dieser Fall eines eindimensionalen Metalls kann aber nicht eintreten, wie bereits von Peierls theoretisch beschrieben wurde [9]. Vielmehr kommt es zu einer charakteristischen Gitterverzerrung mit einer Alternierung von einfach und doppelt gebundenen C-Atomen. Die zur Deformierung des Gitters benötigte Energie ist hierbei kleiner als der Energiegewinn bei der schlussendlich vorliegenden Ausbildung einer Bandlücke. Damit verdoppelt sich die Wiederholungseinheit des Gitters und das Energieband kann nur noch halb so viele Elektronen aufnehmen und ist somit vollständig gefüllt. Das π -konjugierte Polymer erhält durch diese Bandlücke seine optischen und elektrischen Eigenschaften und wird deswegen auch als organischer Halbleiter bezeichnet.

2.2 Funktionsweise einer Solarzelle

Zunächst sollen hier die allgemeingültigen Prinzipien der photovoltaischen Energiekonversion unabhängig vom Material- und Zellkonzept dargelegt werden.

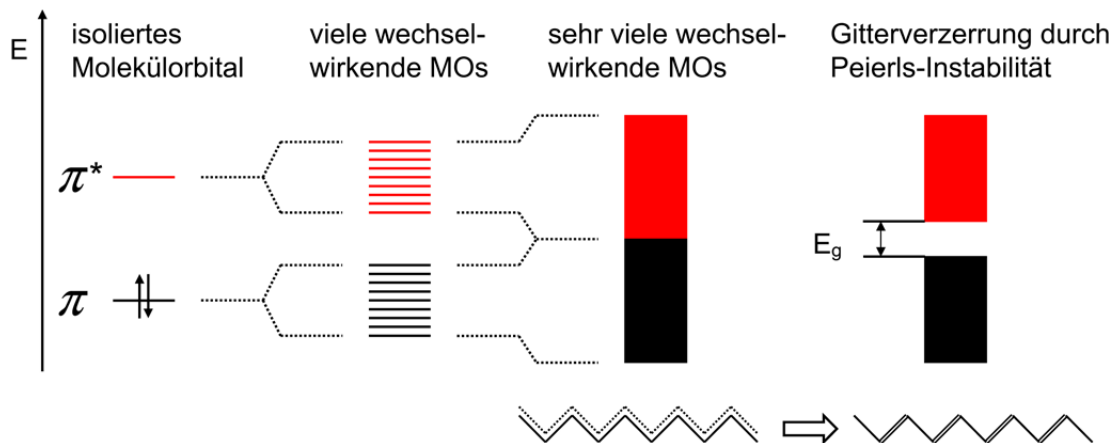


Abbildung 2.2: Die π - (HOMO-) und π^* - (LUMO-) Molekülorbitale spalten im Polyacetylen mit Zunahme der Kettenglieder immer weiter auf, bis schließlich zwei zusammenliegende Bänder vorliegen würden. Aufgrund der Peierls-Instabilität kommt es jedoch zu einer Alternierung von Einfach- und Doppelbindungen und der damit verbundenen Ausbildung einer Bandlücke.

2.2.1 Umwandlung von Wärmestrahlung in chemische Energie

Eine Solarzelle wandelt die Wärme der Sonne mit einer Temperatur von ca. $T_S = 5800$ K bei einer Umgebungstemperatur von ca. $T_0 = 300$ K in elektrische Energie um. Unter der Annahme, dass bei diesem Vorgang keine Entropie erzeugt wird, ist die maximale Effizienz wie bei jeder anderen Wärmekraftmaschine auch durch den Carnot-Wirkungsgrad begrenzt. Die verbleibende entropiefreie Energie entspricht damit dem $(1 - T_0/T_S)$ -fachen der absorbierten Energie [10].

Genau genommen beschreibt der Carnot-Prozess jedoch eine Gleichgewichtssituation und keinen Prozess. Da Energie vom Absorber entnommen werden soll, wird ein Zwischenabsorber eingeführt, der durch die Sonne auf die Temperatur T_A geheizt wird. Dabei treibt er eine Carnot-Maschine an mit dem idealen Wirkungsgrad von $\eta = 1 - T_0/T_A$. Für den Gesamtwirkungsgrad ergibt sich dann [11]:

$$\eta_{\text{gesamt}} = \left(\frac{\sigma T_S^4 - \sigma T_A^4}{\sigma T_S^4} \right) \left(1 - \frac{T_0}{T_A} \right) = \left(1 - \frac{T_A^4}{T_S^4} \right) \left(1 - \frac{T_0}{T_A} \right) \quad (2.1)$$

Dabei stellt $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ die Stefan-Boltzmann-Konstante dar. Der erste Term in Gleichung 2.1 beschreibt den entnommenen Anteil der eingestrahlten Wärmeleistung nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz, während der zweite Term den Carnot-Wirkungsgrad angibt, mit dem dieser Anteil im Prinzip in elektrische Energie umgewandelt werden kann [11].

In einer realen Halbleiter-Solarzelle kühlen sich die Anregungen sehr schnell auf T_0 ab. In diesem irreversiblen Prozess, auch als Thermalisierung bekannt, wird ein Teil der Energie der Anregungen direkt in Gitterschwingungen des Festkörpers, also in Wärme niederer Temperatur

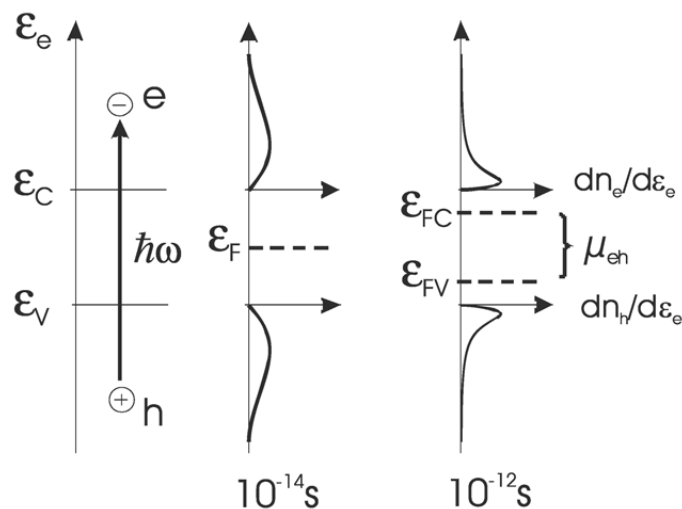


Abbildung 2.3: Konversion der Wärmestrahlung in chemische Energie. Nach der Photonenabsorption entsteht zunächst ein Elektron-Loch-Gas, das sich nach ungefähr einer Pikosekunde durch Wechselwirkung mit dem Gitter abgekühlt hat. Die Differenz der dabei entstehenden beiden Fermi-Energien E_{FC} und E_{FV} gibt die chemische Energie μ_{eh} an, die in den Elektron-Loch-Paaren steckt (Bild aus [10], mit freundlicher Genehmigung von Chimia).

umgewandelt. Abbildung 2.3 zeigt die Schritte der Konversion von der Wärmestrahlung hin zur chemischen Energie [10]. Durch Lichtabsorption werden Elektronen ins Leitungsband angeregt. Nach ungefähr einer Pikosekunde ist das dadurch erzeugte Elektron-Loch-Gas auf Umgebungstemperatur abgekühlt. In diesem Zustand ist die Elektronendichte größer als im Dunkeln, die Fermi-Energie sollte daher näher am Leitungsband liegen. Gleichzeitig ist aber auch die Löcherdichte erhöht, weshalb sich die Fermi-Energie in Richtung Valenzband verschieben müsste. Der Ausweg aus diesem Dilemma besteht in der Aufspaltung hin zu zwei Quasi-Fermi-Verteilungen. E_{FC} ist dabei die Fermi-Energie, die für die Elektronenbesetzung im Bereich des Leitungsbandes und der Donatoren gültig ist, während E_{FV} im Bereich des Valenzbandes und der Akzeptoren gilt und damit auch die Löcherdichte im Valenzband festlegt [1]. Die Differenz dieser beiden Quasi-Fermi-Energien gibt die chemische Energie μ_{eh} eines Elektron-Loch-Paares an.

2.2.2 Transformation der chemischen Energie in elektrische Energie

Um elektrische Energie gewinnen zu können, müssen freie Ladungsträger vorhanden sein. Liegen die Anregungen in Form von gebundenen Elektron-Loch-Paaren vor, wie es z.B. bei Polymersolarzellen der Fall ist, so müssen diese sog. Exzitonen zuerst einmal aufgetrennt werden (siehe Kapitel 2.3). Die freien Ladungsträger sollen sich dabei in entgegengesetzte Richtung bewegen. Um dies zu gewährleisten, müssen an den Absorber semipermeable Bereiche angren-

zen, die nur für eine Ladungsträgersorte durchlässig sind, also nur Elektronen leiten und Löcher blocken, bzw. an der anderen Seite des Absorbers genau umgekehrt. In Abbildung 2.4 ist eine mögliche Realisierung dieses Konzeptes dargestellt [10]. Die Stufen im Leitungs- und Valenz-

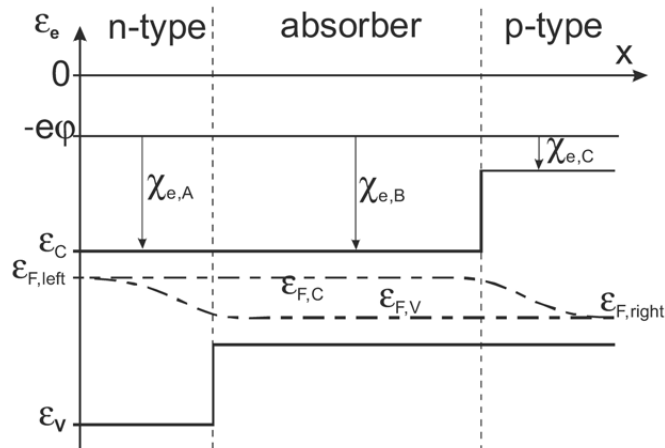


Abbildung 2.4: An den Absorber grenzen Bereiche mit unterschiedlicher Elektronenaffinität E_A (hier mit $\chi_{e,A}$, $\chi_{e,B}$ und $\chi_{e,C}$ bezeichnet), so dass Elektronen nur zur linken Seite abfließen können. Die Löcher können dagegen nur nach rechts den Absorber verlassen, da die unterschiedlich großen Bandlücken die Bewegung der Löcher zur linken Seite heraus blockieren (Bild aus [10], mit freundlicher Genehmigung von Chimia).

band sind eine Folge der unterschiedlichen Elektronenaffinitäten E_A und Bandlücken $E_C - E_V$ der jeweiligen Bereiche. Zur optimalen Ladungsträgerextraktion gehören außerdem geeignete elektrische Kontakte (siehe Kap. 2.4), von denen mindestens einer optisch transparent sein muss. Je nach Wahl und Solarzellentyp erfüllt der Kontakt selbst schon die Funktion einer semipermeablen Membran. Unter der Annahme, dass sich alle Elektronen zu einer Seite und alle Löcher zur anderen Seite bewegen und damit alle generierten Ladungsträger, die nicht rekombinieren, zur Stromdichte beitragen, ergibt sich für diese folgende Beziehung:

$$j_Q = e \int (dG_{eh} - dR_{eh}) dx \quad (2.2)$$

G_{eh} ist dabei die Generationsrate und R_{eh} die Rekombinationsrate der Elektron-Loch-Paare. Sind die Gradienten der Quasi-Fermi-Energien vernachlässigbar klein, so ergibt sich für die Spannung:

$$U = \frac{E_{FC} - E_{FV}}{e} \quad (2.3)$$

2.2.3 Dioden-Modell

Zur Beschreibung einer realen Solarzelle müssen jedoch auch noch andere Faktoren, die die Herstellung eines solchen Bauteils mit sich bringt, berücksichtigt werden. Eine einfache, aber doch schon gute Näherung ist das 1-Dioden-Modell (Abb. 2.5). Das Grundgerüst der Solarzelle besteht

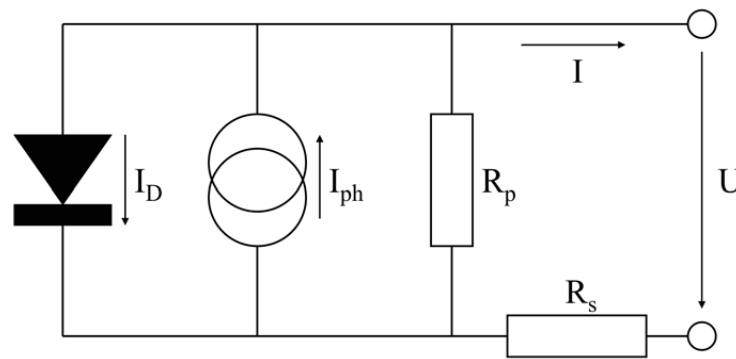


Abbildung 2.5: Ersatzschaltbild nach dem 1-Dioden-Modell. Neben einer Diode ist eine Stromquelle I_{ph} , sowie der Parallelwiderstand R_p und Serienwiderstand R_s enthalten.

hierbei aus einer Stromquelle und einer dazu parallel geschalteten Diode mit entgegengesetzter Durchlassrichtung. Der Parallelwiderstand R_p erfasst Kurzschlüsse und Materialfehler, die Verlustströme verursachen. Er sollte daher möglichst groß sein. Dagegen fasst der Serienwiderstand R_s alle Transportwiderstände der Solarzelle und der Anschlüsse wie z.B. den des Halbleiters, der Kontakte und der Zuleitungen zusammen. Um Verluste minimal zu halten, muss R_s folglich kleinstmöglich sein.

Die Kennliniengleichung des 1-Dioden-Modells lautet [12]:

$$I = I_0 \left\{ \exp \left(e \frac{U - IR_s}{Ak_B T} \right) - 1 \right\} + I_{sc} + \frac{U - IR_s}{R_p} \quad (2.4)$$

Für eine ideale Diode mit ausschließlich strahlender Rekombination gilt für den Diodenidealitätsfaktor $A = 1$. Im Falle von Rekombination in der Raumladungszone eines pn-Übergangs durch Störstellen in der Bandlücke wird der Idealitätsfaktor für einen reinen Rekombinationsstrom maximal $A = 2$. Theoretisch liegt der Idealitätsfaktor also zwischen 1 und 2. In der Realität können aufgrund der Vereinfachung des Modells jedoch auch Werte >2 beobachtet werden.

2.2.4 Strom-Spannungskennlinie einer Solarzelle

Die wahrscheinlich wichtigste Charakterisierung einer Solarzelle findet durch die Messung der Strom-Spannungskennlinie statt. Dabei ist das Verhalten der Zelle sowohl im Dunkeln als auch

unter Belichtung von Interesse. Im zweiten Fall verschiebt sich durch die Erzeugung eines entgegengerichteten Photostroms die Strom-Spannungskennlinie zu negativen Strömen. Die wichtigsten Kenngrößen sind die Leerlaufspannung U_{oc} , der Kurzschlussstrom I_{sc} , sowie der Punkt, an dem die maximale Leistung P_{mpp} (mpp, engl. maximum power point) der Solarzelle erzielt werden kann (Abb. 2.6), also an dem das Produkt aus Strom und Spannung größtmöglich ist. Je größer die Fläche dieses Rechtecks im vierten Quadranten bei gegebenen Werten von U_{oc}

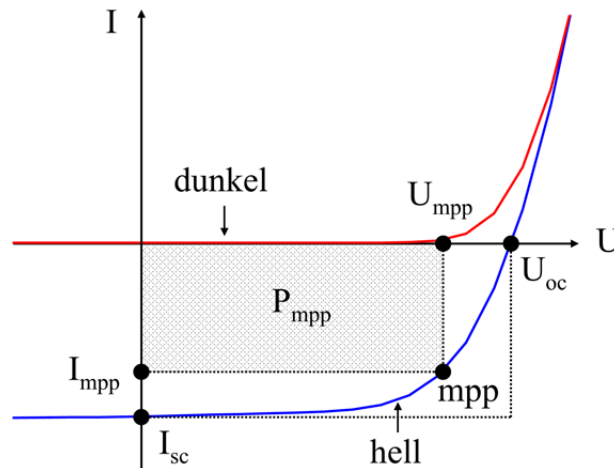


Abbildung 2.6: Strom-Spannungskennlinie einer Solarzelle mit den wichtigsten elektrischen Kenngrößen.

und I_{sc} sein kann, desto besser ist die Effizienz der Solarzelle. Diese Güte wird durch den Füllfaktor FF, der das Verhältnis von maximaler Leistung ($U_{mpp} \cdot I_{mpp}$) zur Größe ($U_{oc} \cdot I_{sc}$) angibt, beschrieben [13]:

$$FF = \frac{U_{mpp} \cdot I_{mpp}}{U_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (2.5)$$

Der Wirkungsgrad einer Solarzelle schließlich gibt das Verhältnis der elektrisch erzeugten Leistung zur eingestrahlten Lichtleistung an:

$$\eta = \frac{U_{mpp} \cdot I_{mpp}}{P_{Licht}} = \frac{FF \cdot U_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{Licht}} \quad (2.6)$$

2.3 Konzept der „Bulk Heterojunction“ (BHJ) Solarzelle

Die in der Photovoltaik verwendeten organischen Materialien weisen andere physikalische Beschaffenheiten als ihre anorganischen Gegenstücke auf. Die daraus resultierenden Unterschiede vor allem in den optischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften erfordern andere Zellkonzepte. Im Folgenden werden Aufbau und Prinzip der in dieser Arbeit untersuchten Polymer-solarzellen dargestellt.

2.3.1 Aufbau einer Polymersolarzelle

Abbildung 2.7 zeigt den schematischen Aufbau einer Standard-Polymersolarzelle. Die Herstellung erfolgt im Superstratprinzip. Details zur Fertigung der einzelnen Schichten sind in den Kapiteln 3-6 beschrieben. In Kürze: Auf Glas oder Folie wird eine transparente, elektrisch leitende

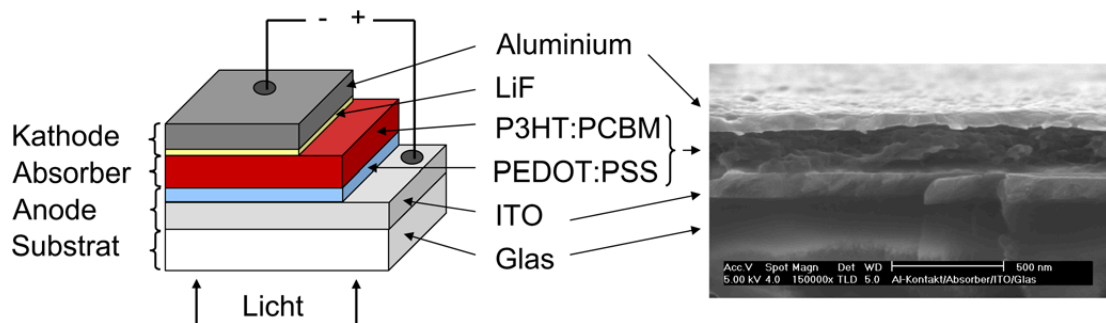


Abbildung 2.7: Aufbau einer Polymersolarzelle. Links: Schematische Darstellung der einzelnen Schichten. Rechts: REM-Aufnahme einer Bruchkante.

Schicht, gewöhnlich aus Indium-Zinn-Oxid (ITO), aufgesputtert (zu den Prinzipien des Sputterns siehe Kapitel 3.1.2). Darauf befindet sich ein Puffer aus Poly(3,4-ethyldioxythiophen) dotiert mit Polystyrolsulfonsäure (PEDOT:PSS), welcher zusammen mit dem ITO die Anode bildet. Das PEDOT:PSS glättet die ITO-Oberfläche [14] und verringert somit eventuelle Kurzschlüsse [15]. Darüber hinaus vermindert es die Barriere für die Extraktion der Löcher. Der Absorber besteht aus einem Polymer-Fulleren-Gemisch. Die Absorption des Lichtes wird hauptsächlich durch das Polymer bewerkstelligt, welches als Donator fungiert. Als Elektronen-Akzeptor wird ein lösliches Fulleren [16] beigemischt. In dieser Arbeit wurde ausschließlich Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) [17] und [6,6]-Phenyl-C61-Buttersäuremethylester (PCBM) verwendet. Die metallische Kathode, meist aus Aluminium, bildet den Abschluss. Diese wird momentan noch in einem Vakuumprozess thermisch aufgedampft oder aufgesputtert (siehe Kap. 3.1.2 und 5). Zur Verbesserung der Ladungsträgerextraktion wird eine dünne Zwischenschicht aus LiF eingebracht. In Kapitel 6 werden Alternativen vorgestellt und die dahintersteckenden Mechanismen diskutiert. In Abbildung 2.7 ist rechts die Bruchkante einer solchen Standard-Polymersolarzelle in einer Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme zu sehen. Während der obige Al-Kontakt und die ITO-Schicht auf dem Glas jeweils deutlich erkennbar sind, kann die vorwiegend aus Kohlenstoff bestehende Puffer- und Absorberschicht nur sehr schwer unterschieden werden.

2.3.2 Prinzip des Bulk Heterojunction

Die erste organische Solarzelle wurde im Jahre 1959 mittels eines Anthrazen-Einkristalls realisiert [18], jedoch mit nur äußerst geringen Wirkungsgraden. Viele Jahre hinweg blieben die Wir-

kungsgrade im Promille-Bereich. Hauptgrund hierfür ist, dass bei organischen Materialien die durch Lichtabsorption entstehenden Anregungen in den meisten Fällen als gebundene Elektron-Loch-Paare (sog. Exzitonen) vorliegen. Aufgrund der relativ kleinen dielektrischen Konstanten ϵ_r in organischen Materialien von 3-4 ist die Coulomb-Energie

$$E_{\text{coul}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_1q_2}{r} \quad (2.7)$$

eines Elektron-Loch-Paares relativ groß. Die thermische Energie reicht deshalb nicht aus, um diese Exzitonen mit Bindungsenergien zwischen 0,3-0,4 eV [19] in freie Ladungsträger aufzutrennen. Darüber hinaus ist die Diffusionslänge der Exzitonen sehr klein (ca. 10 nm), so dass nur wenige eine Kathode erreichen, an der sie dissoziieren könnten, und folglich rekombinieren die meisten Exzitonen. Der erste richtige Durchbruch gelang Tang 1985, indem er einen Elektron-Donator und einen Elektron-Akzeptor in einem Heteroübergang zusammenführte [20]. Dadurch wurde neben einer Leerlaufspannung von 450 mV auch ein beachtlicher Füllfaktor von 65% erzielt. Der relativ schwache Kurzschlussstrom begrenzte aber den Wirkungsgrad auf ca. 1%. An diesem Heteroübergang werden die erzeugten Exzitonen (Abb. 2.8 (a) (1)) aufgrund der unterschiedlichen Elektronenaffinitäten der beiden Materialien aufgespalten (2). Die Elek-

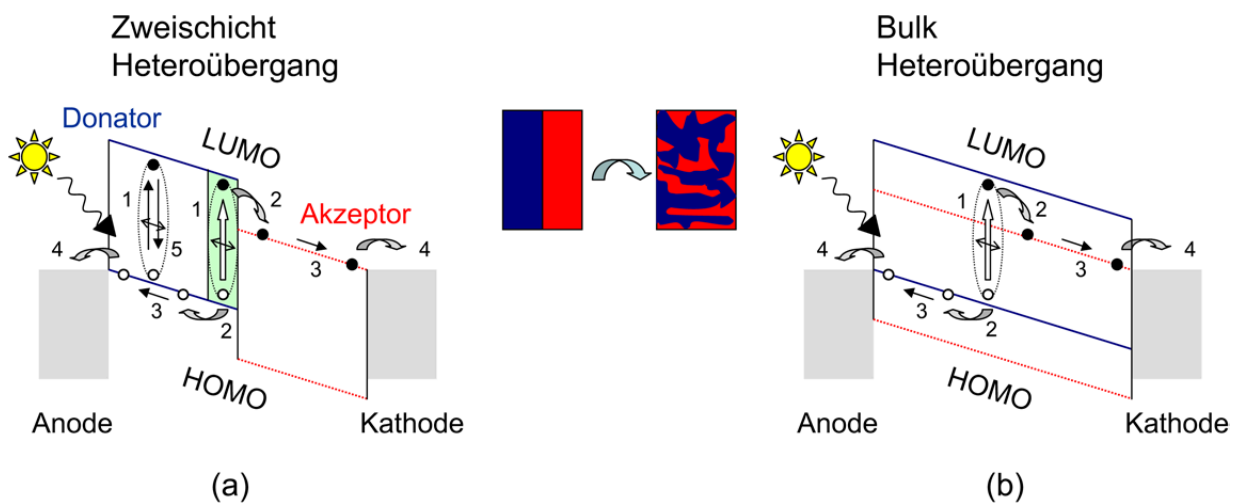


Abbildung 2.8: (a) Zweischicht Heteroübergang und (b) Bulk Heteroübergang unter Kurzschlussbedingung (Erläuterungen siehe Text, Bild nach [21]).

tronen bewegen sich dann über den Akzeptor (3) zur Kathode mit der kleineren Austrittsarbeit (4), während die Löcher sich durch den Donator (3) zur Kathode mit der größeren Austrittsarbeit hinbewegen (4). Allerdings tragen bei diesem Konzept nur die Exzitonen, die in unmittelbarer Nähe des Heteroübergangs entstehen, zum Strom bei. Alle anderen rekombinieren wegen der bereits erwähnten kleinen Diffusionslänge vor Erreichen des Heteroübergangs (5).

Die entscheidende Entdeckung, die zur Überwindung dieses Problems führte, machten Morita

et al. 1992 [22]. Sie beobachteten, dass bei einem leitfähigen Polymer durch Beimischen von C_{60} -Buckminster-Fullerenen die Lumineszenz verschwindet. Der Grund hierfür ist, dass dabei ein im Polymer erzeugtes Exziton innerhalb weniger als einer Pikosekunde ein Elektron an das C_{60} -Molekül abgibt. Das Fulleren fungiert also als Elektronen-Akzeptor und das Polymer als Elektronen-Donator. Durch geeignetes Mischen von Donator und Akzeptor entsteht ein Netzwerk der beiden Phasen. Dadurch hat annähernd jedes Exziton die Möglichkeit, einen Donator-Akzeptor-Heteroübergang zu erreichen und zu dissoziieren (Abb. 2.8 (b)). Die dabei entstehenden Elektronen und Löcher können über die jeweilige Phase des Gemisches die entsprechende Elektrode erreichen. Für Heteroübergänge dieser Art hat sich der Begriff Bulk Heterojunction (BHJ) eingebürgert. Es ist leicht nachzuvollziehen, dass bei einer Solarzelle auf der Basis des BHJ-Prinzips die Leistung der Zelle in entscheidender Weise von der Morphologie des Gemisches abhängt. Sind die Domänen der einzelnen Phasen zu groß, dann kann nicht jedes Exziton einen Heteroübergang erreichen. Und wenn das Netzwerk nicht ausreichend ausgebildet ist, dann ist es für die Ladungsträger nicht möglich, eine Elektrode zu erreichen. Bei optimierten Absorber-Gemischen ist bei BHJ Solarzellen eine Umwandlung von absorbierten Photonen zu freien Elektronen mit einer Effizienz nahe 100% möglich [23]. Ergebnisse zur Optimierung der Morphologie werden in Kapitel 4.2 vorgestellt.

Die Lage der Energieniveaus bezüglich des Vakuumniveaus einer BHJ Polymersolarzelle ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Die Energieniveaus können je nach Materialwahl und Behandlung der

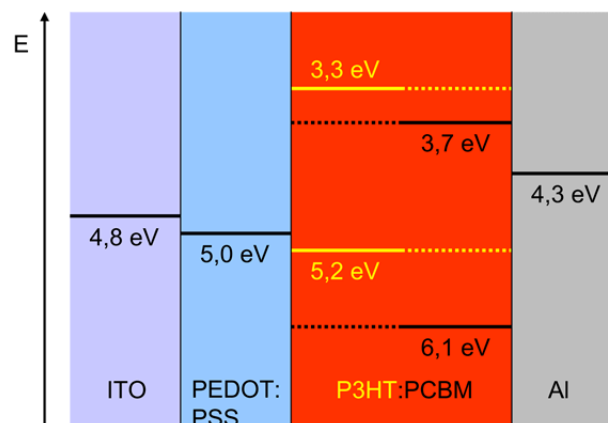


Abbildung 2.9: Energieniveaus der einzelnen Schichten einer Polymersolarzelle ohne Zwischenschicht bezüglich des Vakuumniveaus (nach [24]).

einzelnen Schichten leicht von den angegebenen Werten abweichen.

Für die Realisierung eines Donator-Akzeptor-Übergangs in einem BHJ gibt es drei verschiedene Ansätze. Am weitesten verbreitet ist das oben bereits vorgestellte Gemisch eines Polymers mit einem Fulleren als Akzeptor. Für aus der Lösung abgeschiedene Absorberschichten hat sich hier das [60]PCBM, ein lösliches Derivat des C_{60} -Buckminster-Fullerens, als Standardmaterial

etabliert. Die zweite Möglichkeit besteht darin, zwei Polymere mit unterschiedlicher Elektronenaffinität zu mischen. Seit den ersten Veröffentlichungen im Jahre 1995 ([25, 26]) konnten zwar neue und bessere Materialsysteme gefunden werden [27, 28], trotzdem sind die Wirkungsgrade solcher Solarzellen noch deutlich schlechter als ihre Pendanten mit Fulleren-Akzeptoren. Die potentiellen Vorteile eines Polymergemisches mit zwei in unterschiedlichen Bereichen absorbierenden, maßgeschneiderten Materialien konnten noch nicht vollständig genutzt werden. Beim dritten Ansatz, den sogenannten Hybridzellen, wird ein Polymer mit anorganischen Nanopartikeln z.B. aus CdSe [29], TiO₂ [30] oder ZnO [31] gemischt. Durch Variation der Größe der Partikel ist die Bandlücke der anorganischen Akzeptoren einstellbar. Trotzdem konnte bisher die Effizienz derartiger Zellen nicht an die von BHJs mit Fullerenen heranreichen. Im Laufe dieser Arbeit wurden ausschließlich Polymer:Fulleren BHJ Solarzellen aus P3HT:PCBM untersucht.

2.4 Leerlaufspannung in BHJ Solarzellen

Der Ursprung der Leerlaufspannung in BHJ Solarzellen wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Im folgenden Kapitel werden die wichtigsten Modelle vorgestellt.

2.4.1 Das Metall-Isolator-Metall-Bild

Zur Beschreibung der Funktion organischer BHJ Solarzellen wurde häufig das klassische Metall-Isolator-Metall-Bild (MIM-Bild) verwendet, wie es z.B. von Sze erklärt wird [32]. Hierbei wird ein nicht dotierter Halbleiter zwischen zwei Metallelektroden mit unterschiedlicher Austrittsarbeit gepackt. Die Asymmetrie dieser Austrittsarbeiten bewirkt, dass für kleine Spannungen in Vorwärtsrichtung der Strom um einige Größenordnungen höher ist als in Rückwärtsrichtung. Durch das gleichrichtende Verhalten des Bauteils liegt somit eine Diode vor. Derartige MIM-Dioden mit organischen Halbleitern und die Auswirkungen verschiedener Metalle mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten in solchen Bauteilen wurden von Parker beschrieben [33]. Abbildung 2.10 zeigt die Banddiagramme für unterschiedliche Szenarien einer MIM-Diode (nach Ref. [34]). Die Metalle werden hierbei durch ihre Austrittsarbeiten repräsentiert, während für den organischen Halbleiter das HOMO- und das LUMO-Energieniveau relevant sind.

Verbindet man die beiden Kontakte über einen externen metallischen Leiter, so gehen Elektronen vom Metall mit der kleineren Austrittsarbeit an das Metall mit der größeren Austrittsarbeit über, bis die Differenz der Austrittsarbeiten durch die interne Kontaktspannung ausgeglichen wird (Abbildung 2.10 (a)). Da unter diesen Kurzschlussbedingungen keine externe Spannung anliegt, fließt im Dunkeln auch kein Strom. Unter Belichtung arbeitet das Bauteil als Solarzelle. Die getrennten Ladungsträger bewegen sich zum jeweiligen Kontakt, die Elektronen zum Metall mit kleinerer Austrittsarbeit und die Löcher in die entgegengesetzte Richtung. In (b) ist der Fall für einen verschwindenden Potentialunterschied („offene Klemmen“ oder „flat band condition“) dargestellt. Die angelegte Spannung ist folglich gerade die Leerlaufspannung U_{oc} , die sich aus der Differenz der beiden Metallelektroden ergibt. Da kein Potential über dem Halbleiter

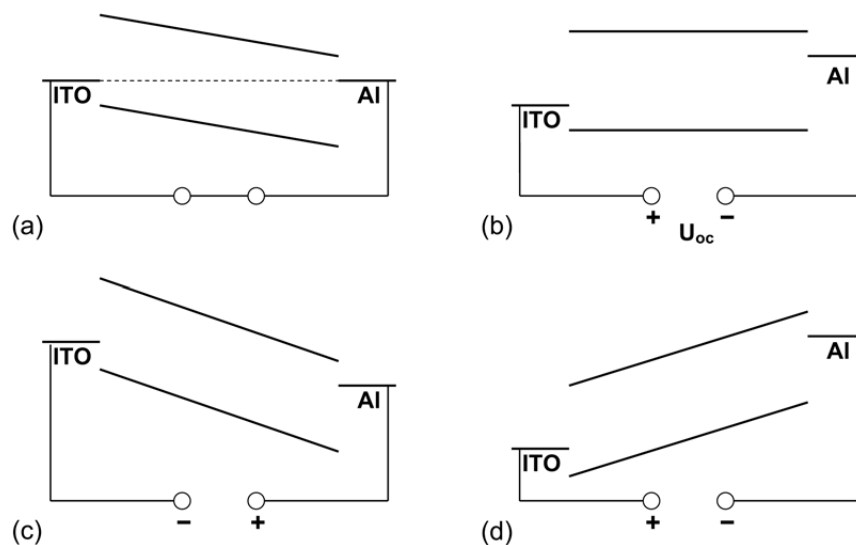


Abbildung 2.10: Metall-Isolator-Metall-Bild. Banddiagramm für: (a) Kurzschluss: unter Belichtung bewegen sich Ladungen zu den entsprechenden Kontakten, (b) offene Klemmen (flat band): kein Stromfluss, (c) in Sperrrichtung: photogenerated Ladungen werden stark angetrieben (Photodetektor), (d) in Vorwärtsspannung: Injektion (OLED) (nach [34]).

abfällt, ist der Strom gleich null. In (c) ist die Situation für Polung in Sperrrichtung gezeigt, im Dunkeln fließt hier nur ein sehr kleiner Strom. Unter Belichtung werden die erzeugten Ladungsträger durch das starke Feld zum jeweiligen Kontakt hin beschleunigt und die Diode arbeitet als Photodetektor. Bei (d) wird das Bauteil mit einer Vorwärtsspannung größer als U_{oc} betrieben. Es werden somit Ladungsträger injiziert und im Falle effizienter strahlender Rekombination arbeitet das Bauteil als organische Leuchtdiode (OLED).

Erweiterung des MIM-Bildes

In Kapitel 2.3.2 wurde beschrieben, wie es beim Übergang des Elektrons vom Polymer (Donator) zum Fulleren (Akzeptor) zur Auftrennung des durch Lichtabsorption entstandenen Exzitons kommt. Da sich nach der Aufspaltung das freie Elektron damit auf dem LUMO des Akzeptors und das zurückbleibende Loch auf dem HOMO des Donators befindet, sollte die maximale Leerlaufspannung $U_{oc(max)}$ (Abb. 2.11) durch die Differenz dieser beiden Energieniveaus bestimmt sein [35]. Brabec et al. entdeckten entsprechend bei ihrer Studie mit verschiedenen Akzeptoren, dass das Redoxpotential¹ einen erheblichen Einfluss auf die Leerlaufspannung hat. Bei jeweils gleichen Kontakten zeigt U_{oc} ein stark lineares Verhalten mit dem Akzeptor-Redoxpotential [37].

¹Je negativer das Redoxpotential, desto leichter ist die Elektronenabgabe bzgl. eines Referenzmaterials. Aus einem negativeren Wert eines Akzeptors kann daher auf ein höheres LUMO-Niveau geschlossen werden [36].

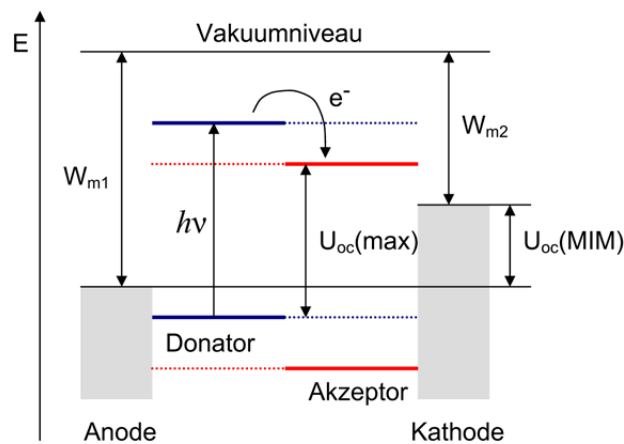


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der maximal möglichen Leerlaufspannung $U_{oc}(\max)$ in Polymersolarzellen und der Leerlaufspannung $U_{oc}(\text{MIM})$ nach dem Metall-Isolator-Metall (MIM) Bild.

Dabei überschreitet U_{oc} z.T. deutlich die nach dem MIM-Bild erwartete Differenz $W_{m1} - W_{m2}$ der Austrittsarbeiten der beiden Elektroden. Daraus wurde geschlossen, dass die Austrittsarbeit der negativen Metallelektrode durch Grenzflächenzustände mit dem Fulleren festgelegt ist [38]. Man spricht in diesem Zusammenhang von Fermi-Level-Pinning. Eine Studie von zehn verschiedenen Fulleren-Derivaten von Kooistra et al. weist in dieselbe Richtung, was den Einfluss des Akzeptor-Redoxpotentials anbelangt [36]. Eine Erhöhung des LUMO-Niveaus des Akzeptors bewirkt einen kleinen, aber signifikanten Anstieg von U_{oc} in BHJ Polymersolarzellen. Frohne et al. zeigten durch Variation des elektrochemischen Potentials der PEDOT-Schicht, dass das Pinning an der Kathode genau am LUMO des PCBM's stattfindet [39]. Die PEDOT-Schichten realisierten sie durch potentiostatische Elektropolymerisation des Monomers EDOT. Das Dotierungsniveau wurde anschließend in einer monomerfreien Lösung elektrochemisch eingestellt. Der Einfluss dieses elektrochemischen Potentials der PEDOT-Schicht auf U_{oc} zeigt außerdem, dass das PEDOT und nicht die ITO-Schicht die eigentliche Kathode darstellt.

In ähnlicher Weise wie durch das Redoxpotentials des Akzeptors wird die Leerlaufspannung auch durch das Oxidationspotentials des Donators (Polymers) beeinflusst. Gadisa et al. fanden eine Zunahme von U_{oc} mit steigendem Oxidationspotential [40]. Allerdings wird hier wie auch bei [38] verneint, dass sich U_{oc} einfach aus der Differenz von HOMO des Donators und LUMO des Akzeptors ergibt. Mihailetchi et al. untersuchten verschiedene negative Elektroden. Dabei konnten sie Unterschiede von mehr als 0,5 V feststellen [41]. Für nichtohmsche Kontakte sind die experimentellen Werte für U_{oc} in Einklang mit der Differenz der Austrittsarbeiten, wie es nach dem MIM-Bild zu erwarten ist. Im Falle ohmscher Kontakte passt sich jedoch die negative Elektrode dem LUMO des Akzeptors und die positive Elektrode dem HOMO des Donators an (Fermi-Level-Pinning). Dadurch kommt es jedoch jeweils zu einer Bandverbiegung ΔU_b an den

ohmschen Kontakten, welche die Leerlaufspannung um $U_b = 2 \cdot \Delta U_b$ (ΔU_b typischerweise 0,2 V für jeden Kontakt) absenkt [41]. Daraus ergibt sich folgende Relation [21]:

$$e(U_{oc} + U_b) = E_{\text{HOMO}}^{\text{Donator}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{PCBM}} \quad (2.8)$$

Desweiteren zeigten Liu et al., dass auch die Morphologie der Absorberschicht U_{oc} beeinflusst. Zellen, die mit nichtaromatischen Lösungsmitteln hergestellt wurden, zeigen einen niedrigeren Kurzschlussstrom, aber dafür eine höhere Leerlaufspannung als Zellen, bei denen aromatische Lösungsmittel verwendet wurden [42].

2.4.2 Neue Modelle zur Leerlaufspannung

Scharber et al. betrachteten insgesamt 26 verschiedene Polymer:PCBM BHJ Solarzellenmaterialkombinationen. Sie untersuchten U_{oc} in Abhängigkeit von der Position des HOMOs des Polymers [43]. Dabei zeigte sich, dass die Steigung der angenäherten Geraden gleich 1 ist. Für die Leerlaufspannung einer solchen Solarzelle leiteten sie daraus folgenden Zusammenhang ab:

$$U_{oc} = \frac{1}{e} (| E_{\text{HOMO}}^{\text{Donator}} | - | E_{\text{LUMO}}^{\text{PCBM}} |) - 0,3 \text{ V} \quad (2.9)$$

Damit beschreibt Gleichung 2.9 denselben Sachverhalt, den Mihailitchi bereits mit Gleichung 2.8 dargestellt hat. Aus der Tatsache, dass selbst Polymere mit einem sehr tief liegendem HOMO im Falle einer PEDOT:PSS-Anode verwendet werden können, wurde geschlossen, dass die höchstmögliche Effizienz von BHJ Polymersolarzellen aus der Bandlücke und dem LUMO des Donators abgeschätzt werden kann. Scharber et al. konnten bei ihren 26 verschiedenen BHJ Solarzellen keinen Einfluss der Kontakte auf U_{oc} erkennen. Abhilfe bietet ein erweitertes pn-Übergang-Modell mit einem feldabhängigen Photostrom [44]. In dieser Arbeit zeigten Koster et al., dass eine BHJ Solarzelle aufgrund der starken Spannungsabhängigkeit des Stromes nicht als idealer pn-Übergang beschrieben werden kann. Auf der Vorstellung basierend, dass die Quasi-Fermi-Niveaus durch die Zelle konstant sind, wurde für U_{oc} folgende Gleichung abgeleitet [44]:

$$U_{oc} = \frac{E_{\text{gap}}}{e} - \frac{k_B T}{e} \ln \left(\frac{(1 - P) \gamma N_c^2}{P G} \right) \quad (2.10)$$

Dabei ist $E_{\text{gap}} = | E_{\text{HOMO}}^{\text{Donator}} | - | E_{\text{LUMO}}^{\text{PCBM}} |$, P ist die Dissoziationswahrscheinlichkeit eines Exzitons, G ist die Generationsrate eines Exzitons, γ ist die Langevin Rekombinationskonstante und N_c ist die effektive Zustandsdichte. Auch bei Waldauf et al. ist der pn-Übergang Ausgangspunkt der Überlegungen. In ihrem erweiterten pn-Übergangs-Modell findet die Ladungstrennung der Exzitonen an wohldefinierten Grenzflächen zwischen Donator und Akzeptor und der Ladungstransport dann über Kanäle der reinen Phasen statt. Vorhersagen des Modells konnten für verschiedene Materialkombinationen experimentell verifiziert werden. Offensichtlich können BHJ

Solarzellen damit besser beschrieben werden als es das MIM-Bild vermag [45].

Die bisherigen experimentellen Ergebnisse und in der Literatur beschriebenen (vermeintlichen) Erkenntnisse führten Blom et al. im Jahre 2007 zu folgenden Schlussfolgerungen [46]:

1. Das MIM-Bild kann nur gültig sein, wenn die Fermi-Energien der Kontakte sich innerhalb der Bandlücke des Isolators und weit genug entfernt von den HOMO- und LUMO-Niveaus befinden.
2. Im Falle ohmscher Kontakte, d.h. die negative Elektrode passt zusammen mit dem LUMO des Akzeptors und die positive mit dem HOMO des Donators, fließen Ladungen in den Halbleiter, um sich mit dem jeweiligen Fermi-Niveau anzugleichen. Die Austrittsarbeit der Elektrode wird nahe des LUMO- bzw. HOMO-Niveaus gepinnt. Dadurch wird U_{oc} im Wesentlichen durch das LUMO des Akzeptors und das HOMO des Donators bestimmt.

Die Kopplung von U_{oc} mit dem Redoxpotential des PCBM's [38] ist damit kein Beweis gegen das MIM-Bild, sondern stimmt voll überein mit einem MIM-Bauteil mit zwei ohmschen Kontakten. Mihailetschi betrachtete den Photostrom in Abhängigkeit von der effektiven Spannung $U_{oc} - U$ für vier verschiedene Kathoden (LiF/Al, Ag, Au, Pd) für MDMO-PPV:PCBM BJJ Solarzellen [21] (MDMO-PPV steht für [3,7]-Dimethyl-Octoxy-Methoxy-Poly-p-Phenyl-Vinyl). Die experimentellen Werte zeigen für alle vier Kathoden praktisch denselben Verlauf und passen sehr gut mit den theoretisch berechneten Werten des Modells von Koster et al. [47] zusammen. Es besteht also ein universeller Verlauf von $j_{ph}/(U_{oc} - U)$ für einen bestimmten organischen Absorber unabhängig von der Kathode. Mit diesem Modell ist es für Mihailetschi möglich, wenn U_{oc} für eine bestimmte Kathode bekannt ist, auch j_{sc} , FF, und P_{mpp} einer BJJ Polymersolarzelle vorauszusagen. Dies bedeutet gleichzeitig, dass die Kathode keinen Einfluss auf die Eigenschaften der organischen Absorberschicht hat.

Die kontroverse Diskussion um die Entstehung der Leerlaufspannung und die Schlussfolgerungen von Blom et al. [46] hierzu legen nahe, dass neben den Energieniveaus der metallischen und halbleitenden organischen Schichten auch die Grenzflächen dieser Schichten eine wichtige Rolle spielen.

2.5 Ladungstransport

In Kapitel 2.4 wurde der starke Einfluss der Kathoden auf die Leerlaufspannung dargestellt. Wie bereits angedeutet, ist es jedoch nicht ausreichend, nur auf die Austrittsarbeiten und Energieniveaus der Materialien zu schauen, um die physikalischen Vorgänge innerhalb der Solarzellen, was den Ladungstransport betrifft, zu erklären. Im folgenden Abschnitt (2.5.1) wird deshalb das Augenmerk zunächst auf die Eigenschaften und bisherigen Erkenntnisse von Metall/Organik-Grenzflächen gelegt. Anschließend werden die verschiedenen Modelle zur Ladungsträger-Injektion über solche Grenzflächen hinweg diskutiert (2.5.2). Der dritte Teil des Kapitels beschäftigt sich schließlich mit Zwischenschichten an dieser Grenzfläche und deren massiven Auswirkungen auf die Zellphysik (2.5.3).

2.5.1 Metall/Organik-Grenzflächen

Für die Leistung sämtlicher auf Organik basierender Bauteile wie Organische Leuchtdioden (OLEDs), Organische Feldeffekttransistoren (OFETs) und Organische Solarzellen (OSCs) ist die Metall/Organik-Grenzfläche maßgeblich entscheidend. Zur Klärung der Vorgänge an einer solchen Grenzfläche wurden verschiedene Analysemethoden, allen voran diverse Spektroskopiemethoden wie Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS), Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) angewandt [48, 49]. Eine erste richtungsweisende Zusammenfassung der bis dahin bekannten Ergebnisse wurde 1999 von Ishii et al. veröffentlicht [48]. Aufgrund der Komplexität des Themas wurde allerdings bei Ishii und den folgenden Veröffentlichungen anderer Autoren der Schwerpunkt meist auf Modellsysteme aus organischen Molekülen, die auf Metallschichten aufgebracht wurden, gelegt. Metall-auf-Organik-Systeme, wie sie häufig in realen Bauteilen auftreten, sind jedoch deutlich komplizierter als umgekehrt [48]. Die weitgehende Beschränkung auf organische Moleküle anstelle von Polymeren liegt darin begründet, dass die Moleküle im Vakuum verdampft werden können und damit „sauberere“ Grenzflächen ermöglicht werden.

Ishii et al. deuteten vor allem auf die Ungültigkeit der Vorstellung hin, dass nach dem Zusammenfügen von Metall und Organik ein gemeinsames Vakuumniveau vorliegt. Diese Annahme war bei der Abschätzung der elektronischen Struktur von Grenzflächen bei organischen Bauteilen zuvor weit verbreitet. Die Theorie der von ihnen propagierten Vakuumdiskontinuität ist heute allgemein akzeptiert (siehe Abb. 2.12). Dem an der Metall/Organik-Grenzfläche entstandenen

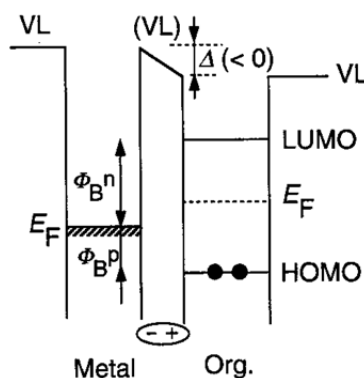


Abbildung 2.12: Beim Kontakt von Metall und Organik bildet sich eine Dipolschicht. Diese bewirkt eine Verschiebung des Vakuumniveaus der organischen Schicht (Bild aus [48], mit freundlicher Genehmigung von Wiley-VCH).

Dipol, der die Verschiebung des Vakuumniveaus der Organik um Δ bewirkt, werden verschiedene Ursachen zugeschrieben: Ladungstransfer über die Grenzfläche hinweg, eine Umverteilung der Elektronenwolke bzw. Unterdrückung des Herausdrängens der Elektronen („spill-out“) an der Metalloberfläche durch adsorbierte Moleküle, Bildkräfte (engl. image forces), welche die

Energie-Unordnung in Nähe der Grenzfläche mit einer Metallelektrode vermindern [50]), permanenter Dipol im organischen Molekül, chemische Reaktionen an der Grenzfläche oder eine sonstige Neuordnung elektronischer Ladung [48, 51, 52].

Ein Ladungstransfer kann bei nichtreaktiven Metall/Organik-Grenzflächen z.B. in induzierte Zustände in der Energielücke der organischen Schicht erfolgen [53]. Die Existenz solcher Zustände, die für anorganische Halbleiter/Metall-Grenzflächen als MIGS (engl. metal-induced gap states) etabliert sind, wird jedenfalls experimentell und durch theoretische Berechnungen auch für organische Halbleiter stark untermauert [54]. Die Zustände entstehen durch den quantenmechanischen Tunneleffekt der Metallelektroden des „Bulks“² in den Energiebereich zwischen dem höchsten besetzten elektronischen Niveau des Halbleiters und dem Fermi-Niveau, unabhängig ob organische oder anorganische Halbleiter betrachtet werden [55].

Um die Vakuumdiskontinuität zu verstehen, muss zunächst die Bedeutung des Vakuumniveaus an sich klar definiert sein: $V_L(\infty)$ bedeutet hier, dass das Elektron unendlich weit vom Ausgangsmaterial entfernt ist. Bei realen Messungen ist das Elektron zwar außerhalb des Festkörpers, wird aber immer noch von diesem beeinflusst. Dieses Niveau wird daher $V_L(s)$ (vacuum level at surface) genannt. $V_L(s)$ kann aber somit nicht als invariantes (unveränderliches) Referenz-Niveau dienen. Desweiteren muss beachtet werden, dass bereits eine Dipolschicht bei einem sauberen Metall vorliegt, weil sich die negativen Elektronen außerhalb der letzten Ebene der positiven Atomkerne befinden („surface states“). Das ist auch die Ursache dafür, dass Kristalle je nach Orientierung der Oberfläche verschiedene Austrittsarbeiten besitzen. Deshalb könnte schon die bloße Anwesenheit der organischen Schicht den Dipol beeinflussen.

Das Thema der elektronischen Struktur an Grenzflächen kann grob in zwei Aspekte eingeteilt werden: 1. Energieniveau-Anpassung an der Grenzfläche und 2. Bandverbiegung im Volumen. Es gibt also zwei extreme Fälle: 1. Es entsteht innerhalb der ersten Molekülschicht ein Dipol an der Grenzfläche, oder 2. die Vakuumniveaus passen sich an der Grenzfläche an, es entsteht eine Verarmungszone, welche eine Bandverbiegung nach sich zieht. Für dicke organische Schichten und den wahrscheinlichen Fall, dass die Fermi-Energien von Metall und Organik sich unterscheiden, kommt es zu einer Ladungsumverteilung um die Grenzschicht. Im Falle von Abbildung 2.13 mit einer größeren Austrittsarbeit des Metalls gegenüber der Organik fließen Elektronen hin zum Metall. Dadurch entsteht wiederum ein Potential, welches diesem Fluss entgegenwirkt. Dieses Potential ist im Banddiagramm als Bandverbiegung sichtbar. Dies ist jedoch nur möglich, wenn genügend bewegliche Ladungsträger vorhanden sind, also in einer hinreichend dicken oder gut halbleitenden organischen Schicht. Ist das nicht der Fall, dann liegen näherungsweise Flachbandbedingungen vor.

Die Herstellung von realen Bauteilen, bei denen Metall/Organik-Grenzflächen entstehen, ist in vielerlei Hinsicht nicht optimal. Wichtige Faktoren für Grenzflächen, an denen organische Schichten beteiligt sind und hierbei berücksichtigt werden müssen, sind: 1) mögliche chemische Reaktionen und Diffusion an der Grenzfläche und 2) die Atmosphäre, in welcher die Experi-

²Eigenschaften, die den „Bulk“ beschreiben, beziehen sich auf die Hauptmasse des Volumenanteils in Abgrenzung zu Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften.

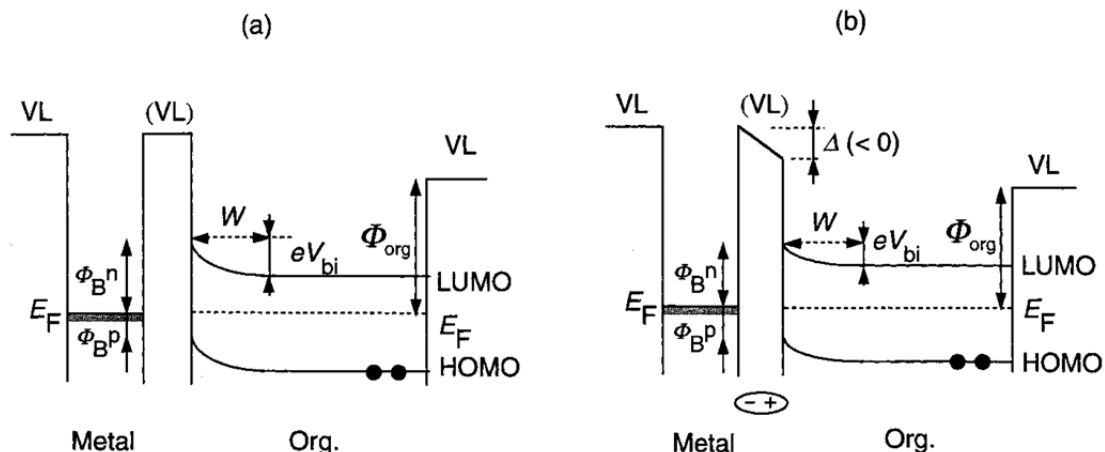


Abbildung 2.13: Ist die organische Schicht dick genug, so entsteht beim Kontakt von Metall und Organik eine Bandverbiegung durch die Ladungsumverteilung. (a) Vakuumniveau verschiebt sich nicht, (b) Verschiebung des Vakuumniveaus (Bild aus [48], mit freundlicher Genehmigung von Wiley-VCH).

mente durchgeführt werden. Wird das Metall auf die Organik aufgedampft, so führen die verdampfenden, heißen und reaktionsfreudigen Metallatome oft zu chemischen Reaktionen an der Grenzfläche, auch Diffusion ist möglich. Daher sollte ein solches System nicht nur als einfacher Kontakt zwischen Metall und Organik betrachtet werden, sondern es sollte eine dritte Schicht, die durch Reaktionen oder Diffusion zu Stande kommt, in der Beschreibung mit berücksichtigt werden. Umgekehrt ist dies bei Verdampfen von Organik auf Metall oft nicht der Fall, Reaktionen und Diffusion an der Grenzfläche sind vergleichsweise gering. Das muss bei grundlegenden Analysen beachtet werden [48]. Desweiteren ist die Metallelektrode polykristallin und rau und stellt für eine organische Schicht, sofern diese auf das Metall abgeschieden wird, eine völlig andere Unterlage dar als ein glattes, monokristallines Substrat. Außerdem kann der Halbleiter auch mit oder ohne Absicht dotiert sein. Dies alles beeinflusst die Injektion von Ladungsträgern [51]. Genauso wichtig ist die Atmosphäre bei Herstellung der Proben. So bildet z.B. Aluminium auf Poly(p-Phenylen-Vinyl) (PPV), welches zuvor reinem Sauerstoff ausgesetzt war, Al-O-C-Verbindungen [56]. Auch Seki et al. fanden für Zinktetraphenylporphyrin (ZnTPP) und verschiedene Metalle, dass die Organik/Metall-Grenzfläche durch das Aussetzen an Sauerstoff stark beeinflusst wird [57]. Signifikante Effekte der Atmosphäre auf verschiedene elektrische Eigenschaften sind bekannt.

Die Untersuchung wird erschwert dadurch, dass auch die Natur der geladenen Anregungszustände Gegenstand der Forschung ist. So können sich spezielle Formen von Ladungsträgern wie Solitonen, Polaronen und Bipolaronen bilden [58].

Energieniveaus an sauberen Grenzflächen

Zunächst werden möglichst saubere Grenzflächen betrachtet, bei denen die gerade benannten Effekte keine Rolle spielen [51]. Ohne ionisierbare Verunreinigungen ist bei einem Material mit breiter Bandlücke die Fermi-Energie undefiniert und kann sich überall innerhalb der Bandlücke befinden. Beim Transport geht ein Ladungsträger vom Metall ins HOMO oder LUMO des organischen Materials über. Die Zustände für die Ladungsträger sind in konjugierten Polymeren auf kurzen konjugierten Segmenten lokalisiert. Durch die Wechselwirkungen von Elektronen und Phononen kommt es zur Bildung von Polaronen. Es liegt also ein Übergang von einem bandartigen Zustand des Metalles hin zu einem lokalisierten polaronischen Molekülzustand im organischen Material vor.

Eine mögliche Beschreibung des Sachverhaltes liefert ein thermodynamischer Zugang. Dieser behandelt organische Halbleiter als Bulk-Material und sucht nach den Bedingungen, für welche zwischen dem Metall und dem organischen Material ein thermodynamisches Gleichgewicht herrscht. Ein solches Modell sagt einen Ladungstransfer und eine Bandverbiegung an der Metall/Organik-Grenzfläche durch die Bildung von Polaronen bzw. Bipolaronen oder Störstellen voraus [59]. Experimentell kann die Bandverbiegung durch XPS untersucht werden. Der grundlegende Unterschied zwischen der Bandverbiegung an der Metall/Halbleiter-Grenzfläche in organischen und anorganischen Halbleitern besteht darin, dass beim organischen Material die Bandverbiegung auf wenige Monolagen beschränkt ist, während bei anorganischen Materialien dieses Gebiet deutlich weiter ausgedehnt ist [59]. Im organischen Halbleiter herrschen somit im wesentlichen Flachbandbedingungen vor.

Die LUMO-Energie (Elektronenaffinität E_A) ist mit den Spektroskopiemethoden nicht so einfach zu bestimmen, sie wird meist aus dem Ionisationspotential I_P (entspricht dem HOMO-Niveau) und mit Hilfe der optischen Bandlücke ermittelt [51]:

$$E_A \simeq I_P - E_{\text{opt}} \quad (2.11)$$

Allerdings muss beachtet werden, dass die kleinstmögliche optische Anregung keine freien Ladungsträger erzeugt, sondern gebundene Elektron-Loch-Paare. Die Bindungsenergie dieser Exzitonen muss daher mitberücksichtigt werden und ist z.B. mit STM bestimmbar. Für verschiedene konjugierte Polymere wurden damit Exziton-Bindungsenergien von 0,3-0,4 eV gemessen [19]. Auch wenn die Energieniveaus verschiedener Materialien bekannt sind, können die Injektionsbarrieren jedoch nicht einfach durch Subtraktion der Austrittsarbeiten bestimmt werden. Selbst bei sauberen Grenzflächen tritt ein Dipol an der Grenzfläche auf, der eine Energieverschiebung verursacht. Diese muss für jede Materialkombination einzeln gemessen werden [57].

Bei der Ladungsinjektion an einer Metall/Organik-Grenzfläche muss ein Übergang von elektronisch ausgedehnten Zuständen (Wellenfunktion) des Metalles in lokalisierte Zustände des organischen Halbleiters stattfinden (Abb. 2.14). Dies wird in den Modellen nur ungenügend berücksichtigt [51]. Die Energieniveaus der Elektronen werden durch vier Beiträge bestimmt: das durchschnittliche LUMO-Niveau, die elektrostatische Energie durch eine angelegte Spannung, das Potential der Spiegelladung (image potential) und ein zufallsbedingter Beitrag durch die In-

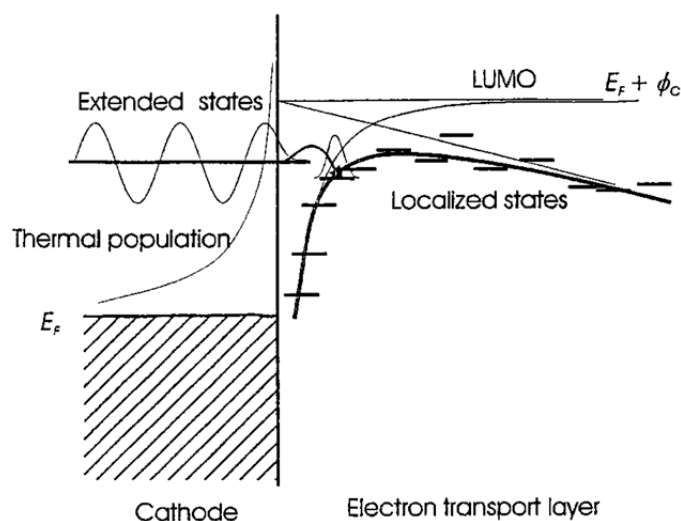


Abbildung 2.14: Injektion von ausgedehnten Zuständen des Metalls in lokalisierte Zustände der Organik (Bild aus [51], mit freundlicher Genehmigung von AIP).

homogenität des amorphen Materials.

Die Ursache der Verschiebung des Vakuumniveaus im Falle eines van-der-Waals-Festkörpers auf einem Metall wird, wie bereits erwähnt, noch kontrovers diskutiert. Da der starke Potentialabfall an der Metall/Organik-Grenzfläche bereits bei einer Schichtdicke der Organik von 2 nm vollständig ausgeprägt ist, kann dieser Effekt nicht durch einfache elektrische Bandverbiegung erklärt werden. Denn für diese Schichtdicke können keine Bulk-Eigenschaften vorliegen [60]. Peisert et al. fanden für fünf verschiedene Materialien auf Gold, dass die Verschiebung eng mit der Austrittsarbeit des organischen Materials verknüpft ist [61]. Sie schlossen auf wenigstens zwei Hauptbeiträge zur Energieniveau-Anpassung: 1. eine Modifikation der Metallaustrittsarbeit und 2. einen Potentialabfall in der organischen Schicht. Scott folgerte unter anderem aus ihren Ergebnissen für den Dipol Δ (entspricht dem Versatz der Vakuumniveaus) [51]:

$$\Delta = U_{\text{bi}} = W_{\text{m}} - (I_{\text{P}} - E_{\text{t}}/2) \quad (2.12)$$

Dabei ist U_{bi} das built-in Potential, W_{m} die Austrittsarbeit des Metalls, E_{t} die (Transport)-Energierücke der organischen Schicht (entspricht der Differenz von HOMO und LUMO) und I_{P} wiederum das Ionisationspotential (HOMO-Niveau).

Im Falle chemischer Bindung an der Grenzfläche entstehen dort neue Energiezustände. Liegen diese zwischen dem HOMO und LUMO des organischen Moleküls, dann führt dies zu Fermi-Level-Pinning. Das heißt, es fließen solange Ladungen, bis sich der neue Zustand mit dem Fermi-Niveaus des Metalls angeglichen hat. Solche Zustände wurden häufig bei der Abscheidung von Metall auf organischen Oberflächen beobachtet [62].

Realistischere Grenzflächen

Bei realistischeren Grenzflächen tauchen vor allem Oxidation und andere Kontaminationen der Metalloberfläche auf. Es wird erwartet, dass die meisten Kontaminationen eine große Bandlücke haben und deshalb eine isolierende Schicht bilden [51]. Ist diese Schicht hinreichend dünn, dann können Elektronen aus den ausgedehnten metallischen Zuständen in die lokalisierten organischen Zustände tunneln. Die Tunnelrate nimmt dabei in beide Richtungen exponentiell mit steigender Dicke ab. Wenn Strom fließt, kann die Ladungsdichte in den ersten molekularen Schichten nicht so leicht wieder nachgefüllt werden. Deshalb ist der Kontakt in diesem Fall eher injektionslimitiert. Desweiteren kann eine Oxidschicht die effektive Austrittsarbeit des Metalls verändern. Besitzt die Organik auch noch ionisierbare Verunreinigungen, sei es mit oder ohne Absicht, dann sind diese bei der Definition des Fermi-Niveaus beteiligt. Wie bereits am Anfang des Kapitels angemerkt wurde, macht es einen wesentlichen Unterschied, ob Metall auf Organik oder Organik auf Metall aufgebracht wird [63]. Choong et al. zeigten, dass es sowohl für Ca auf Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) (Alq_3) als auch umgekehrt zu starken Wechselwirkungen während der Grenzflächenbildung kommt, allerdings sind die Einzelheiten der Wechselwirkung von der Reihenfolge der Auftragung abhängig.

Knupfer et al. führten Untersuchungen zu Metall/Organik-Grenzflächen vor allem an Kupferphthalocyanin (CuPc) durch [64]. Dabei stellten sie fest, dass sich CuPc auf geordneten, einkristallinen Substraten (Gold(110), GeS(001)) parallel und auf nichtgeordneten Substraten (polykristallines Gold, ITO, PEDOT:PSS) senkrecht anordnet. Diese unterschiedlichen Wachstumsmodi deuten auf verschiedene Molekül-Substrat-Wechselwirkungen hin. Das verdeutlicht jedoch, dass Aussagen, die von Adsorptionsdaten kristalliner Substrate stammen, nicht auf reale Bauteile übertragen werden dürfen. Wichtig ist hierbei, dass beachtet wird, dass hier abrupte Grenzflächen entstehen, anders als wenn ein Metall auf Organik aufgebracht wird. Durch Bildladungseffekte kommt es an der Grenzfläche zu einer Annäherung von Valenz- und Leitungsband, d.h. die Transportenergiebandlücke ist in der Nähe des Metalls etwas kleiner [51, 64, 65] (Abb. 2.15). Dieser auch unkonventionelle Bandverbiegung genannte Effekt [64] hat seine Ursache in den wesentlich kleineren dielektrischen Konstanten bei organischem Material von 3-4, im Vergleich zu >10 für Si, Ge oder GaAs. [64]. Während die Abschirmung die Verschiebung der Bindungsenergie nahe der Grenzfläche erklärt, ist sie für Entfernungen > 2 nm von der Grenzfläche vernachlässigbar [60]. Die geringe „Bandverbiegung“ von 0,1-0,2 eV ist konsistent mit der geringen Anzahl von Ladungsträgern in nichtdotierten, intrinsischen organischen Halbleitern. Wird Organik auf Metall gebracht, dann verringert sich dessen Austrittsarbeit im Vergleich zum Vakuumniveau um 0,2-0,4 eV. Für verschiedene CuPcs zeigt sich, dass die unterschiedlichen $U_{bi} = W_m - W_{HL}$ (wobei W_{HL} die Austrittsarbeit des Halbleiters angibt) größtenteils durch Bildung eines Grenzflächendipols kompensiert werden.

Diese, wie auch die meisten anderen Analysen, wurden neben XPS mittels UPS durchgeführt. Eine detaillierte Zusammenfassung zu UPS-Messungen an Metall/Organik-Grenzflächen findet sich z.B. bei Salaneck et al. [66]. Die mit UPS untersuchten organischen Schichten besitzen

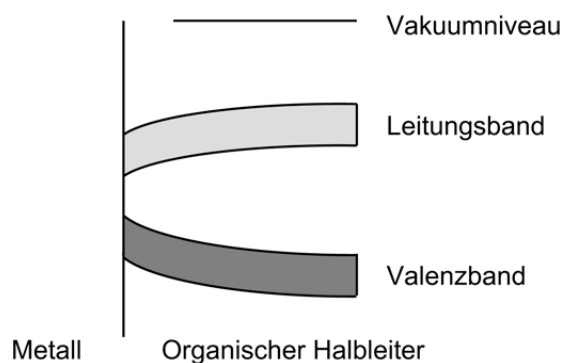


Abbildung 2.15: Veränderung des Valenz- und des Leitungsbands in der Nähe einer Metall/Halbleiter-Grenzfläche (nach [64]).

in der Regel jedoch nur eine Dicke im zweistelligen Nanometerbereich. Für dickere Schichten werden die Aufladungen der schlechtleitenden Organik immer größer.

Barrierrhöhe in Abhängigkeit der Elektronegativität

Bisher wurde die Barrierrhöhe einer Metall/Organik-Grenzfläche immer in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit des Metalls betrachtet. Tang et al. plädierten jedoch dafür, die Elektronegativität an Stelle der Austrittsarbeit zu betrachten. Die Elektronegativität gibt an, wie stark ein Material in einer chemischen Bindung die Bindungselektronen an sich zieht. Sie zeigten, dass die Barrierrhöhen an Metall/Organik-Grenzflächen für einen weiten Bereich organischer Materialien linear abhängig von der Elektronegativität des Metalls sind [67].

In den letzten Jahren hat sich die Theorie einer Vakuumniveau-Diskontinuität etabliert (siehe Anfang des Kapitels). Die Barrierrhöhen für Elektronen- (ϕ_e) und Löcherinjektion (ϕ_h) ergeben sich dann wie folgt:

$$\phi_e = W_m - E_A - \Delta \quad (2.13)$$

$$\phi_h = I_P - W_m + \Delta \quad (2.14)$$

Nach dem auf einem statischen Dipol basierenden Modell von Cowley und Sze, entsteht ein Dipol beim Elektronentransfer zwischen dem Metall und metallinduzierten Zuständen in der Bandlücke (MIGS) an der Grenzfläche [68]. Die Barrierrhöhen für Elektronen- und Löcherinjektion werden dann wie folgt beschrieben:

$$\phi_e = E_{\text{gap}} - \phi_h = S_M W_m + E_{\text{gap}} - \phi_0 \quad (2.15)$$

$$\phi_h = -S_M W_m + \phi_0 \quad (2.16)$$

S_M ist hierbei ein Grenzflächen-Parameter, der die Größe der Fermi-Niveau-Stabilisierung eines organischen Halbleiters angibt, ϕ_0 ist eine materialspezifische Konstante und E_{gap} gibt die Bandlücke des organischen Halbleiters an. Die linearen Beziehungen von 2.15 und 2.16 der Barrierenhöhen mit der Austrittsarbeit des Metalls werden in der Arbeit von Tang et al. in Frage gestellt [69]. Sie wiesen darauf hin, dass die gemessene Austrittsarbeit des Metalls aus zwei Teilen besteht: einem Bulk-Beitrag und einem Oberflächen-Dipol Δ_0 (spill-out der Elektronen). Wird hierauf eine organische Schicht abgeschieden, so wechselwirken die Wellenfunktionen der Elektronen auf beiden Seiten miteinander. Dadurch kommt es zu einer Ladungsumverteilung und einer Anpassung der Fermi-Niveaus. Das führt zur Bildung eines neuen elektrischen Dipols Δ_1 und einer resultierenden Verschiebung des Vakuumniveaus Δ zwischen Metall und Organik, mit $\Delta = \Delta_0 - \Delta_1$. Es kann jedoch daraus nicht auf die Richtung des Ladungstransfers geschlossen werden. Tang et al. schlugen vor, anstelle der Austrittsarbeit lieber die Elektronegativität des Metalls X_m zu betrachten, um eine Aussage über die Barrierenhöhen zu treffen. Ihre experimentellen Ergebnisse (und auch weitere Daten) führten sie auf folgende Gleichung:

$$\phi_h = -S_M X_m + \phi'_0 \quad (2.17)$$

ϕ'_0 ist dabei eine materialspezifische Konstante. Für verschiedene organische Materialien variieren zwar die Steigungen, wenn ϕ_h über X_m aufgetragen wird, aber der Verlauf ist in guter Näherung immer linear. Physikalisch lässt sich dieser Sachverhalt wie folgt erklären: An der Grenzfläche von Metall und Organik findet eine wie auch immer geartete Wechselwirkung statt. Der dabei stattfindende Ladungstransfer ist mit der lokalen chemischen Bindung zwischen Metall-Atomen und individuellen Molekülen verknüpft. Diese ist wiederum von der Differenz der Elektronegativitäten der beiden Materialien abhängig, die damit die Barrierenhöhe bestimmt [67]. Eine geringere Elektronegativität des Metalls führt daher dazu, dass die MIGS in der organischen Schicht an der Grenzfläche zu einem größeren Anteil besetzt sind, womit die Barrierenhöhe für Löcher ansteigt.

2.5.2 Injektion und Extraktion von Ladungsträgern

Damit Elektronen an einer Metall/Organik-Grenzfläche vom Metall zur Organik gelangen können, müssen sie zunächst die in 2.5.1 beschriebene Barriere überwinden. Klassisch wird dieser Injektionsprozess im Richardson-Schottky-Modell mit thermionischer Emission beschrieben. Dabei können Ladungsträger die Barriere nur überwinden, wenn ihre thermische Energie die Barrierenhöhe übertrifft (Abb. 2.16 (a)). Für die Stromdichte dieser Ladungsträger ergibt sich [32, 70]:

$$j = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_b - \Delta\phi}{k_B T}\right) \quad (2.18)$$

A^* ist die effektive Richardson-Konstante, T die Temperatur, ϕ_b ist die effektive Barriere und $\Delta\phi$ die Barrierenverminderung, die aufgrund von Bildkräften vorliegt. Je nach Art der Barriere

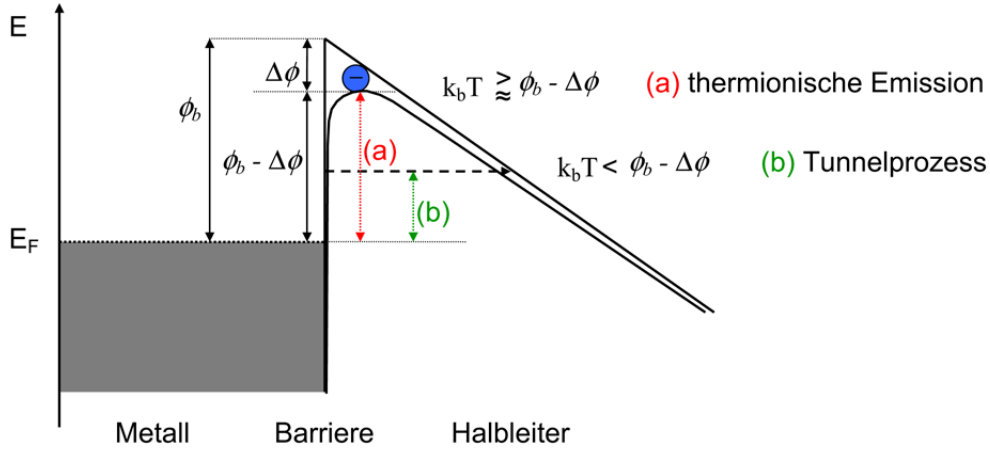


Abbildung 2.16: Ladungsträgerinjektion durch thermionische Emission (a) bzw. quantenmechanischem Tunneln (b).

kann die Schottky-Gleichung modifiziert werden [71]. Das thermionische Emissionsmodell ist jedoch nicht anwendbar für Halbleiter mit zu geringer Ladungsträgerbeweglichkeit [70, 72]. Für solche Halbleiter ist die Ladungsträgerbeweglichkeit im Volumen geringer als im Bereich der Grenzfläche. Dies bewirkt einen Rückfluss aufgrund hoher Ladungsträgerkonzentration an der Grenzfläche.

Die Geschwindigkeit der Ladungsträger im Halbleiter ist proportional zu ihrer Beweglichkeit. Der Injektionsstrom ergibt sich dann für die diffusionsbegrenzte thermionische Emission wie folgt:

$$j = eN_V\mu(T)F \exp\left(-\frac{\phi_b - \Delta\phi}{k_B T}\right) \quad (2.19)$$

N_V ist die effektive Zustandsdichte, $\mu(T)$ die Ladungsträgerbeweglichkeit und F das angelegte elektrische Feld.

Ist die thermische Energie zu gering, dann kann ein Elektron nur durch einen quantenmechanischen Tunnelprozess die Barriere überwinden (Abb. 2.16 (b)). Die Fowler-Nordheim-Theorie sagt für den Tunnelprozess voraus [73]:

$$j \propto F^2 \exp\left(\frac{-\kappa}{F}\right) \quad (2.20)$$

F bezeichnet hierbei die elektrische Feldstärke. Unter der Annahme, dass die Ladung durch eine Dreiecksbarriere hindurch tunnelt, gilt für die Konstante κ [32]:

$$\kappa = \frac{8\pi\sqrt{2m^*}\phi_b^{3/2}}{3eh} \quad (2.21)$$

ϕ_b ist die Barrierenhöhe, m^* die effektive Masse der Ladungsträger und h das Plancksche Wirkungsquantum.

Die Physik der Ladungsträger-Injektion in organischen Halbleitern ist jedoch nicht ansatzweise so gut verstanden wie in anorganischen Halbleitern [74]. Wahrscheinlich liegt das darin begründet, dass der Transport in organischen Halbleitern sich stark von dem in anorganischen Halbleitern unterscheidet [50]. Inwieweit die vorgestellten Injektions-Theorien die Vorgänge an den Grenzflächen organischer Bauteile adäquat beschreiben können, wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Für Scott [51] ist weder das Richardson-Schottky-Modell noch das Fowler-Nordheim-Modell für die Organik völlig anwendbar, da keine der Theorien die energetische Unordnung, welche organischen Halbleitern innewohnt, berücksichtigt. Laut Novikov und Malliaras beeinflusst zumindest die durch Rauigkeit verursachte energetische Unordnung die Ladungsträger-Injektion nicht wesentlich [75]. Die Organik passt sich der Oberfläche an, es sind unter dem Mikroskop keine größeren „Löcher“ zu sehen. Als Alternative zu den klassischen Modellen wird vorgeschlagen, die Ladungsinjektion am besten zu beschreiben als feldunterstützte thermionische Injektion [51] oder thermisch unterstütztes Tunneln [74, 76] der Ladungsträger vom Kontakt in eine zufällige Verteilung lokalisierter Zustände der Organik hinein.

Das Injektionsmodell von Baldo und Forrest beschreibt den Ladungstransfer in einem Zwei-Stufenprozess [77]. Ladungen werden zunächst in die Grenzflächenregion injiziert, in der die Verteilung der energetischen Zustände durch Grenzflächendipole verbreitert ist und durch Bildladungseffekte abgesenkt wird. Der Ladungstransfer wird begrenzt durch den Sprung von der Grenzflächenregion in die schmalere Verteilung des Bulks.

In einer späteren Arbeit von Limketkai und Baldo werden die durch Wechselwirkung mit dem Metall entstehenden gefüllten Zustände in der Bandlücke des organischen Halbleiters nur auf die erste molekulare Schicht bezogen [78]. Bereits die zweite Schicht besitzt eine deutlich schmalere Zustandsdichte und stellt dadurch eine Injektionsbarriere dar. Desweiteren wird durch Dotierung der Grenzflächendipol erhöht. Zusammen mit der breiten Zustandsdichte an der Grenzfläche minimiert der Dipol die Barriere an der Metall/Organik-Grenzfläche, so dass die Begrenzung der Injektion durch den Sprung von der ersten zur zweiten Molekülschicht bestimmt wird [78].

Sind die Kontakt-Barrieren gering, dann werden die Ladungsträgerströme durch ein konjugiertes Polymer von den Bulk-Eigenschaften des Polymers bestimmt [79], da die Polymere relativ kleine Ladungsträgerbeweglichkeiten besitzen. Wie bereits bei der Diskussion des thermionischen Emissionsmodell dargestellt, wird mit steigender Spannung der Strom so groß, dass die Ladungsträger nicht mehr schnell genug abtransportiert werden können. Dadurch entsteht in der Nähe der injizierenden Kathode eine Ladungsanhäufung. Das elektrische Feld dieser Raumladung wirkt der Injektion weiterer Ladungsträger entgegen, weshalb der Strom weniger stark ansteigt. Im Falle ohmscher Kontakte und wenn keine Störstellen vorhanden oder alle besetzt sind (engl. trap filled: TF), ist dieser raumladungslimitierte Strom (engl. space charge limited current: SCLC) wie folgt gegeben [80]:

$$j_{\text{TF SCLC}} = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \frac{U^2}{d} \quad (2.22)$$

Hierbei gibt μ die Ladungsträgerbeweglichkeit, U die angelegte Spannung und d die Schichtdicke an. Ist der experimentell ermittelte maximale Strom kleiner als der SCLC, dann spricht man von injektionslimitiertem Strom (engl. injection limited current: ILC). Im Falle von ILC ist der Betrag der injizierten Ladung zu gering, um eine Raumladung zu erzeugen. Das elektrische Feld ist konstant und der Strom hängt nur vom elektrischen Feld bzw. dem Verhältnis U/d ab:

$$j_{\text{ILC}} = f\left(\frac{U}{d}\right) \quad (2.23)$$

2.5.3 Zwischenschicht aus LiF und mögliche Alternativen

Wie bereits in Kapitel 2.4 ausführlich erläutert wurde, ist die Wahl der Elektroden entscheidend für die Leistung der Solarzellen. Nach dem MIM-Bild sollte die Kathode eine möglichst kleine Austrittsarbeit haben, damit die maximale Leerlaufspannung erreicht werden kann. Metalle, die dieses Kriterium erfüllen, wie z.B. Ca oder Mg, sind jedoch äußerst reaktionsfreudig und daher nicht sehr stabil. Für Anwendungen, die eine längere Haltbarkeit erfordern, sind sie deshalb ungeeignet. Desweiteren wurde bereits im Abschnitt 2.5.1 die Komplexität von Metall/Organik-Grenzflächen gezeigt, bei deren Herstellung es auch zu Reaktionen und einer Dipolbildung kommen kann. Dies alles beeinflusst die Injektion und Extraktion von Ladungsträgern.

Deshalb wurde mit äußerst dünnen Schichten im Nanometerbereich zwischen der Organik und der metallischen Kathode experimentiert, um die Grenzfläche zu optimieren. Es zeigte sich, dass dadurch die Injektion von Ladungsträgern um ein Vielfaches gesteigert werden konnte. Wie so oft kann die organische Photovoltaik dabei auf Kenntnisse aus dem Bereich der OLED-Forschung zurückgreifen. Dabei wurde aus Gründen der Einfachheit, wie auch schon bei den Untersuchungen zur Metall/Organik-Grenzfläche, überwiegend auf das vakuumabgeschiedene Referenzsystem Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) (Alq_3) gesetzt. Für fundamentale Kenntnisergebnisse sind saubere Grenzflächen zunächst einfach besser geeignet.

Die erste Verbesserung der Quantenausbeute einer OLED durch eine Zwischenschicht wurde im Jahre 1996 veröffentlicht [81]. Kim et al. führten darin eine mittels Langmuir-Blodgett-Technik aufgetragene Polymethylmethacrylat-Schicht (PMMA) zwischen Dialkoxy Poly(p-Phenylen-Vinyl) (MEH-PPV) und der Aluminium-Kathode ein. Die Tunnelbarriere beseitigt den Versatz des LUMO-Niveaus der organischen Schicht und der Austrittsarbeit des Al (siehe Abb. 2.17). Damit wird eine Erniedrigung der Elektronenbarriere erreicht. Gleichzeitig wirkt die Schicht als effektiver Lochblocker und verhindert, dass Löcher zur Aluminium-Kathode gelangen können. Neben PMMA wurde eine Steigerung der Leistungsfähigkeit der OLEDs auch für Zwischenschichten aus Polystyrol (PS) und Polyethylenoxid (PEO) beobachtet [82, 83].

Ein Jahr darauf brachten Hung et al. LiF als Zwischenschicht für OLEDs auf Alq_3 -Basis ins Spiel [84]. Bereits ein bis zwei Monolagen steigern die Elektronen-Injektion beträchtlich.

Wenig später wurde LiF auch erfolgreich bei Polymeren in Polymer-Leuchtdioden (PLED) angewendet. Die Verschiebung der Barrierenhöhe konnte dabei mit Elektroabsorptions-Spektroskopie ermittelt werden [85, 86]. Die Größe der durch LiF verursachten Verschiebung der Austrittsarbeit

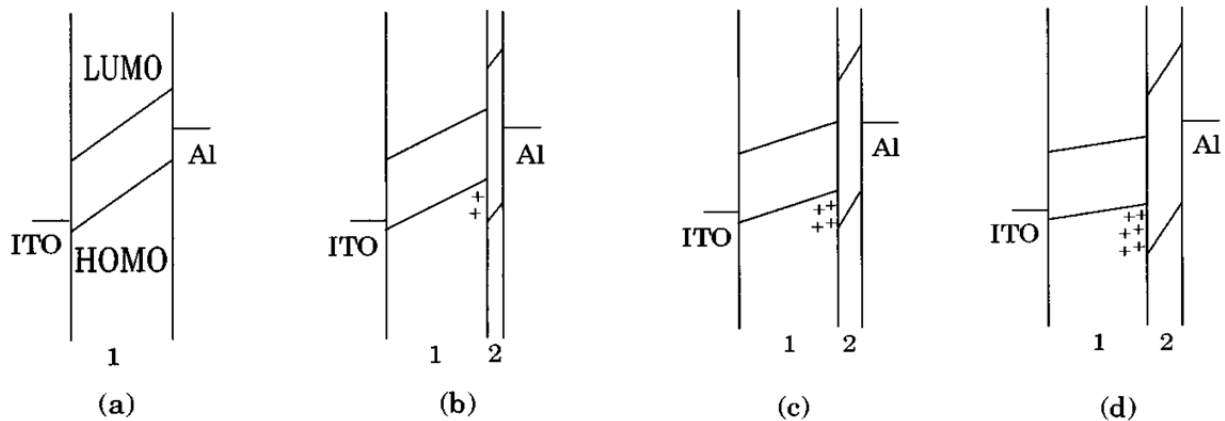


Abbildung 2.17: Schematisches Modell der Energie-Bänder in einer OLED. a) ohne PMMA, b)-d) für verschieden dicke PMMA-Schichten (Bild aus [81], mit freundlicher Genehmigung von AIP).

variiert in der Literatur (z.B. [62, 87, 88]). Neben dem Material können die verschiedenen Vakuumbedingungen beim Aufdampfen dafür verantwortlich sein [62, 88]. Grenzflächen, die unter UHV-Bedingungen ($\sim 10^{-10}$ mbar) hergestellt werden, können nicht mit Grenzflächen, die bei typischen Bauteilabscheidebedingungen ($10^{-6} - 10^{-7}$ mbar) auftreten, verglichen werden, da die Anwesenheit von Wasser, Sauerstoff und anderen Verunreinigungen die Grenzflächenbildung signifikant beeinflusst [62].

Neben LiF wurden in OLEDs auch andere Alkali-Fluoride wie NaF [89], KF [90] und CsF (in Kombination mit Yb, Ca oder anderen reaktiven Metallen) [91, 92, 93] erfolgreich eingesetzt. Aber auch Salze und andere Verbindungen, wie NaCl [94], auch in Verbindung mit Ca (NaCl/Ca/Al) [95], MgF_2 [96], CaF_2 [97], MgO [84] und Al_2O_3 [98] wurden untersucht.

Kido et al. verwendeten reines Li (ohne F) und vermuteten, dass dadurch die Alq_3 -Schicht dotiert wird [99]. Auch die Untersuchung anderer reiner Metalle mit kleiner Austrittsarbeit wie Na, K, Cs, Mg und Ca sind in der Literatur erwähnt [100, 101]. Hasegawa et al. benützten kürzlich erstmals eine Cäsiumcarbonat-Schicht (Cs_2CO_3) [102]. Die Meinungen bezüglich des Mechanismus gehen jedoch auseinander. Wu et al. stellten eine starke n-Dotierung der Elektronentransportschicht durch Cs_2CO_3 mittels XPS und UPS fest [103]. Dabei macht es im Gegensatz zu LiF keinen Unterschied, ob Al oder Ag als Metall gewählt wird. Das Cs_2CO_3 bewirkt bei Alq_3 schon alleine die starke n-Dotierung und spaltet auch nicht während des Verdampfens auf. Li et al. beobachteten dagegen eine Zersetzung von Cs_2CO_3 beim thermischen Verdampfen zu metallischem Cs [104]. Huang et al. wiederum fanden beim thermischen Verdampfen eine Aufspaltung von Cs_2CO_3 zu CsO_2 und Cäsiumsuboxiden vor, wobei letztere das CsO_2 dotieren und somit ein stark n-dotierter Halbleiter entsteht [105]. Lösungsprozessierte Cs_2CO_3 -Schichten sind dagegen nur in Verbindung mit reaktiven Metallen wie Al oder Ca als Kathode hocheffizient.

Mögliche Mechanismen der Zwischenschicht

Der Mechanismus bzw. die Mechanismen, die durch den Einsatz von LiF oder anderer vergleichbarer Materialien als Schicht zwischen Organik und Kathode auftreten, werden in der Literatur rege diskutiert:

- Dipol, Vakuumniveau-Verschiebung und Tunneln:

Das große Dipolmoment von LiF senkt das Oberflächenpotential von Al [87], die effektive Austrittsarbeit wird abgesenkt. Oder anders ausgedrückt: Es kommt zur einer Verschiebung des Vakuumniveaus (siehe auch Abschnitt 2.5.1) welche die Barrierenhöhe für Elektronen-Injektion reduziert [88].

Die Ladungsträger tunneln durch die isolierende LiF-Schicht, über welcher ein großer Spannungsabfall vorliegt [106]. Dadurch wird die Energiebarriere reduziert [107].

Die Eindringtiefe der Wellenfunktion eines Elektrons ist in einem kovalent gebundenen anorganischen Isolator deutlich größer als in einem durch van-der-Waals-Kräfte gebundenen organischen Festkörper. Eine Zwischenschicht erhöht deshalb die Tunnelrate und vermindert Rekombinationen, die an der Metall/Organik-Grenzfläche aufgrund der Coulombkraft des Bildladungspotentials der Ladungsträger stattfinden [108].

- Unterdrückung von Reaktionen:

Die Zwischenschicht verhindert Reaktionen an der Grenzfläche des Aluminiums mit der organischen Schicht [62, 87, 88, 101]. Li et al. vermuteten, dass durch Al_2O_3 exziton-auslöschende (engl. exciton-quenching) Bandlückenzustände, die sonst bei Alq_3/Al -Grenzflächen auftreten, unterbunden werden [98].

- Diffusionsbarriere:

Außerdem wird die Grenzfläche durch LiF stabilisiert und eine Diffusion des Al stark eingeschränkt [62].

- Dissoziation und Diffusion:

Es wird auch diskutiert, dass an der LiF/Al-Grenzfläche chemische Reaktionen auftreten (Dissoziation), die eine dünne Schicht mit kleiner Austrittsarbeit bilden [87], wodurch die Elektronen-Injektion verbessert wird. Auch für eine NaCl-Schicht (1 nm) wurde vermutet, dass Na leicht diffundiert [94].

Jin et al. fanden einen Unterschied von LiF/Al und LiF/Ag, außerdem war das Schichtsystem LiF/Al(1nm)/Ag genauso gut wie LiF/Al [109, 110]. Vermutlich findet nur in Verbindung mit Al eine Dissoziation von LiF statt. Die Li-Ionen diffundieren in die Organik, dadurch entsteht eine n-dotierte Zone in Nähe der Organik/Kathoden-Grenzfläche, und damit kommt es zur Bildung eines ohmschen Kontaktes.

Heil et al. fanden eine räumliche Trennung von Li und F bei SIMS-Messungen vor, wenn Al auf LiF verdampft wird (Alq_3) [111]. Eine Bildung von Li-Ionen ist aus thermodynamischen Gesichtspunkten möglich, sofern Wasser vorhanden ist. Außerdem ist die Schichtsequenz wichtig. Die größte Injektion wird erreicht, wenn Al auf LiF/ Alq_3 verdampft wird.

Heil et al. vermuten, dass dabei Li-Ionen frei werden und ins Alq₃ hineinwandern und dort die organische Schicht dotieren. (Das Bauteil ist dann wie bei Kido et al. beschrieben [99] mit Li (ohne F) und Alq₃.)

VanGennip et al. fanden dagegen keine Hinweise für Dissoziation bei ihrer Schichtfolge MDMO-PPV/LiF/Al. SIMS-Messungen zeigen keine Bildung von AlF₃, dies müsste jedoch bei einer Dissoziation von LiF entstehen. Die Dotierung ist offensichtlich nicht der entscheidende Mechanismus. XPS-Messungen deuten jedoch darauf hin, dass PCBM mit Al-Atomen reagiert, falls sich keine LiF-Schicht dazwischen befindet [112]. Es konnte auch keine Dissoziation von LiF auf Organik und auch nicht bei Al auf LiF/Poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO) festgestellt werden, ganz anders als bei den bereits vorgestellten Ergebnissen mit Alq₃. Bei reinem Li wurde jedoch eine Dotierung beobachtet [62]. Es scheint offensichtlich keine LiF-Dissoziation bei LiF/Al-Schichten vonstatten zu gehen, wenn kein Alq₃ beteiligt ist [91].

- **Bandverbiegung:**

Yoon et al. erklären die Wirkungsweise der LiF/Al-Kathode einer PLED mit MEHPPV im Rahmen eines Bandverbiegungs- und Tunnelmodells [85].

Auch wenn die unterschiedlichen genannten Zwischenschichten ähnliche Effekte zeigen, so muss darauf hingewiesen werden, dass die Mechanismen sich unterscheiden können. So zeigt MgF₂ ähnliche Leistungssteigerungen, aber recht verschiedene Grenzflächen (Alq₃/MgF₂/Al im Vergleich zu Alq₃/LiF/Al) [96]. Bei CaF₂ weicht die elektronische Grenzflächenstruktur bei CaF₂/Al kaum von der einer reinen Al-Kathode ab. Die Verbesserung der Leistung scheint durch eine Verschiebung des HOMO-Niveaus begründet [97].

Zwischenschicht in Polymersolarzellen

Als erste adaptierten Brabec et al. die aus dem OLED-Bereich bekannten Zwischenschichten für Polymersolarzellen [113]. Sie verwendeten LiF/Al, LiF/Au und als Gegenteil SiO_x/Al auf ihren MDMO-PPV:PCBM-Solarzellen. Die Zellparameter aus den Strom-Spannungskennlinien zeigten bei LiF/Al im Vergleich zu reinem Al eine deutliche Steigerung des Füllfaktors und eine signifikante Erhöhung der Leerlaufspannung. Dabei wurden relativ konstante Ergebnisse für LiF-Schichtdicken zwischen 0,3 und 1,2 nm erzielt. Für dickere LiF-Schichten wird der FF wieder deutlich schlechter. Dieses Verhalten wird dem hohen Widerstand der LiF-Schicht zugeschrieben. LiF funktioniert auch in Verbindung mit Au. Die Leerlaufspannung wird um über 100 mV erhöht und auch die FFs verbessern sich leicht. Allerdings sind Zellen mit LiF/Al den Zellen mit LiF/Au überlegen.

SiO_x/Al als Referenzkathoden zeigen keine Verbesserung gegenüber reinen Al-Kathoden. Brabec et al. schlossen daher aus, dass die positive Wirkung von LiF durch isolierende Puffereigenschaften herrühren könnte. Fittet man die experimentell gewonnenen Daten an die Schottky-Diodengleichung an, so sind die für den Parallelwiderstand ermittelten Werte im Falle von LiF

nur wenig verändert. Der Serienwiderstand wird dagegen um Faktor 3-4 gesenkt. Dieses Absenken aufgrund der Bildung eines besseren ohmschen Kontaktes ist für den wesentlich erhöhten FF verantwortlich.

Ihre Ergebnisse interpretierten Brabec et al. wie folgt: Das starke Dipolmoment von LiF verursacht eine Vakuumniveau-Verschiebung, dadurch verändert sich die Austrittsarbeit des Metalls. Eine Dissoziation und nachfolgende Dotierung durch metallisches Li ist nicht nötig, um die Steigerungen der Zellen zu erklären. Allerdings kann eine Dissoziation durch chemische Reaktion von LiF an der Grenzfläche genauso einen Grenzflächendipol erzeugen wie es auch für intakte LiF-Moleküle möglich ist.

Im Falle von APFO-3³:PCBM-Polymersolarzellen verhindert LiF die Bildung von Al-Organik-Komplexen, welche die π -Konjugation zerstören [114]. Desweiteren fanden Jönsson et al., dass für Schichten, die dünn genug sind, das LiF gespalten wird, wenn LiF sowohl in Kontakt mit der organischen Schicht und mit den Al-Atomen kommt. Für dickere Schichten bildet sich dagegen ein Dipol an der LiF/Organik-Grenzfläche und das LiF wird nicht aufgespalten. Aus produktionstechnischen und finanziellen Gründen sollen möglichst alle Prozessschritte der Polymersolarzelle in vakuumfreier Umgebung stattfinden können. Deshalb wird seit kurzem auch über lösungsprozessierbare Alternativen zu LiF nachgedacht. Auch hier machte man sich die Erfahrungen aus der OLED-Forschung zu nutze. Zhang et al. verwendeten Polyethylenoxid (PEO) als LiF-Ersatz in APFO-5⁴:PCBM-Polymersolarzellen [115]. Eine 1-2 nm dicke PEO-Schicht genügt bereits für die Erhöhung der Leerlaufspannung um 200 mV. PEO scheint eine ähnliche Funktion wie LiF im Bauteil zu besitzen.

³APFO-3: Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]

⁴APFO-5: Poly((2,7-(9-(2'-ethylhexyl)-9-hexylfluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole))-co-(2,7-(9-(2'-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-2,5-thiophene))

Kapitel 3

Präparative und analytische Methoden

In diesem Kapitel werden zunächst die wichtigsten präparativen Methoden der Solarzellen-Schichten vorgestellt (Kap. 3.1). Der zweite Abschnitt beschäftigt sich mit in dieser Arbeit relevanten Analysemethoden (Kap. 3.2), während der letzte Abschnitt die Grundlagen der hier eingesetzten Versuchsplanung und statistischen Auswertung umfasst (Kap. 3.3).

3.1 Präparation

3.1.1 Flüssig-Prozessierung

Die organische Pufferschicht aus PEDOT:PSS sowie die organische Absorberschicht werden aus flüssigen Lösungen aufgetragen. Für kleine Flächen können durch Rotationsbeschichtung mittels einer Lackschleuder homogene und reproduzierbare Schichten hergestellt werden. Eine mögliche Alternative, auch im Hinblick auf größere Flächen, stellt das Rakeln dar.

Rotationsbeschichtung

Die in dieser Arbeit beschriebenen organischen Schichten wurden größtenteils mit einer Lackschleuder (Convac 1001 G) hergestellt. Bei dieser Beschichtungsmethode wird das Substrat an der Unterseite mittels Vakuumsaugung auf dem Drehteller fixiert. Durch eine Pipette wird das aufzutragende Medium auf das Substrat aufgebracht. Danach wird der Drehteller samt Probe in Rotation versetzt. Neben der Beschaffenheit des Mediums wirken sich vor allem die Umdrehungsgeschwindigkeit und -dauer auf die Eigenschaften der dabei entstehenden Schicht aus.

Rakeln

Beim Rakeln wird das Medium am Rand auf das Substrat aufgetragen. Das Filmziehgerät (Erichsen Coatmaster 509 MC-I, Abb. 3.1 (a)) bewegt den Applikator (Zehntner ZUA 2000, Abb. 3.1 (b)) über die Probe und verstreicht dabei das Medium. Die Spalthöhe des Applikators sowie dessen Geschwindigkeit stellen die beiden wesentlichen Parameter dieses Geräts dar. Für die

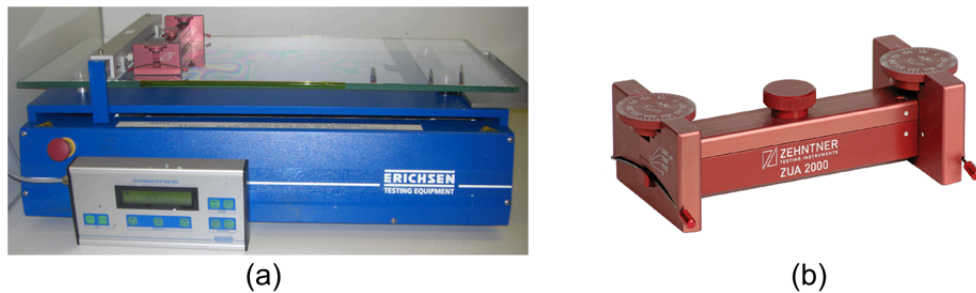


Abbildung 3.1: Apparatur zur Rakelbeschichtung: (a) Filmziehgerät mit Applikator, (b) Universal-Applikator.

Qualität und die resultierende Dicke der Schichten ist aber auch die Beschaffenheit des Applikators und vor allem die Materialeigenschaft und -konzentration des aufzutragenden Mediums entscheidend.

Während bei der Rotationsbeschichtung ein Großteil des eingesetzten Mediums an der Wand der Lackschleuder landet und damit verloren ist, wird beim Rakeln eine deutlich größere Materialausbeute erzielt. Dementsprechend ist dieser Prozess näher an einer möglichen industriellen Umsetzung und bietet die Möglichkeit, größere Flächen zu beschichten. Die Rotationsbeschichtung weist dagegen Vorteile bei Homogenität und möglicher Parametervariationen im Labormaßstab auf.

3.1.2 Kathodenabscheidung

Die in dieser Arbeit untersuchten Kathoden und Zwischenschichten wurden mit Ausnahme des flüssigprozessierten PEOs mittels thermischem Verdampfen oder Kathodenerstäuben (auch Sputtern genannt) abgeschieden. Da die Abscheideverfahren direkten Einfluss auf die Zellparameter haben, sollen deren Grundlagen im Folgenden dargestellt werden.

Thermisches Verdampfen

Abbildung 3.2 zeigt schematisch die Grundprinzipien des thermischen Verdampfens (a) und des Sputterns (b). Beim thermischen Verdampfen wird das abzuschneidende Material über einen Widerstandsheizkörper erhitzt. Die Temperatur und die Abscheiderate werden durch den Stromfluss, der den Heizkörper durchströmt, geregelt. Es werden typischerweise Prozessdrücke in der Größenordnung von $\leq 10^{-5}$ mbar gewählt, damit Zusammenstöße mit den sich im Hochvakuum befindenden Restteilchen minimiert werden und die freie Weglänge deutlich größer als der Abstand von Quelle zu Substrat (ca. 25 cm) ist. Dadurch soll z.B. ungewollte Oxidation verhindert werden. Die heißen (Metall-) Atome treffen also auf das kühle Substrat und z.T. auch auf die Wände des Rezipienten und erwärmen in Kombination mit der Wärmestrahlung des Heizers die Proben nicht unerheblich.

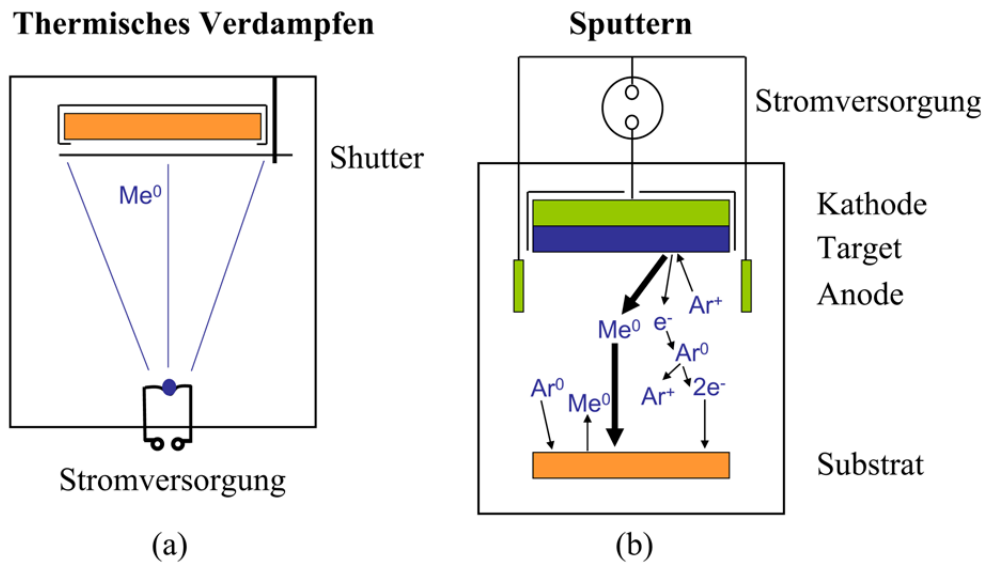


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des thermischen Verdampfens (a) und des Sputterprozesses (b).

Kathodenzerstäubung

Dagegen ist das Sputtern eher ein „kalter“ Prozess. Bei dieser Kathodenzerstäubung werden Atome aus einem Festkörper (Target) durch Ionenbeschuss herausgeschlagen. Dazu wird ein Argon-Plasma zwischen einem Target und dem Substrat gezündet. Die positiven Ar^+ -Ionen werden durch ein elektrisches Feld auf das Target beschleunigt und lösen durch Stoßkaskaden Metallatome, aber auch Elektronen und im geringen Umfang auch Sekundärionen (in Abbildung nicht eingezeichnet) heraus. Um eine höhere Ionisierung im Bereich des Targets zu erzielen, wird beim Magnetronsputtern das Target mit einem Magnetfeld durchflutet (Magnetronsputteranlage PPS-A 200, von Ardenne). Dabei bilden die Magnetfeldlinien einen geschlossenen ringförmigen Tunnel über dem Substrat. Die durch den Ionenbeschuss aus dem Target herausgelösten Sekundärelektronen werden durch das Magnetfeld eingefangen und driften in Richtung des Tunnels. Die lange Aufenthaltsdauer im Bereich des Targets und die geringen Verluste der Elektronen führen zu einer erhöhten Elektronenstoßionisation und damit zu mehr Ionen und einer höheren Depositionsrate [116].

Das Material kondensiert auf dem sich unterhalb im Abstand von ca. 7 cm befindenden Substrat. Die beim Sputtern beteiligten und entstehenden Teilchen, die auf das Substrat auftreffen, führen zwar auch zu einer Erwärmung, allerdings nicht in dem Maße, wie es beim thermischen Verdampfen der Fall ist. Dafür schädigen sie die Oberfläche der organischen Schichten auf andere Art und Weise. Zunächst einmal besitzen die gesputterten Atome eine deutlich hö-

here Durchschnittsenergie als die thermisch verdampften Atome. Außerdem führt der Beschuss energiereicher Partikel wie reflektierte Ar⁰-Neutralteilchen, hochenergetische γ -Elektronen und geladene Ionen auf der organischen Schicht zur Bildung von Defekten und Fehlstellen (trap sites) [117, 118], sowie zu Spannungen in der Schicht [119]. Die Ar⁰-Neutralteilchen, welche durch Reflektion und Auger-Neutralisation¹ entstehen, besitzen dabei kinetische Energien bis zu einigen hundert eV und damit deutlich mehr als die gesputterten Atome mit typischerweise ein paar eV [120]. Durch die Abgabe der Energie der beim Sputtern spezifisch vorkommenden hochenergetischen Teilchen können Moleküle in organischen Schichten aufgebrochen werden [121], wie aus XPS-Messungen ersichtlich wird. Dabei kommt es auch zu dramatischen Änderungen in der Bandstruktur.

3.2 Charakterisierung

3.2.1 SIMS und SNMS

Wie bereits die Kapitel 2.4 und 2.5 gezeigt haben, sind die Kontaktschichten und die Wechselwirkungen der einzelnen Schichten einer Polymersolarzelle untereinander von entscheidender Bedeutung für die Leistungsfähigkeit des Bauteils.

Um eventuelle Diffusionen und Interaktionen der in dieser Arbeit verwendeten Materialien sichtbar zu machen, wurden u.a. auch verstärkt Analysen mittels Sekundärionen- (SIMS) und Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) durchgeführt. Deshalb sollen diese beiden Verfahren und die Spezifikationen der verwendeten Geräte kurz beschrieben werden.

Bei der Sekundärteilchenemission werden Primärionen mit Energien von einigen keV auf die zu untersuchende Probe geschossen. Die Primärionen geben durch Stöße mit den Gitteratomen ihre Energie ab und verursachen dabei Stoßkaskaden, die zum Teil wieder zur Targetoberfläche zurückgelangen. Dabei werden Sekundärteilchen herausgeschlagen, die neutral, positiv oder negativ geladener atomarer oder molekularer Natur sind (Abb. 3.3). Die positiv (SIMS positiver Ionen) und negativ (SIMS negativer Ionen) geladenen Teilchen werden durch das Anlegen geeigneter Felder in der Ionenoptik gebündelt und beschleunigt. Dagegen müssen die neutralen Teilchen (SNMS) zunächst noch durch Elektronenbeschuss ionisiert werden, um detektiert werden zu können. Die SNMS-Signale sind in der Regel zwei bis drei Größenordnungen kleiner als die SIMS-Signale, obwohl ungefähr 99% der Sekundärteilchen neutral sind. Eine Hauptursache dafür ist die geringe Ausbeute der Nachionisierung der Neutralteilchen. Desweiteren können die neutralen Teilchen im Gegensatz zu den geladenen nicht durch elektrische Felder eingefangen werden. Deshalb tragen nur die Neutralteilchen eines kleinen Raumwinkels, welche den Ionisator erreichen können, zum SNMS-Signal bei.

Nach Durchlaufen der Optik gelangen die Teilchen in das Quadrupol-Massenspektrometer. Die-

¹Bei der Auger-Neutralisation geht durch Tunneln ein Elektron vom Leitungsband des Festkörpers auf ein ankommendes Ion über und neutralisiert dieses. Die dabei freiwerdende Energie wird verwendet, um ein weiteres Elektron (Auger-Elektron) aus dem Festkörper über das Vakuumniveau anzuregen.

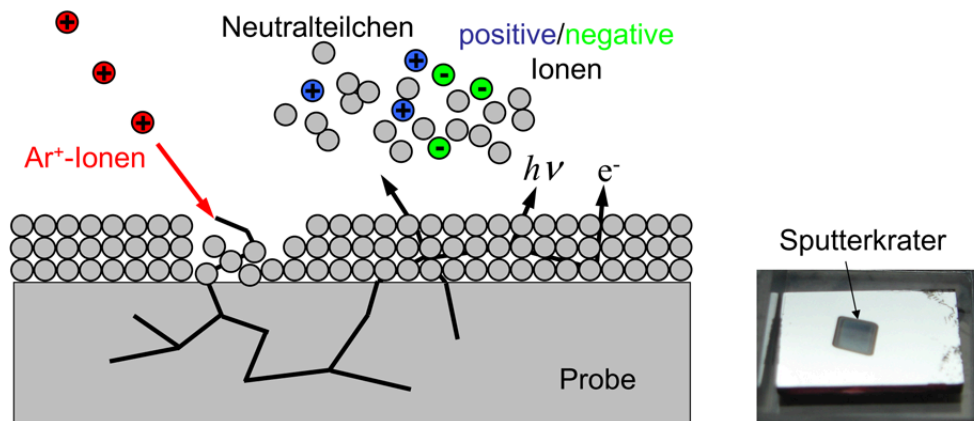


Abbildung 3.3: Links: Schematische Darstellung der Sekundärteilchenmassenspektrometrie (nach [122]). Neben den überwiegend neutralen Sekundärteilchen entstehen auch positive und negative Ionen. Rechts: Sputterkrater nach der Messung eines Tiefenprofils.

ses besteht aus vier parallel angeordneten Stabelektroden, die so angeordnet sind, dass deren Schnittpunkte mit einer dazu senkrecht liegenden Ebene ein Quadrat bilden. Zwischen diesen Elektroden wird ein Wechselfeld angelegt, welches nur Teilchen mit einem jeweils bestimmten Masse/Ladungs -Verhältnis ungehindert passieren können. Schließlich treffen die in dieser Weise selektierten Ionen auf den Detektor, dessen Signal mit einem Messverstärker verstärkt wird. Der in Abb. 3.3 vereinfacht dargestellte Emissionsprozess ist jedoch sehr komplex und wird von vielen Parametern beeinflusst [123]:

- Primärionen: Energie, Masse, Ladung, Auftreffwinkel, Intensität, Ionenart.
- Targetoberfläche: Art der Oberflächenbedeckung, kristallographische Orientierung, Rauigkeit, Textur, Strahlungsschädigung.
- Target: Masse, Anteil an Fremdatomen bzw. Stöchiometrie, kristallographische Orientierung, Sättigung mit Primärteilchen, Temperatur.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Analysen wurden als Primärionen ausschließlich Argon-Ionen mit 5 keV verwendet. Der Ionenstrahl traf mit einem Winkel von 60° zur Normalen der Probenoberfläche auf die Probe auf. Die Durchführung der SIMS- und SNMS-Messungen erfolgte mit einem SSM 200 von Leybold. Die zur massenspektrometrischen Analyse verwendeten Proben wurden in gleicher Art und Weise wie die Proben für die elektrische Zellcharakterisierung hergestellt. Teilweise wurden die SIMS- und SNMS-Messungen auch bei Stickstoff-Temperatur durchgeführt. Die Größe des Messflecks betrug stets $3 \times 3 \text{ mm}^2$. Um Kraterrandmессeffekte zu unterbinden, gingen nur die Teilchen der inneren 60% der Höhe

und Breite des Messflecks (also insgesamt nur 36% des Messflecks) in die Analysen ein (sog. Blanking).

SIMS weist unter den oberflächenanalytischen Methoden im Tiefenprofilmodus die höchste Nachweisempfindlichkeit auf, mit einer Nachweisgrenze von 1 ppm. Damit können bei entsprechenden Materialien selbst Schichtdicken im Nanometerbereich detektiert werden (siehe Kap. 6).

Allerdings muss beachtet werden, dass der Anteil der Sekundärionen an der Gesamtzahl der sekundären atomaren Teilchen je nach Element um etwa 6 Größenordnungen schwankt, aber selbst im besten Fall nur einige Prozent beträgt. Die höchsten Sekundärionenausbeuten treten bei Alkali- und Erdalkalimetallen (positive Sekundärionen) und Halogenen (negative Sekundärionen) auf [124].

Eine quantitative Aussage über die Zusammensetzung der Festkörperoberfläche ist bei SIMS jedoch äußerst schwierig, da die Ionisationswahrscheinlichkeiten eines Elements von der lokalen chemischen Umgebung abhängen (sog. Matrixeffekt). Die atomare Zusammensetzung, der chemische Zustand, die Kristallorientierung und weitere Charakteristiken der Probe beeinflussen sowohl die spezifische Sputterausbeute als auch die Ladungszustandswahrscheinlichkeit [125]. SNMS ist deshalb für eine Quantifizierung der Zusammensetzung besser geeignet. Zum einen fällt der Matrixeffekt für SNMS nicht wesentlich ins Gewicht, da stets fast alle Sekundärteilchen neutral sind und die relativen Unterschiede durch abweichende Ionisationswahrscheinlichkeiten daher vernachlässigbar sind. Zum anderen findet die Ionisation der gemessenen Teilchen unabhängig von ihrer Emission statt.

3.2.2 EDX

Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) werden die Atome der Probe mittels eines Elektronenstrahls in Anregung versetzt (siehe Abb. 3.4), worauf diese Röntgenstrahlung mit elementspezifischer Energie emittieren. Die Primärelektronen des Elektronenstrahls schlagen Elektronen aus den inneren Schalen der Atome heraus. Bei der Auffüllung der dadurch entstehenden unbesetzten Elektronenzustände durch Elektronen aus höheren Schalen wird Energie in Form von Röntgenstrahlung (Röntgenfluoreszenz) frei gesetzt. Diese Röntgenstrahlung ist charakteristisch für den Übergang und das jeweilige Atom. Dies ermöglicht eine Analyse der chemischen Zusammensetzung der Probe.

3.3 Versuchsplanung und Statistik

Um tiefere Erkenntnisse und wirkliche Fortschritte in der Erforschung und Entwicklung von Solarzellen zu erreichen, darf man sich nicht nur auf einzelne Glückstreffer und Rekorde verlassen. Deshalb wurde in dieser Arbeit neben einer systematischen Herangehensweise der Experimente mittels Versuchsplanung auch auf eine statistische Relevanz der Ergebnisse geachtet. Die

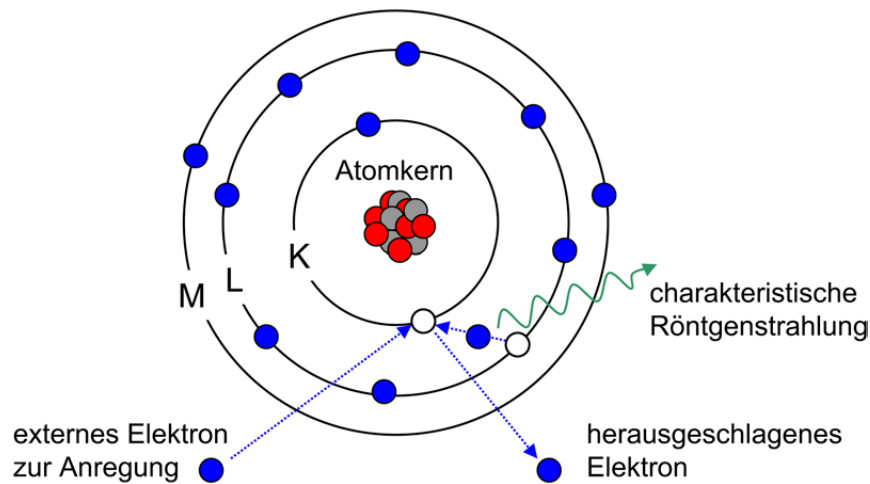


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der physikalischen Grundlagen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie. Ein durch Elektronen angeregtes Atom emittiert charakteristische Röntgenstrahlung.

vorgestellten Ergebnisse basieren auf Mittelwerten bzw. sind durch wiederholte Testreihen reproduziert und verifiziert. Eine Aussage über Unterschiede von Materialien, Präparationsmethoden oder Zellstrukturen macht nur Sinn, wenn die Signifikanz der Ergebnisse statistisch greifbar ist. Im Folgenden werden die wichtigsten Grundlagen der hier eingesetzten Versuchsplanung sowie die statistischen Auswerteverfahren und Nomenklaturen erläutert.

Versuchsplanung

Versuche kosten Zeit und Geld. Deshalb gilt nicht nur für Industrieunternehmen, sondern auch im Bereich universitärer Grundlagenforschung, den Versuchsumfang N (entspricht der Anzahl der Einzelversuche) möglichst gering zu halten. Wird der Versuchsumfang jedoch zu klein gewählt, dann können relevante Unterschiede oft nicht erkannt werden [126]. Neben der Wahl der zu untersuchenden Größen (im Folgenden als Faktoren bezeichnet) ist daher auch die Festlegung eines geeigneten Versuchsumfangs sehr wichtig.

Sollen mehrere Faktoren untersucht werden, so wird oft der Rat gegeben, immer nur eine der Größen zu verändern („one-factor-at-a-time“). Diese Herangehensweise bringt jedoch einige Nachteile mit sich. Im folgenden Beispiel sollen zwei Anlagen und zwei Prozesstemperaturen verglichen werden. Benötigt man z.B. 8 Einzelversuche (bzw. Proben) je Variante, um einen Unterschied von zwei Standardabweichungen erkennen zu können, dann braucht man für zwei Faktoren (Anlage und Temperatur) schon $3 \times 8 = 24$ Einzelversuche. In Abbildung 3.5 ist links dieser Fall grafisch dargestellt. Die Werte Anlage 1 und 2 sowie 30 °C und 50 °C werden dabei als Faktorstufen bezeichnet. Mit jedem weiteren Faktor steigt die Anzahl der benötigten Einzel-

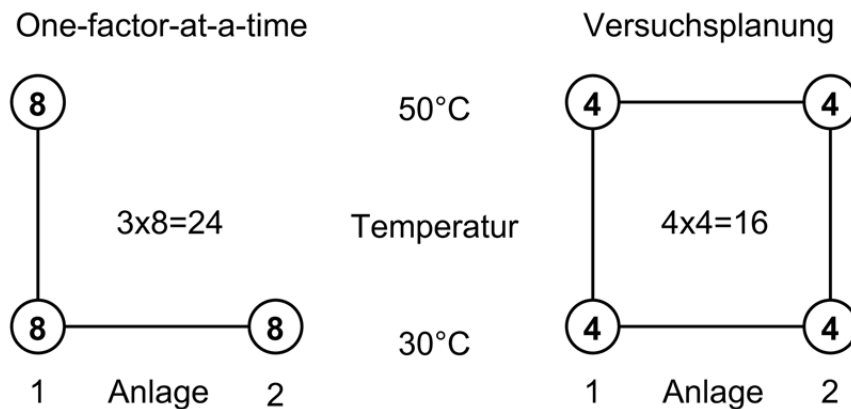


Abbildung 3.5: Vergleich von one-factor-at-a-time (links) und Versuchsplanung (rechts): Versuchsplanung benötigt weniger Einzelversuche und liefert gleichzeitig mehr Informationen (nach [126]).

versuche um 8 an. Trotzdem erhält man mit dieser Vorgehensweise keine Informationen über das Verhalten von Anlage 2 bei der Temperatur 50 °C.

Bei der Versuchsplanung werden dagegen alle möglichen Kombinationen der Faktoren untersucht (Abb. 3.5 rechts). Obwohl der Versuchsplan nur $4 \times 4 = 16$ Einzelversuche enthält, hat man dennoch 8 Wertepaare zur Berechnung des Einflusses der Anlage (man spricht vom Effekt der Anlage), nämlich 4 bei 30 °C und 4 bei 50 °C. Dasselbe gilt für die Temperatur. Desweiteren hat man ein zusätzliches Versuchsergebnis bei Anlage 2 und 50 °C und kann damit überprüfen, ob der Einfluss der Temperatur von der Anlage abhängt oder nicht (sog. Wechselwirkung der Faktoren).

Versuchsplanung bringt aber noch weitere Vorteile mit sich:

- Durch die gleichzeitige Veränderung von Faktoren muss bereits am Anfang des Versuchs eine genaue Festlegung erfolgen, was untersucht werden soll. Dies führt zwangsläufig zu einer systematischen Vorgehensweise.
- Der Aufwand kann besser abgeschätzt werden, da die Gefahr eingeschränkt wird, immer wieder noch einen Versuch anzuhängen.
- Die Ergebnisse können leicht systematisch dargestellt werden. Dies erleichtert sowohl eine bessere Ableitung von Maßnahmen aus den Ergebnissen als auch eine bessere Dokumentation der Ergebnisse und erlaubt damit einen schnellen Zugriff auf die gewonnenen Erfahrungen für zukünftige Entwicklungen, gerade auch für andere Benutzer.

All dies führt zu einer Kürzung von Projektlaufzeiten und Kosten um 40-75% [126].

Vollständige faktorielle Versuchspläne

Bei der Durchführung der in dieser Arbeit vorgestellten Versuchsreihen wurde weitgehend auf vollständige faktorielle Versuchspläne zurückgegriffen. Diese bilden zudem auch die Grundlage für viele weiterentwickelte Versuchspläne.

Der kleinste vollständige faktorielle Versuchsplan besitzt zwei Faktoren auf je zwei Stufen (Abb. 3.6). Die Stufen werden jeweils mit – und + und die Zielgrößen y (Messwerte oder daraus

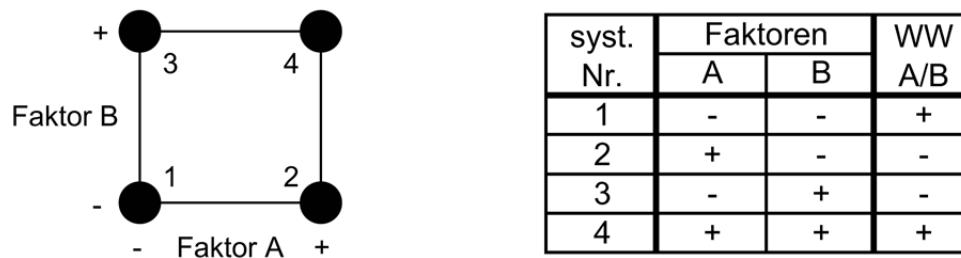


Abbildung 3.6: Vollständiger faktorieller Versuchsplan mit zwei Faktoren auf zwei Stufen schematisch (links) und tabellarisch (rechts) dargestellt (nach [126]).

abgeleitete Größen, z.B. Wirkungsgrad) bei den vier Faktorstufenkombinationen mit y_1, y_2, y_3 und y_4 bezeichnet. Damit ist

$\frac{y_2 + y_4}{2}$ der Mittelwert der Versuchsergebnisse des Faktors A auf der Stufe +,

$\frac{y_1 + y_3}{2}$ der Mittelwert der Versuchsergebnisse des Faktors A auf der Stufe -.

Die Differenz der Mittelwerte wird Effekt genannt und gibt ein Maß für den Faktor A an:

$$\text{Effekt A} = \frac{y_2 + y_4}{2} - \frac{y_1 + y_3}{2} \quad (3.1)$$

Analog ist der Effekt von B definiert:

$$\text{Effekt B} = \frac{y_3 + y_4}{2} - \frac{y_1 + y_2}{2} \quad (3.2)$$

Hängt der Effekt von A auf die Zielgröße vom jeweiligen Wert des Faktors B ab (oder umgekehrt), dann spricht man von einer Wechselwirkung AB. Da

$y_4 - y_3$ der Effekt von A ist, wenn B auf der Stufe + steht,

$y_2 - y_1$ der Effekt von A ist, wenn B auf der Stufe - steht,

ist die Differenz dieser beiden Effekte ein Maß für die Wechselwirkung AB:

$$\text{Effekt AB} = \frac{y_4 - y_3}{2} - \frac{y_2 - y_1}{2} = \frac{y_1 - y_2 - y_3 + y_4}{2} \quad (3.3)$$

Beurteilung der Signifikanz

Die Effekte können auch ganz einfach aus der Tabelle des Versuchsplans berechnet werden (Abb. 3.6 rechts). Addition der Stufen mit den entsprechenden Vorzeichen führt zum selben Ergebnis wie die Gleichungen 3.1 und 3.2. Die Vorzeichen der Wechselwirkung ergeben sich aus der Multiplikation der Spalten der Faktoren.

Die Signifikanz der erhaltenen Effekte wird durch einen Vergleich mit der Breite von Vertrauensbereichen, die aus der t-Verteilung ermittelt wurden, beurteilt. Die t-Verteilung ist eine Wahrscheinlichkeitsverteilung, die entwickelt wurde, um Tests mit Varianzen kleiner Stichproben (also geringem Versuchsumfang) durchführen zu können. In diesem Fall ist der Mittelwert der normalverteilten Daten nicht mehr normalverteilt, sondern t-verteilt.

Dazu wird zunächst ein Schätzwert für die Varianz der Einzelwerte berechnet, für den Fall, dass jede Faktorstufenkombination n-mal realisiert wurde:

$$s^2 = \frac{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 + s_4^2}{4} \quad (3.4)$$

mit dem Freiheitsgrad:

$$f = 4 \cdot (n - 1) = N - 4 \quad (3.5)$$

Dabei ist N die Anzahl aller Einzelwerte und jeder Effekt

$$\bar{d} = y_+ - y_- = \sum_{i=1}^4 (\text{Vorzeichen} \cdot y_i)$$

die Differenz zweier Mittelwerte von $N/2$ Einzelwerten bzw. die Summe der Faktorstufenkombinationen y_i mit jeweiligem Vorzeichen aus der Tabelle des Versuchsplans. Der Schätzwert für die Standardabweichung eines Effekts beträgt:

$$s_{\bar{d}} = \sqrt{\frac{4}{N} \cdot s^2} \quad (3.6)$$

Bei der Beurteilung der Signifikanz der Effekte \bar{d} wird üblicherweise mit der Breite des 95%-, 99%- und 99,9%-Vertrauensbereich verglichen. Diese Breite von $t \cdot s_{\bar{d}}$ vergrößert sich mit zunehmender gewünschter Sicherheit und ist für 99,9% damit am größten. Die entsprechenden t -Werte $t_{95\%}$, $t_{99\%}$ und $t_{99,9\%}$ sind vom Freiheitsgrad abhängig und können, sofern sie nicht bereits in einer Software eingebunden sind, aus Tabellen entnommen werden. Ist ein Effekt $\bar{d} \geq t \cdot s_{\bar{d}}$, so wird dieser als indifferent (für $t_{95\%}$), signifikant ($t_{99\%}$) oder hochsignifikant ($t_{99,9\%}$) klassifiziert. Trifft keiner der genannten Fälle zu, so wird der Effekt als nicht signifikant bezeichnet.

In dieser Arbeit wurde darauf geachtet, dass die Ergebnisse der Versuche möglichst signifikante oder hochsignifikante Effekte aufweisen, also mit mindestens 99%-iger Sicherheit echte Unterschiede aufweisen.

Boxplots

Mit Boxplots können Stichprobenverteilungen verglichen und untersucht werden. In Abbildung 3.7 sind die Komponenten eines mit der Software Minitab erzeugten Standard-Boxplots dargestellt. Zur schnellen Bestimmung der Streubreite und Zentraltendenz der Daten werden

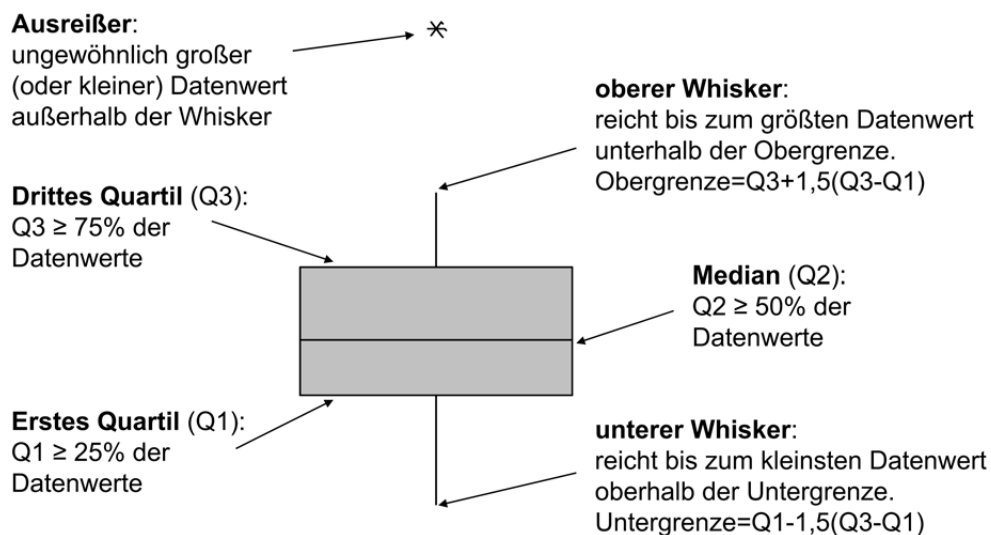


Abbildung 3.7: Boxplot einer Stichprobenverteilung. Die Daten werden in vier gleiche Teile (Quartile) eingeteilt.

diese in vier gleiche Teile (Quartile) geteilt. Das untere Ende der Box wird als erstes Quartil (Q1) bezeichnet. 25% der Werte sind kleiner als dieser oder gleich diesem Wert. Das zweite Quartil (Q2), auch Median genannt, gibt die Mitte (nicht zu verwechseln mit dem Mittelwert) an. 50% der Daten sind kleiner als dieser oder gleich diesem Wert. Entsprechend sind 75% der Werte kleiner als dieser oder gleich dem Wert des dritten Quartils (Q3). Die mittleren 50% der Daten (Q3-Q1) nennt man Interquartilbereich.

Der obere Whisker (bzw. untere Whisker) reicht bis zum größten Datenwert unterhalb der Obergrenze (bzw. oberhalb der Untergrenze). Es gilt: $Obergrenze = Q3 + 1,5(Q3 - Q1)$ und $Untergrenze = Q1 - 1,5(Q3 - Q1)$. Werte außerhalb dieser Grenzen werden als Ausreißer bezeichnet und sind als Stern dargestellt.

Der Median und der Interquartilbereich werden somit nicht von extremen Werten beeinflusst. Für Daten mit starker Schiefe stellen sie deshalb ein geeigneteres Maß für die Zentraltendenz und die Streubreite dar als der Mittelwert und die Standardabweichung.

Kapitel 4

Optimierung der Solarzellenschichten und Prozessschritte

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Prozessschritte der Herstellung von Polymersolarzellen erläutert, mit Ausnahme der Kathodenabscheidung und der dazugehörigen Zwischenschichten (siehe Kapitel 5, 6 und 7). Dabei werden die aus der Literatur bekannten Standardmaterialien und -methoden mit den in dieser Arbeit verwendeten verglichen und die Ergebnisse diskutiert.

4.1 ITO/PEDOT:PSS-Anode

Der transparente Frontkontakt ist für die Leistung von Polymersolarzellen (PSCs) von ähnlicher Bedeutung wie der in dieser Arbeit ausführlich untersuchte Rückkontakt. Als Standard hat sich in den letzten Jahren für PSCs und OLEDs die Kombination aus PEDOT:PSS auf ITO etabliert. Je nach Materialwahl, Herstellung und Art der Behandlung der Schichten ändern sich deren Eigenschaften wie z.B. die Austrittsarbeit, was direkte Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzellen haben kann [127].

4.1.1 ITO

ITO hat sich im Bereich der OLEDs bereits vor dem Aufkommen der PSC-Aktivitäten und ohne Verwendung einer PEDOT:PSS-Schicht als transparenter Kontakt etabliert. Kein anderes Material zeigt bei hoher Transmission gleichzeitig eine derart hohe Leitfähigkeit. Außerdem erfüllt es die Voraussetzung einer relativ großen Austrittsarbeit, um als Anode in PSCs geeignet zu sein. Diese Austrittsarbeit hängt entscheidend von der Sauberkeit der Oberfläche ab. Nach Reinigung mit organischen Lösungsmitteln wie Aceton und Isopropanol wird sie in der Literatur mit 4,4-4,5 eV angegeben [128, 129]. Dabei bleiben aber Kohlenstoffverunreinigungen an der ITO-Oberfläche übrig [129].

Um diese zu beseitigen, wurden diverse Reinigungsschritte untersucht: Eine UV-Ozon-Behandlung kann diese Verunreinigungen entfernen und führt zu einem Anstieg der Austritts-

arbeit [129, 130, 131], allerdings variiert der Betrag dieses Anstiegs in der Literatur. Manche Gruppen setzen ihre Proben kurz einem Sputterprozess aus [128, 129]. Doch bei diesem Prozess wird nicht nur effektiv der Kohlenstoff von der Oberfläche entfernt, sondern es geht auch Sauerstoff aus der ITO-Schicht verloren. Dadurch sinkt die Austrittsarbeit ab [129]. Desweiteren wird ITO mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) [128], Säuren und Basen [132] auch in Kombination mit UV-Ozon [131], verschiedenen Plasmen [133, 134] und diversen Kombinationen [129, 130, 135] gereinigt. Bei der Anwendung all dieser Schritte werden mehr oder weniger große Änderungen der Austrittsarbeit beobachtet. Sugiyama et al. identifizierten insgesamt drei Faktoren, die die Austrittsarbeit wesentlich beeinflussen: 1. Kohlenstoff-Verschmutzungen, 2. das O/In-Verhältnis und 3. das In/Sn-Verhältnis auf der Oberfläche, wobei sie die Stärke der Einflüsse mit 2. > 1. > 3. einordneten [129]. Bei der Behandlung der ITO-Schicht mit Säuren und Basen muss dazu noch beachtet werden, dass Teile davon adsorbiert werden. Das führt zur Bildung von Oberflächendipolen [136]. Aber auch an plasmageätztem ITO kann sich Wasser in Ionen und Protonen aufspalten.

Die Beseitigung von Verschmutzungen auf der ITO-Oberfläche durch z.B. UV-Behandlung führt naheliegenderweise auch zu Änderungen der elektrischen Eigenschaften der Solarzelle. Wen et al. beobachteten einen Anstieg des Kurzschlussstroms. Bei längerer UV-Behandlung in Sauerstoffatmosphäre erhöht sich jedoch der Sauerstoffanteil im ITO und senkt damit den Kurzschlussstrom ab [137].

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Auswirkung von verschiedenen Reinigungsmethoden auf die Leistung kompletter Zellen hin untersucht. Für diese Vergleiche wurden ausschließlich ITO-beschichtete Glassubstrate (Merck KGaA) verwendet.

Zunächst konnte festgestellt werden, dass unabhängig von den verwendeten Reinigungsmitteln eine Hochdruckreinigung der zurechtgeschnittenen Substrate mit Stickstoff zu deutlich homogeneren organischen Schichten führt. Offensichtlich werden beim Schneiden der Substrate kleinste Splitter erzeugt, die sich z.T. auch noch nach einem Ultraschallbad auf der ITO-Schicht befinden. Desweiteren wurde die Wirkung verschiedener Lösungsmittel und diverser Reinigungsschritte auf die Solarzellenparameter untersucht: Aceton/Isopropanol/destilliertes Wasser, jeweils hintereinander im Ultraschallbad, bzw. nur als alleiniger Schritt. Zum Vergleich wurde auch die von HC Starck vorgeschlagene Prozedur für die Behandlung von ITO für optimale Eigenschaften einer nachfolgenden PEDOT:PSS-Schicht durchgeführt. Ferner wurden einige Proben überhaupt nicht ins Ultraschallbad gesteckt und nur einer Stickstoff-Hochdruckreinigung unterzogen. Überraschenderweise zeigten sich keine signifikanten Unterschiede und deshalb wurde auf eine Reinigung im Ultraschallbad mit Lösungsmitteln gänzlich verzichtet.

Auch der (zunächst) obligatorische Plasmaätzschritt wurde untersucht. Der Vergleich zweier Anlagen und die Variation des Sauerstoffgehaltes brachte keine einheitlichen Unterschiede zu Tage. In mehreren Chargen zeigten Zellen mit nichtgeätztem ITO sogar die besten Wirkungsgrade. Zwar sinkt die Oberflächenspannung nach dem Ätzen beträchtlich und die darauffolgende PEDOT:PSS-Schicht (siehe Abschnitt 4.1.2) verteilt sich leichter auf der Substratoberfläche, aber auch ohne den Ätzschritt konnten ausreichend gute PEDOT:PSS-Schichten realisiert wer-

den. Deshalb wurde im Folgenden auch auf das Plasmaätzen verzichtet. Als Standardreinigung und Behandlung wurde daher nur noch die Stickstoff-Hochdruckreinigung der Substrate durchgeführt. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse beruhen, sofern nicht explizit angegeben, auf Zellen mit derart behandelten ITO-Schichten. Dadurch konnte ohne Einbußen der Zelleffizienzen eine spürbare Zeitersparnis bei der Herstellung erreicht werden.

4.1.2 PEDOT:PSS

Trotz der im vorherigen Kapitel beschriebenen guten Eigenschaften von ITO als Anode in organischen Bauteilen tauchen auch Probleme durch Degradation auf. Scott et al. stellten fest, dass es bei ihren PLEDs zur Oxidation des Polymers kam und identifizierten die ITO-Schicht als die wahrscheinliche Sauerstoffquelle [138]. Darüber hinaus beobachteten sie die Bildung von lokalen elektrischen Kurzschlüssen. In ihrer Schlussfolgerung nannten sie die Einführung einer möglichen Grenzflächenschicht zwischen ITO und dem Polymer als Abhilfe. Diese zusätzliche Schicht muss nicht besonders transparent und leitfähig, aber möglichst dünn sein. Yang et al. konnten diese Idee mit Polyanilin (PANI) in einer PANI/ITO-Anode erfolgreich demonstrieren [139].

Die ersten Einsätze von PEDOT:PSS in einer PLED-Anode wurden 1997 berichtet [140, 141]. Das konjugierte Polymer PEDOT ist in purer Form nicht löslich und im neutralen Zustand auch nicht stabil, da es sehr schnell oxidiert [142]. Im dotierten Zustand zeichnet es sich jedoch neben seiner hohen Leitfähigkeit durch seine hohe Transparenz in dünnen oxidierten Schichten aus und besitzt darüber hinaus sehr gute Stabilitätseigenschaften [143]. Durch Zugabe des Polyelektrolyten PSS wird PEDOT in Wasser, aber nicht in anderen üblichen Lösungsmitteln löslich. Die Polystyrolsulfonsäure gibt ein Proton ihrer HSO_3 -Gruppe an ein Schwefelatom des PEDOT ab. Dadurch wird das PEDOT positiv dotiert, während gleichzeitig das nun negative PSS Ladungsneutralität garantiert.

Jönsson et al. zeigten, dass das Verhältnis von PEDOT zu PSS die Leitfähigkeit beeinflusst [142]. Bei größeren Anteilen von PEDOT steigt diese an. Daraus kann geschlossen werden, dass PEDOT die Ladungsträgerkomponente ist. Neben der Stärke der Dotierung spielt aber auch die Morphologie eine wichtige Rolle. Durch Zugabe von Stoffen wie Sorbitol oder Dimethylsulfoxid (DMSO) wurden Leitfähigkeitsverbesserungen um einen Faktor 600 gemessen. Dabei wurde beobachtet, dass das Verhältnis von PEDOT zu PSS an der Oberfläche 2-3 mal größer ist als bei PEDOT-Schichten ohne Zusatzstoffe. Die hochohmige PSS-Hülle, welche das PEDOT umgibt, scheint in ihrer Stärke abzunehmen, wodurch sich die Verbindung der leitenden PEDOT-Körner verbessert [142]. Wir konnten kürzlich zeigen, dass derartig hochleitfähige PEDOT-Varianten auch ohne ITO-Schicht als Anode in Polymersolarzellen bei nahezu äquivalenten Zellwirkungsgraden einsetzbar sind [144].

Das höchste besetzte Orbital (HOMO) des PEDOT liegt zwischen der Austrittsarbeit der ITO-Schicht und dem HOMO der üblicherweise verwendeten Polymeren. Damit bewirkt die PEDOT-Schicht eine Abnahme der Barrierenhöhe für Löcherinjektion bei PLEDs [145] bzw. eine Erhö-

hung der Leerlaufspannung bei PSCs. Je nach PEDOT-Sorte variieren folglich die elektrischen Parameter einer Solarzelle, also U_{oc} , j_{sc} und FF und damit auch der Wirkungsgrad. Dies wird einer Umordnung des isolierenden PSS auf dem PEDOT zugeschrieben, welche die Ladungsinjektion an der Grenzfläche zwischen Anode und photoaktiver Schicht modifiziert [146].

In dieser Arbeit wurde hauptsächlich die für PSCs und OLEDs in Kombination mit ITO übliche Standardvariante Baytron AI 4083 verwendet. Die Optimierung der PEDOT:PSS-Schicht wurde an kompletten Zellen vorgenommen. Ein großer Schwerpunkt lag dabei auf der Auswirkung der Schichtdicke. Dazu wurde die Standardlösung mit destilliertem Wasser (DI-Wasser) bzw. Isopropanol gemischt. Neben dem Verdünnungsgrad wurde parallel auch mittels Parametervariation des Schleuderprozesses Einfluss auf die Schichtdicke ausgeübt. Die homogensten und in Zellen geeignetsten PEDOT:PSS-Schichten wurden mit einer 1:1-Verdünnung durch DI-Wasser erreicht. Die damit produzierten Schichtdicken liegen im Bereich von 40-50 nm (aus REM-Aufnahmen). Das Filtern der Lösung wirkte sich zwar tendenziell positiv auf die Homogenität der Schicht aus, ist aber nicht zwingend notwendig und wurde deshalb nicht weiterverfolgt. Und auch auf das Ausheizen der Schicht, wie es vom Hersteller empfohlen ist und von den meisten Gruppen auch durchgeführt wird, kann ohne negative Auswirkungen auf die Zelleigenschaften verzichtet werden.

4.2 Absorberschicht

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse basieren auf BHJ Polymersolarzellen mit P3HT als Donator und PCBM als Akzeptor. Für eine bestmögliche Konversion des Lichts in elektrische Energie bedarf es jedoch der optimalen Einstellung einiger Parameter. Neben Materialwahl, -konzentration und -mischungsverhältnis wirken sich vor allem auch die Trocknungsbedingungen bei der Herstellung der Absorberschicht und ein anschließender Ausheizschritt signifikant auf die Eigenschaften der Solarzellen aus.

4.2.1 Absorberlösung

P3HT

Das P3HT wurde käuflich von Rieke Metals, Inc. erworben. Dabei steht neben dem Standardprodukt („normal“) auch eine „electronic grade“ Version („E-grade“) zur Verfügung. Letztere zeichnet sich neben einem etwas günstigeren Preis vor allem durch deutlich geringere Zink- und Brom-Anteile aus (Zn und Br werden für die Synthetisierung benötigt). In mehreren Chargen und bei verschiedenen Parameterkonfigurationen wurden die beiden P3HT-Versionen miteinander verglichen. Dabei zeigten in allen Versuchen, mit z.T. auch neu angesetzten Absorberlösungen, Zellen mit E-grade stets eine höhere Leerlaufspannung (ca. 10-20 mV) bei gleichzeitig leicht niedrigerem Kurzschlussstrom (Abb. 4.1).

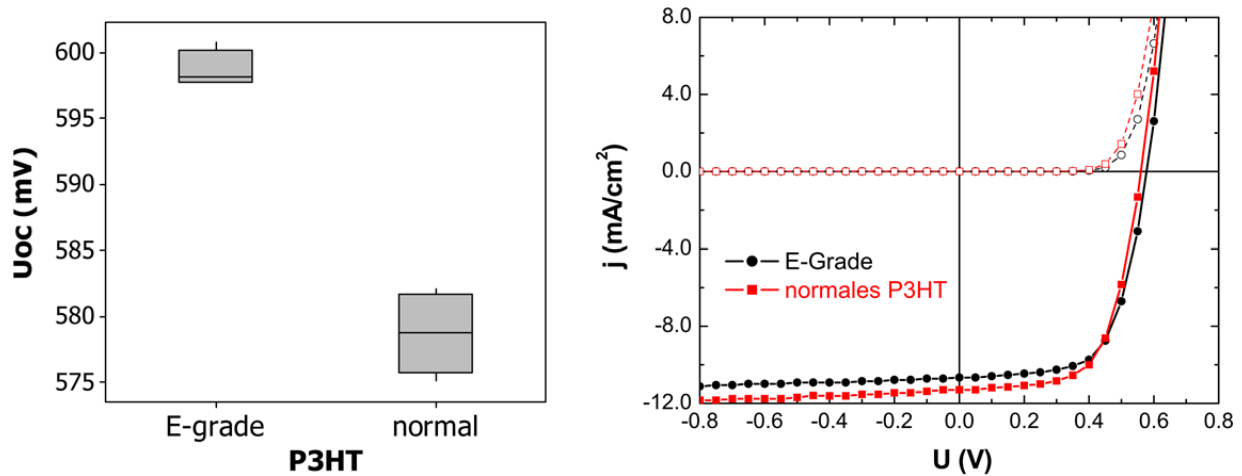


Abbildung 4.1: P3HT-Vergleich: Der Boxplot links zeigt die signifikanten Unterschiede von U_{oc} zwischen „E-grade“ und „normal“. Rechts sind zwei typische Strom-Spannungskennlinien mit (volle Symbole) und ohne Beleuchtung zu sehen. Der Kurzschlussstrom ist bei normalem P3HT etwas höher bei gleichzeitig aber niedrigerer Leerlaufspannung.

PCBM

Das C_{60} -Derivat PCBM wurde von Solenne BV bezogen. Während der Anfertigung dieser Arbeit wurde neben dem Standardmaterial (scientific grade) mit einer Reinheit von >99,5% auch neu eine günstigere Variante mit >99% Reinheit (technical grade) angeboten. Vergleiche der beiden Typen zeigten im Rahmen des möglichen Versuchsumfanges keine eindeutigen signifikanten Unterschiede. So kann aus Kostengründen auch auf das >99%-ige PCBM zurückgegriffen werden, wengleich das Material mit der höheren Reinheit im Durchschnitt leicht bessere Ergebnisse liefert. Insbesondere die Leerlaufspannungen liegen etwas über den Werten des >99%-Materials.

Lösungsmittel und Mischungsverhältnis

Die Wahl des Lösungsmittels ist einer der entscheidenden Faktoren für die Morphologie (Kapitel 4.2.2) der Absorberschicht einer Polymersolarzelle (siehe z.B. [147] und Referenzen darin). In dieser Arbeit wurde weitgehend wasserfreies o-Dichlorbenzol der Fa. Sigma-Aldrich verwendet. Neben dem Lösungsmittel sind natürlich auch andere experimentelle Einflussgrößen wie Umgebungsbedingungen, verwendete Materialien und Geräte, Nachbehandlung der Schicht usw. zu beachten. Dies hat zur Folge, dass sich die optimale Parameterkonfiguration zur Herstellung des Absorbers von Gruppe zu Gruppe unterscheidet [148].

Das Mischungsverhältnis von P3HT:PCBM unserer Standardlösung beträgt 1:0,9. Damit liegt es ganz im Bereich von 1:0,8 [149, 150] bis 1:1 [151] der meisten Veröffentlichungen auf dem

Gebiet der Hocheffizienz-Solarzellen. Aber auch schon kleine Änderungen dieses Verhältnisses wirken sich auf die Zelleigenschaften aus. Abbildung 4.2 zeigt Quanteneffizienzmessungen (QE) für Absorber mit den Mischungsverhältnissen von P3HT:PCBM zu 1:1, 1:0,9 und 1:0,8. Die Höhe der Quantenausbeuten schwankt je nach Qualität der jeweiligen Zellen ein wenig,

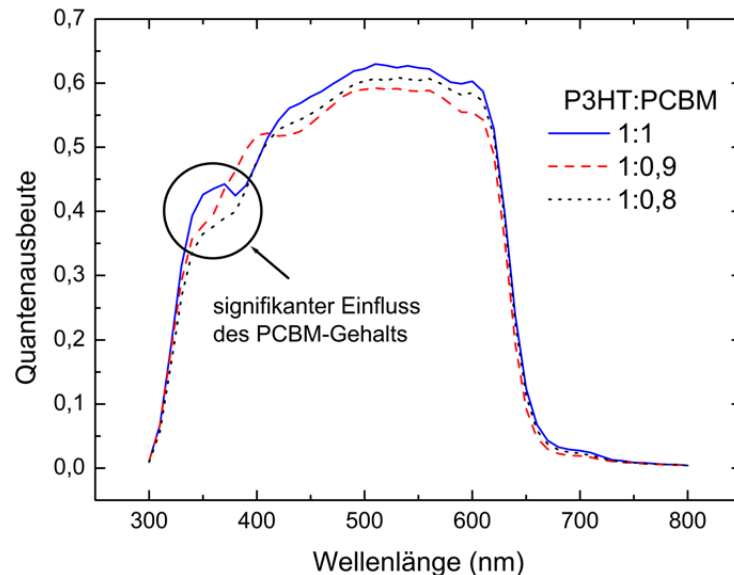


Abbildung 4.2: Einfluss des PCBM-Gehalts auf die Quantenausbeute für verschiedene P3HT:PCBM-Mischungsverhältnisse.

aber im Bereich von 300-400 nm sind deutliche, spezifische Unterschiede im Verlauf erkennbar, die unabhängig davon auftreten. Mit zunehmendem PCBM-Anteil bildet sich um 350 nm ein Plateau. Diese Beobachtung kann der Absorption des PCBMs in diesem Bereich zugeschrieben werden [152]. Für größere Wellenlängen spielt dagegen der PCBM-Anteil in der QE keine große Rolle.

Segregation bei sehr hoher Konzentration

Um eine maximale Absorption der Polymersolarzelle zu erreichen, sollte die Absorberschicht möglichst dick sein. Dies kann durch einen höheren Feststoffanteil der Absorberlösung erreicht werden. Der aus unseren Experimenten ermittelte optimale Massenanteil im Lösungsmittel liegt für unsere Bedingungen für P3HT jedoch nur bei ca. 1,9%. Bei höheren Feststoffkonzentrationen verschlechtert sich der Kurzschlussstrom wieder, da aufgrund der dickeren Schicht mehr erzeugte Ladungsträger vor Erreichen der entsprechenden Elektrode rekombinieren. Außerdem besteht die Gefahr einer großflächigen Segregation der einzelnen Bestandteile bei höheren Konzentrationen. Hierzu wurde ein Versuch mit einer Lösung, die den dreifachen Feststoffanteil

unserer Standardlösung hatte, direkt auf Glas bzw. ITO durchgeführt. Dabei trat bei unterschiedlichen Trocknungsbedingungen Folgendes zu Tage: 1. Die Probe wurde nach Absorberauftrag (gerakelt) sofort auf eine Heizplatte mit 120 °C gelegt. Das Resultat war eine homogene, dunkle Schicht. 2. Die Probe wurde an Luft getrocknet. Durch die längere Trocknungszeit kommt es zur Bildung von Kristalliten mit Größen im Mikrometerbereich, z.T. stehen diese senkrecht zum Substrat. 3. Die Trocknung erfolgte unter einer Abdeckung im Lösungsmitteldampf. Die nochmals längere Trocknungszeit führte zu einer deutlichen Zunahme von Kristalliten. Die

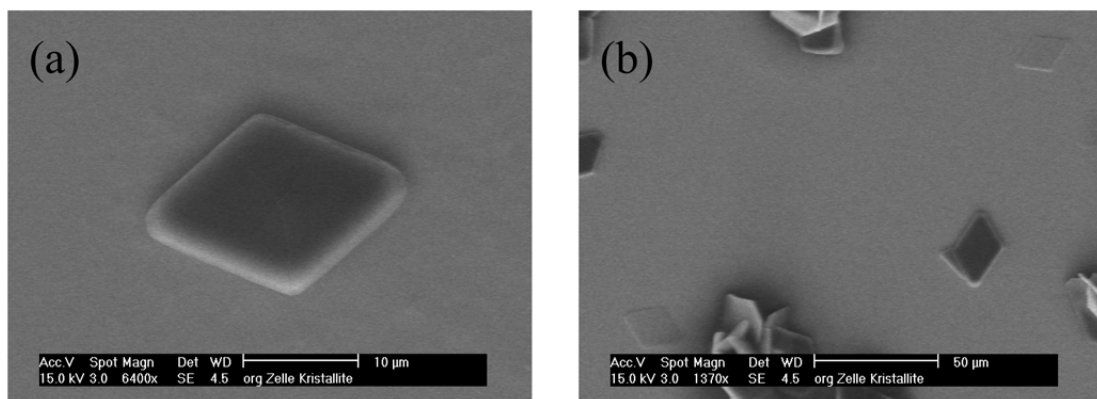


Abbildung 4.3: REM-Aufnahme von Kristalliten im Absorber. Bei Absorberlösungen mit hoher Materialkonzentration kann es bei hinreichend langer Trocknungsdauer zur Bildung von Kristalliten in der Absorberschicht kommen. (a) zeigt einen einzelnen rautenförmigen Kristalliten, (b) mehrere Kristallite, z.T. auch als Konglomerat. EDX-Messungen deuten stark darauf hin, dass die Kristallite aus PCBM bestehen.

REM-Aufnahmen von Abbildung 4.3 zeigen links einen einzelnen Kristalliten in der typischen Rautenform und rechts mehrere Kristallite, auch als Konglomerate angeordnet, wobei die Kristallite sowohl parallel und auch senkrecht zueinander angeordnet sind. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) auf einem Kristalliten und unmittelbar daneben offenbart deutliche Differenzen. Da außerhalb der Kristallite neben dem erwarteten Kohlenstoffsignal auch ein deutliches Schwefelsignal auftritt, muss hier zumindest teilweise P3HT vorhanden sein. Eine andere Schwefelquelle ist hier aufgrund des Verzichts von PEDOT:PSS nicht vorhanden. Auf den Kristalliten dagegen ist kein Schwefelpeak erkennbar, es scheint sich deshalb um reine PCBM-Kristallite zu handeln.

Mischen des Absorbers

Um zu gewährleisten, dass mit neu angesetzten Absorberlösungen auch reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können, ist eine vollständige Auflösung der organischen Materialien im

Lösungsmittel Voraussetzung. Zur Untersuchung dieses Sachverhalts wurden Lösungen mit Hilfe entweder eines Magnetrührers, eines Schüttlers oder eines Homogenisators gemischt. Auch wenn kleine Unterschiede in kompletten Zellen sichtbar wurden, so waren im Rahmen des Versuchsumfangs keine eindeutigen statistisch signifikanten Unterschiede erkennbar. Die Dauer des Mischens, z.B. 30 min oder gar mehrere Tage rühren, ist ebenfalls nicht entscheidend, solange die Feststoffe gelöst sind.

Aus Gründen optimaler Versuchsdurchführung und höchstmöglicher Vergleichbarkeit wurde, sofern nicht anders vermerkt, für die Absorberlösungen stets das PCBM mit >99,5%-Reinheit, P3HT (E-grade) und wasserfreies o-Dichlorbenzol verwendet. Bei einem P3HT:PCBM-Verhältnis von 1:0.9 und einem 1,9%-igem Massenanteil erfolgte das Mischen mittels Magnetrührer.

4.2.2 Morphologie der Absorberschicht

Eine optimale Morphologie von Donator und Akzeptor ist von entscheidender Wichtigkeit für die Leistungsfähigkeit von Polymersolarzellen. Die Schwierigkeit besteht darin, eine gute Durchmischung der beiden Materialien bei gleichzeitiger Ausbildung zweier sich gegenseitig durchdringender Netzwerke der beiden Materialien zu gewährleisten. Ersteres ist notwendig, damit möglichst viele durch Lichtanregung erzeugte Exzitonen eine Donator/Akzeptor-Grenzfläche erreichen können und dort zu freien Ladungsträgern aufspalten. Letzteres ist unverzichtbar für den Transport dieser Ladungsträger zur entsprechenden Elektrode. Zur Steuerung bzw. Verbesserung der Morphologie stehen neben geeigneter Materialparameter vor allem die Kontrolle der Trocknungsbedingungen [151] sowie die thermische Nachbehandlung als Werkzeuge zur Verfügung [153].

Einfluss der Trocknungsbedingungen

Die Trocknung der Absorberschicht kann in verschiedener Weise beeinflusst werden. Erst kürzlich wurde der positive Effekt von Additiven wie z.B. Alkandithiol in der Absorberlösung entdeckt [154, 155]. Diese lösen nur das Fulleren und besitzen gleichzeitig einen höheren Siedepunkt als das eigentliche Lösungsmittel. Dadurch entsteht während des Trocknungsprozesses neben der Polymeraggregatphase und der Polymer-Fulleren-Phase auch eine Fulleren-Alkandithiol-Phase. Die Folge sind größere untereinander verbundene Polymer-Gebiete und größere poröse Fulleren-Domänen nach der Trocknung. Die Additive beeinflussen zwar den Trocknungsprozess, sind aber in der trockenen Schicht nicht mehr enthalten.

Die erste Veröffentlichung über dramatische Wirkungsgradverbesserungen durch langsames, kontrolliertes Trocknen der Absorberschicht konnten Li et al. 2005 für sich in Anspruch nehmen [151]. Sie bedeckten dazu direkt nach dem Schleudern des Absorbers die noch feuchten Schichten mit einer Petrischale (mittlerweile auch als „solvent annealing“ bekannt). Dadurch befinden sich die Proben im Lösungsmitteldampf und trocknen dementsprechend langsamer

als direkt an Luft. Es kommt zur Bildung von selbstorganisierten Strukturen im P3HT:PCBM-Mischsystem. Shrotryia et al. stellten für langsam getrocknete Schichten fest, dass die Löcherbeweglichkeit um zwei Größenordnungen steigt [156] und somit der Ladungstransport von Elektronen und Löcher unter ausgewogeneren Beweglichkeiten stattfinden kann.

Im Laufe dieser Arbeit wurden am ZSW verschiedene Methoden zur Behandlung der Absorberschichten, welche Auswirkungen auf die Trocknung mit sich bringen, untersucht. Folgende Punkte führten zu einer Erhöhung der Leerlaufspannung im Vergleich zur Trocknung der Absorberschichten an Luft ohne sonstige zusätzliche Maßnahmen:

- Aufschleudern in Glovebox (extern durchgeführter Versuch am LTI, Universität Karlsruhe)
- schnelleres oder längeres Schleudern (in diesem Fall sind die Proben nach dem Schleudern bereits trocken, normalerweise sind sie noch feucht)
- niedrigere Materialkonzentration in der Absorberlösung
- Monochlorbenzol (Siedepunkt bei 132 °C) anstelle von o-Dichlorbenzol (Siedepunkt bei 179 °C)
- Trocknung unter einer stickstoffdurchfluteten Abdeckung
- sofortige Trocknung der nassen Absorberschichten mit N₂- oder He-Gas

Zum Teil konnten dadurch die Leerlaufspannungen um über 100 mV gesteigert werden, allerdings bei gleichzeitiger Abnahme des Kurzschlussstroms, so dass damit keine Wirkungsgradsteigerungen verknüpft waren. Bei kurzer Betrachtung stellt man fest, dass alle aufgelisteten Maßnahmen zu einer schnelleren Trocknung der Absorberschicht führen.

Eine kontrollierte, langsame Trocknung wurde dagegen ähnlich wie bei Li et al. durch das Abdecken der Proben direkt nach dem Aufschleudern mit einem kleinen Plastikdeckel realisiert. Dadurch erhöht sich die Trocknungsdauer um ca. einen Faktor 5. Zwar zeigen die Solarzellen eine etwas kleinere Leerlaufspannung, aber der gleichzeitige deutliche Anstieg des Kurzschlussstroms macht diesen Nachteil mehr als wett und führt zu signifikant besseren Wirkungsgraden.

Ausheizen der Absorberschicht

Neben einer kontrollierten Trocknung kann die Morphologie der Absorberschichten von Polymersolarzellen auch durch Ausheizen positiv beeinflusst werden (siehe [157] und Referenzen darin). Li et al. bemerkten nach dem Ausheizen eine Rotverschiebung der Absorption [158]. Sie begründeten dies mit einer Verbesserung der Wechselwirkung zwischen den P3HT-Ketten. Dadurch sind die π -Elektronen stärker delokalisiert, was zu einer Verminderung der Bandlücke und der erwähnten Rotverschiebung führt.

Yang et al. stellten fest, dass sich die Kristallinität der Schichten durch Ausheizen erhöht und

sich die beiden Materialien entmischen. Sie beobachteten eine Verlängerung der P3HT-Kristalle um durchschnittlich über 50% und folgerten daraus, dass sich das interpenetrierende Netzwerk der beiden Materialien verbessert und damit ein effizienterer Löcher- und Elektronentransport gewährleistet ist [159].

Nach mehreren Versuchsreihen hat sich für unsere Bedingungen eine Kombination von langsamem Trocknen der Absorberschicht und unmittelbar danach durchgeführtem Ausheizen als am nutzbringendsten erwiesen. Unabhängig davon kann ein Ausheizschritt nach dem Aufbringen der Kathode für die Leistung der Solarzelle vorteilhaft bzw. nötig sein (siehe Kapitel 5, 6 und 7).

In Abbildung 4.4 wird die Quanteneffizienz zweier Zellen mit langsam getrockneter und ausgeheizter bzw. schnell getrockneter und nicht ausgeheizter Absorberschicht verglichen. Eine

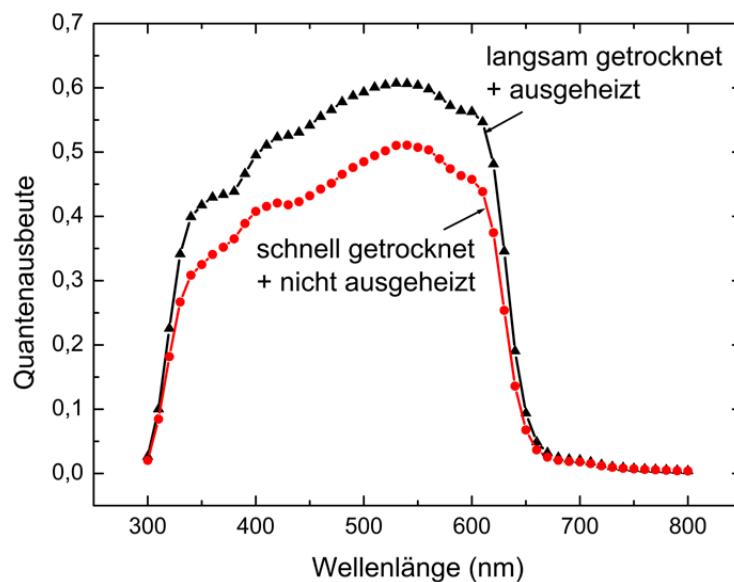


Abbildung 4.4: Quanteneffizienz für langsam getrockneten und ausgeheizten (Dreiecke) bzw. schnell getrockneten und nicht ausgeheizten (Kreise) Absorber. Die Zellen wurden mit >99%-igem PCBM und einer NaF/Al-Kathode hergestellt.

Rotverschiebung ist nur in sehr geringem Maße zu erkennen. Dagegen ist die Steigerung der Quanteneffizienz bei langsamem Trocknen augenscheinlich. Offensichtlich kann dadurch ein besserer Transport der Ladungsträger hin zur Kathode realisiert werden. Denn neben dem Kurzschlussstrom zeigt auch der Füllfaktor einen spürbaren Anstieg¹, was auf eine Reduzierung des Serienwiderstandes hindeutet (Abb. 4.5).

¹Die Balken in Abb. 4.5 stellen das 95%-Konfidenzintervall dar. Dieses gibt an, dass bei einer Stichprobe der tatsächliche, aber unbekannte Wert zu 95% innerhalb dieses Intervalls liegt.

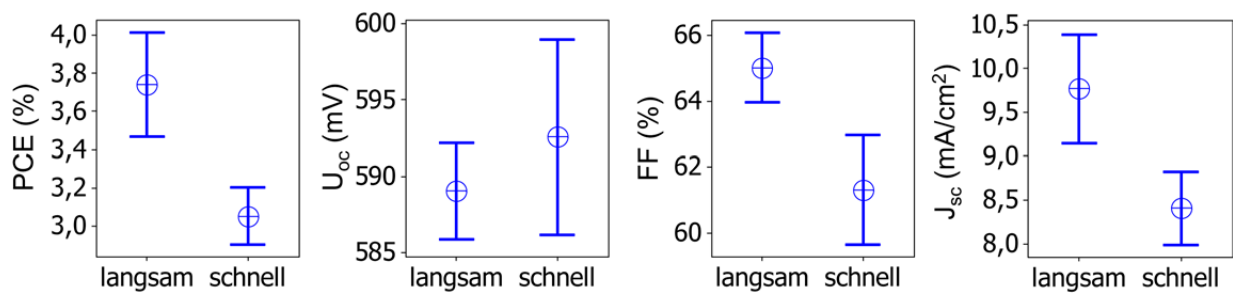


Abbildung 4.5: Elektrische Zellparameter für langsam getrockneten und ausgeheizten (jeweils links) bzw. schnell getrockneten und nicht ausgeheizten (jeweils rechts) Absorber. Langsames Trocknen bewirkt einen signifikanten Anstieg von j_{sc} und FF und damit auch des Wirkungsgrades (die 95%-Konfidenzintervalle überlappen sich nicht). Dagegen reduziert sich der Mittelwert von U_{oc} ein wenig.

4.2.3 Einfluss des Absorbers auf die Leerlaufspannung

In Kapitel 2.4 wurden bereits die Leerlaufspannung in Polymersolarzellen und die zu deren Entstehung vorherrschenden Modelle diskutiert. Im Wesentlichen bestimmen zwei Punkte die Größe der Leerlaufspannung: Die effektive Bandlücke sowie die Kontakte bzw. die Metall/Organik-Grenzfläche (Kap. 2.5).

Im Laufe dieses Kapitels wurden Steigerungen von U_{oc} durch schnelleres Trocknen des Absorbers und durch Wahl der P3HT-Variante „E-grade“ anstelle von „normal“ vorgestellt. Wie bereits erwähnt wurde, sind beim „E-grade“ die Anteile der Zn- und Br-Reste aus der Synthese geringer. Das könnte zur Folge haben, dass sich die Energieniveaus der Molekülorbitale leicht verschieben und sich dadurch die effektive Bandlücke des Absorbergemisches etwas vergrößert. Eine genaue Betrachtung des Trocknungsverhaltens offenbart allerdings Überraschendes und lässt eine andere Schlussfolgerung plausibler erscheinen: Proben mit Absorberlösungen, die P3HT „E-grade“ enthalten, trocknen bei gleicher Materialkonzentration stets 2-3 mal schneller als jene mit „normalem“ P3HT. Dies ist unabhängig davon, ob der Trocknungsvorgang langsam unter einem Plastikdeckel im Lösungsmitteldampf oder schnell an Luft stattfindet. Laut Herstellerangaben sind die Molekulargewichte beider Sorten ungefähr gleich, so dass diese mögliche Einflussgröße außer Acht gelassen werden kann. Erhöhungen der Leerlaufspannung in Zusammenhang mit der Absorberschicht hängen offenbar immer mit einer schnelleren Trocknung zusammen.

Dass die Wahl des Lösungsmittels des Absorbers Auswirkungen auf die IU-Kennlinie hat, wurde u.a. auch von Kim et al. beobachtet [160]. Proben mit Monochlorbenzol (MCB) zeigten bei ihnen ähnlich wie bei uns nur bescheidene Effizienzen, aber eine deutlich höhere Leerlaufspannung im thermisch unbehandelten Fall als Proben mit Dichlorbenzol (DCB). Dafür besitzen die DCB-prozessierten Proben bessere Füllfaktoren und Kurzschlussströme. Dieser Sachverhalt wird der langsameren Trocknung bei DCB zugeschrieben. Dadurch hat das P3HT mehr Zeit sich hin zur darunterbefindenden PEDOT:PSS-Schicht zu segregieren, während beim MCB die Materialien P3HT und PCBM des Absorbers durch die schnellere Trocknung homogener verteilt sind. Eine zumindest dünne Schicht des Löcherleiters P3HT an der Anode und des Elektronenleiters PCBM an der Kathode könnte unerwünschte Rekombination an den Elektroden minimieren. Ähnlich könnte eine zusätzlich abgeschiedene dünne PCBM-Schicht auf dem Absorber wirken. Ein erster Versuch mit einer gesprühten PCBM-Schicht direkt auf den Absorber, und damit in direktem Kontakt zur Kathode, führte aber leider nicht zu einer Verbesserung der Zelleigenschaften. Ausheizen der fertigen Zellen bewirkt bei DCB-prozessierten Proben mit reinen Al-Kontakten eine Erhöhung der Leerlaufspannung sowohl bei Kim et al. [160] als auch bei uns (siehe Kapitel 5). Beim zusätzlichen Einsatz von Zwischenschichten (Kapitel 6) steigert sich U_{oc} durch Ausheizen nicht mehr. Bei MCB-prozessierten Proben oder sonstigen schnell getrockneten Proben (z.B. durch schnelles Trocknen mit N_2 -Gas) sinken nach dem Ausheizen die vorher sehr hohen Leerlaufspannungen sehr stark ab, und das schon nach wenigen Sekunden auf der Heizplatte. Beide Punkte deuten darauf hin, dass U_{oc} weitgehend durch die Kontakte und die Grenzflächeneffekte zwischen Metall und Organik und nur marginal durch die Morphologie innerhalb des Absorbers bestimmt zu sein scheint, da innerhalb des kurzen Ausheizzeitraumes eine Morphologie-

Änderung im Absorbervolumen äußerst unwahrscheinlich ist. Eine schnelle Trocknung würde demnach die Oberfläche des Absorbers, welche die entscheidende Grenzfläche mit der Metall-Kathode bildet, entscheidend modifizieren.

Trotzdem ist damit eine Abhängigkeit der Morphologie des Absorber-Bulks von der Trocknung in keiner Weise widerlegt.

Kapitel 5

Kathodenabscheidung: Vergleich thermisches Verdampfen und Sputtern

Die Wahl des Kathodenmaterials und des Abscheideverfahrens hat generell einen großen Einfluss auf die Eigenschaften einer Polymersolarzelle. Dabei wird für die Aufbringung der Kathoden auf organischen Schichten üblicherweise auf thermisches Verdampfen zurückgegriffen. Die für industrielle großflächige Anwendungen häufig eingesetzte Kathodenzerstäubung (auch Sputtern genannt) wird aufgrund möglicher Schädigung der Absorberschicht gewöhnlich vermieden, trotz Vorteilen bezüglich Durchsatz und Reproduzierbarkeit.

In diesem Kapitel werden die Auswirkungen der Abscheideverfahren auf die elektrischen Zellparameter verglichen und analysiert. Dabei wird gezeigt, dass bei geeigneter Parameterwahl der Sputterbedingungen und einem nachgestellten Heizschritt Zellen mit gesputterter Kathode durchaus gleichwertige Effizienzen liefern können. Damit wird der Grundstein für semitransparente Polymersolarzellen mit einer transparenten gesputterten Kathode gelegt (siehe Kapitel 7).

Die Unterschiede der beiden Prozesse sind auch schon optisch deutlich zu erkennen. Abbildung 5.1 zeigt zwei REM-Aufnahmen von einer thermisch verdampften (a) und einer gesputterten (b) Aluminium-Schicht auf Glas. Die Kristallkörner bei gesputtertem Aluminium sind offenkundig größer als bei thermisch verdampftem Aluminium. Kim et al. schreiben größere Körner einer relativ hohen Substrattemperatur zu, die durch den Beschuss der hochenergetischen Teilchen herrührt [117]. Allerdings zeigen Temperaturmessungen in unseren verwendeten Abscheideanlagen, dass beim Sputtern die Substrate spürbar kühler bleiben. Offensichtlich gibt es noch andere Parameter, die beim Wachstum der Körner mitspielen.

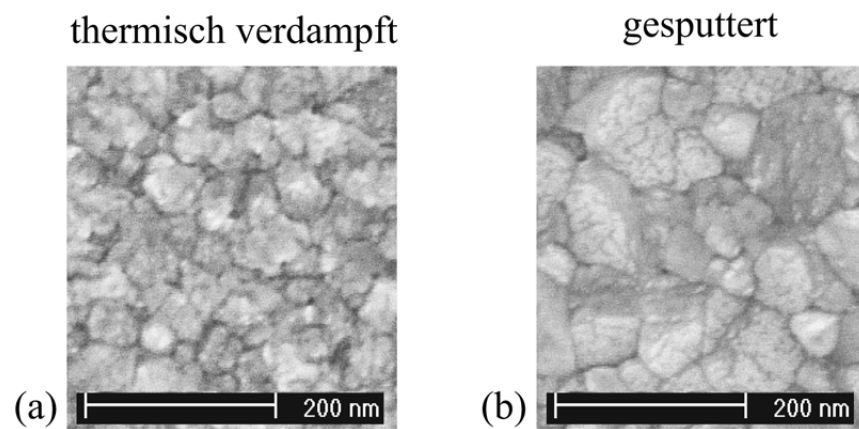


Abbildung 5.1: REM-Aufnahmen von Aluminium auf Glas. Die thermisch verdampfte Schicht (a) zeigt eine feinkörnigere Kristallitstruktur als das gesputterte Aluminium (b) [161].

5.1 Auswirkungen der Kathodenabscheidung auf die elektrischen Zelleigenschaften

Die Unterschiede zwischen unseren ansonsten identischen Zellen mit thermisch verdampftem (th) und gesputtertem (sp) Aluminium als Kathode könnten kaum drastischer ausfallen [161]. Abbildung 5.2 zeigt typische Strom-Spannungskennlinien mit thermisch verdampftem (a) und gesputtertem (b) Aluminium nach verschiedenen langem und mit verschiedenen Temperaturen durchgeführtem Ausheizen der kompletten Zellen. Das Ausheizen wurde an unverkapselten Zel-

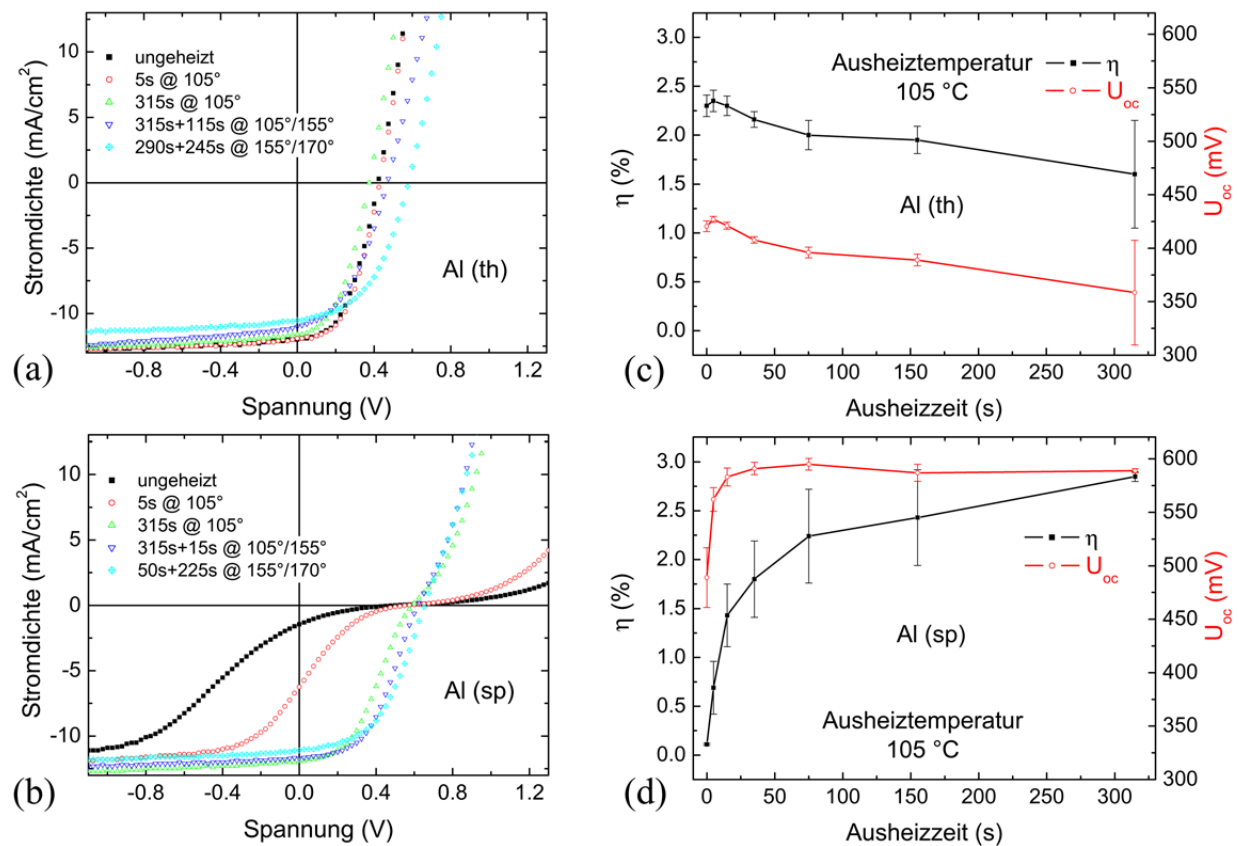


Abbildung 5.2: Zellen mit thermisch verdampften (th) ((a) und (c)) und gesputterten (sp) ((b) und (d)) Aluminiumkathoden. Links sind einige Strom-Spannungskennlinien und rechts die durchschnittlichen Wirkungsgrade und Leerlaufspannungen mit dazugehörigen Standardabweichungen nach verschieden langem Ausheizen zu sehen. Die charakteristische S-Form der Kennlinien bei gesputterten, unbehandelten Zellen vermindert sich mit zunehmender Heizdauer [161].

len auf einer Heizplatte an Luft durchgeführt. Zellen mit Al(th) zeigen ein klares Diodenverhalten. Der nachfolgende Heizschritt ändert die Form der Kennlinien und die Leistung der Solar-

zellen nur wenig. Allerdings sind die Leerlaufspannungen mit nur knapp über 400 mV fast 200 mV unter den Werten für Al(sp) (siehe Abb. 5.2 (c) und (d)) oder für Zellen mit Zwischenschicht (Kap. 6). Und auch die Diodenform der Kennlinie im vierten Quadranten weicht viel zu stark von der idealen, annähernd rechteckigen Form ab, wodurch die Füllfaktoren bei Werten unter 50% bleiben und damit auch die Wirkungsgrade typischerweise nur 2-2,5% betragen. Bei sehr hohen Ausheiztemperaturen (170 °C) kann ein ausgeprägter Anstieg von U_{oc} beobachtet werden, dessen Größe jedoch nicht reproduzierbar ist. Für die meisten Proben ist diese Temperatur zu hoch und führt zu einer Schädigung der Zellen. Im Normalfall verschlechtert sich U_{oc} und im Gleichschritt dazu der Wirkungsgrad η bei zunehmender Heizdauer, wie in Abb. 5.2 (c) für die Ausheiztemperatur 105 °C zu sehen ist. Lediglich bei Heizdauern von wenigen Sekunden kann eine leichte Verbesserung von η beobachtet werden.

Ein davon völlig abweichendes Verhalten offenbaren Proben mit Al(sp) als Kathode. Unbehandelt kann man diese mit äußerst niedrigen Wirkungsgraden von $\eta < 0,2\%$ nur schwer als funktionierende Solarzellen bezeichnen. Die Gestalt der Strom-Spannungskennlinie wird einer Gegendiode [162] (Abb. 5.2 (b)) zugeschrieben. Diese S-Form der Kennlinie führt zu minimalen Füllfaktoren. Allerdings steigt die Leistung der Zellen mit zunehmender Heizdauer immer weiter an und die S-Form schwächt sich zusehends ab. Durch den starken Anstieg von U_{oc} und FF können Wirkungsgrade von $\eta > 3\%$ realisiert werden, auch wenn die Kennlinie einen leichten Knick behält und der Füllfaktor unter 50% bleibt.

Um den Einfluss des Sputterns auf die Proben besser zu verstehen, wurden Zellen mit zweischichtigen Aluminium-Kathoden untersucht. Dabei wurden die vier möglichen Kombinationen von (th) und (sp) mit jeweils 50 nm Schichtdicke realisiert und mit einschichtigen Aluminium-Kathoden verglichen. Abbildung 5.3 zeigt die Ergebnisse nach optimaler Heizdauer bei 155 °C. Zwei identische Aluminiumschichten (th+th oder sp+sp) zeigen keine statistisch signifikanten Unterschiede. Erstaunlicherweise werden jedoch bei unterschiedlichen Schichten (th+sp und sp+th) die besten Ergebnisse erzielt. Eine gesputterte Schicht auf thermisch verdampftem Aluminium (th+sp) führt zu einer drastischen Erhöhung von U_{oc} um weit über 100 mV (Abb. 5.3 (a)) und zu den besten ohne Zwischenschicht erreichten Wirkungsgraden überhaupt. Aber auch (th) auf (sp) zieht eine leichte Verbesserung nach sich (Abb. 5.3 (b)).

In einer anderen Versuchsserie wurde eine 40 nm Al(th) Kathode aufgebracht und darauf eine gesputterte Aluminiumschicht mit variierender Dicke (7, 13, 87 nm). Wieder wurde ein starker Anstieg von U_{oc} von ca. 100 mV gemessen und es wird eine leichte S-Form der Strom-Spannungskennlinie, die auf eine Gegendiode hindeutet, vor allem bei nicht geheizten Proben sichtbar. Beides steigt mit zunehmender Al(sp)-Schichtdicke leicht an (Abb. 5.4 (a)). Die besten Wirkungsgrade werden nach Ausheizen jedoch bereits für 7 nm erzielt (Abb. 5.4 (b)).

Um zu ergründen, ob dieser Effekt nur bei gesputtertem Aluminium auftritt, wurde stattdessen aluminiumdotiertes Zinkoxid (ZAO) auf eine 40 nm Al(th) Kathode aufgesputtert. Schon kleinere Mengen (18 nm ZAO, entspricht nur wenigen Sekunden Sputtern) reichen aus, um die Leerlaufspannung auf über 500 mV zu bringen und damit um über 100 mV zu erhöhen. Bei längeren Sputterdauern kann U_{oc} jedoch nicht weiter gesteigert werden. Erstaunlicherweise tritt dabei kei-

5.1 Auswirkungen der Kathodenabscheidung auf die elektrischen Zelleigenschaften

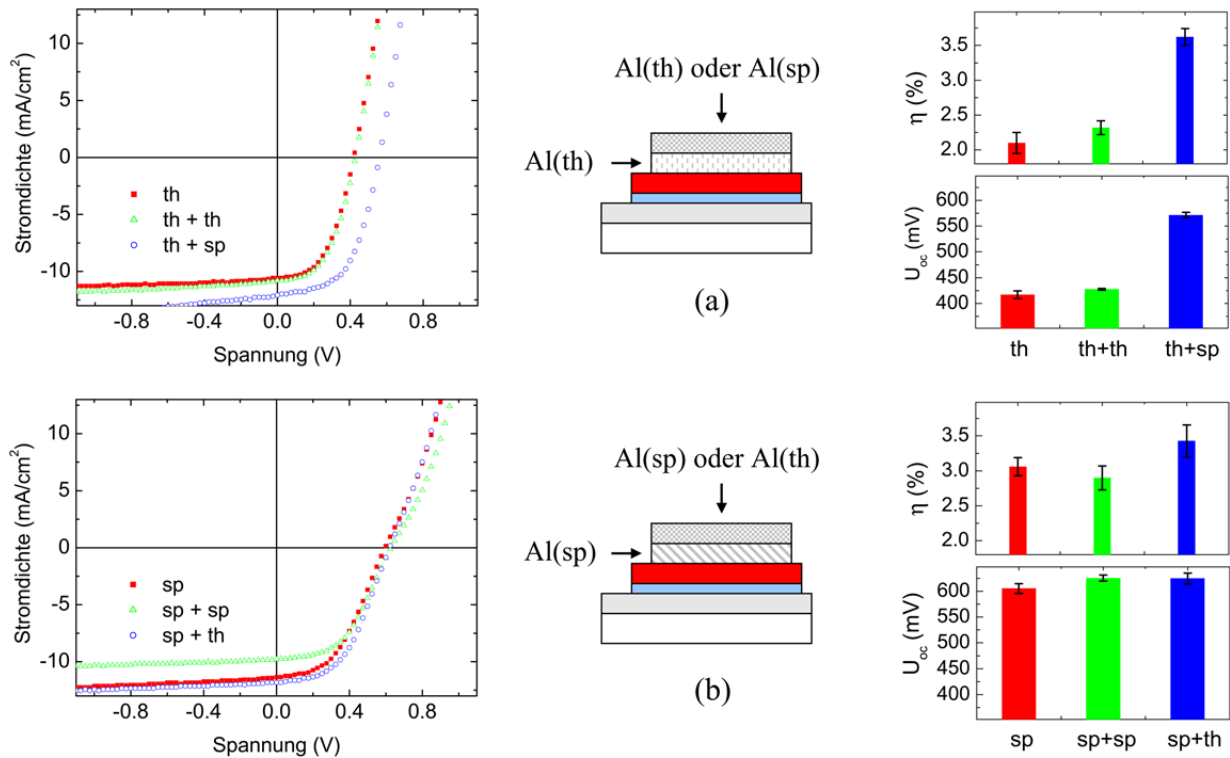


Abbildung 5.3: Vergleich von Zellen mit verschiedenen Kombinationen von thermisch verdampften (th) und gesputterten (sp) Aluminium-Kathoden nach optimalem Ausheizen. Die erste 50 nm dicke Aluminiumschicht wurde zunächst thermisch verdampft (a) oder gesputtert (b) bevor eine zweite Schicht (th) oder (sp) abgeschieden wurde [161].

ne S-Form der Strom-Spannungskennlinie auf. Die Erhöhung der Leerlaufspannung durch eine gesputterte Schicht muss also nicht zwangsläufig mit der Ausbildung einer s-förmigen Strom-Spannungskennlinie verbunden sein.

Falls das Sputtern direkten Einfluss auf die organische Absorberschicht oder die Metall/Organik-Grenzfläche nimmt, dann sollte auch die Dicke der unteren Al(th)-Schicht relevant sein. Dies konnte in einer weiteren Testreihe bestätigt werden (Abb. 5.5). Dabei wurde eine 13 nm dicke Al(sp)-Schicht auf eine ca. 95 nm, 145 nm oder 240 nm dicke Al(th)-Schicht aufgesputtert. Während für 95 nm Al(th) durch das Sputtern die Leerlaufspannung erwartungsgemäß hochsignifikant¹ erhöht wird, sinkt für dickeres Al(th) der Effekt. Für 240 nm Al(th) ist die Steigerung von U_{oc} nur noch indifferent¹. Offensichtlich kann also der Sputtereffekt durch eine Schutzschicht abgeschwächt werden. Die Erhöhung der Leerlaufspannung ist bereits schon bei 95 nm Al(th) deutlich schwächer als für reine gesputterte Kathoden und die Strom-Spannungskennlinien zeigen auch ohne Ausheizen der Proben keine S-Form.

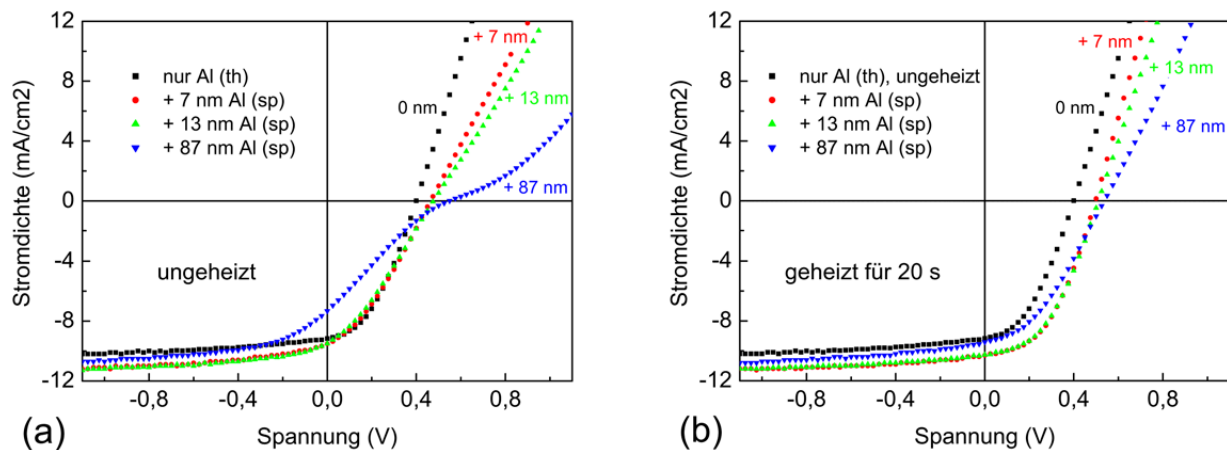


Abbildung 5.4: Strom-Spannungskennlinien von Zellen mit thermisch verdampften Al(th)-Schichten (40 nm) und verschiedenen dicken gesputterten Al(sp)-Schichten darauf: ungeheizt (a) und nach 20 s Heizen der fertigen Proben (b).

Um zu überprüfen, ob auch ohne die gesputterten Metallatome ein Effekt auf die Zelleigenschaften durch plasmaspezifische Teilchen auftritt, wurden komplette Proben nach dem Aufdampfen einer ca. 45 nm dicken Al(th)-Schicht plasmageätzt. Dazu wurde ein inverser Sputterätzer, der sich in derselben Vakuumkammer wie die Sputterquellen befindet, eingesetzt. Als Ätzgas wurde Argon oder ein Argon-Sauerstoff-Gemisch verwendet, wie es auch beim Sputtern zum Einsatz kam. Der Ätzer arbeitet nach dem Prinzip der asymmetrischen Hochfrequenzentladung. Dabei werden hochenergetische Ionen mit 1,5 bis 2 keV erzeugt, die zusammen mit Elektronen mit Energien < 100 eV auftreten. Gemeinsam bilden sie einen quasineutralen Plasma-Strahl, der zum Ätzabtrag genutzt wird. Dieser stellt natürlich nicht exakt die Begebenheiten der gewöhnlichen Sputterbeschichtung dar. Dennoch sollte dadurch aber eine Aussage über die Wirkung hochenergetischer Teilchen auf die Kathode und die darunterliegende organische Schicht und die daraus resultierende Leistung von Polymersolarzellen möglich sein.

Ähnlich wie bei Al(sp) auf Al(th) steigt auch beim Plasmaätzen mit zunehmender Dauer die Leerlaufspannung an. Nach 200 s unter dem Ätzer ist für ungeheizte Proben U_{oc} um ca. 100 mV angestiegen, bei vergleichbarem Kurzschlussstrom und Füllfaktor. Allerdings sinkt U_{oc} nach dem Ausheizen deutlich. Die Strom-Spannungskennlinien zeigen aber keine S-Form wie bei den gesputterten Kathoden.

Da bei Proben mit Al(th) nach intensivem Ausheizen spürbare Steigerungen von U_{oc} erreicht werden konnten, stellt sich die Frage, ob beim Sputtern oder Plasmaätzen der Effekt der höheren Leerlaufspannung schlicht durch eine Temperaturerhöhung der Proben zustande kommt. Beim Plasmaätzen wurde jedoch an der Probenoberfläche nur ein Anstieg von $0,32$ °C/s gemessen, und

¹Zur Einteilung der Effekte in nicht signifikant, indifferent, signifikant und hochsignifikant siehe Abschnitt 3.3 (Beurteilung der Signifikanz).

5.1 Auswirkungen der Kathodenabscheidung auf die elektrischen Zelleigenschaften

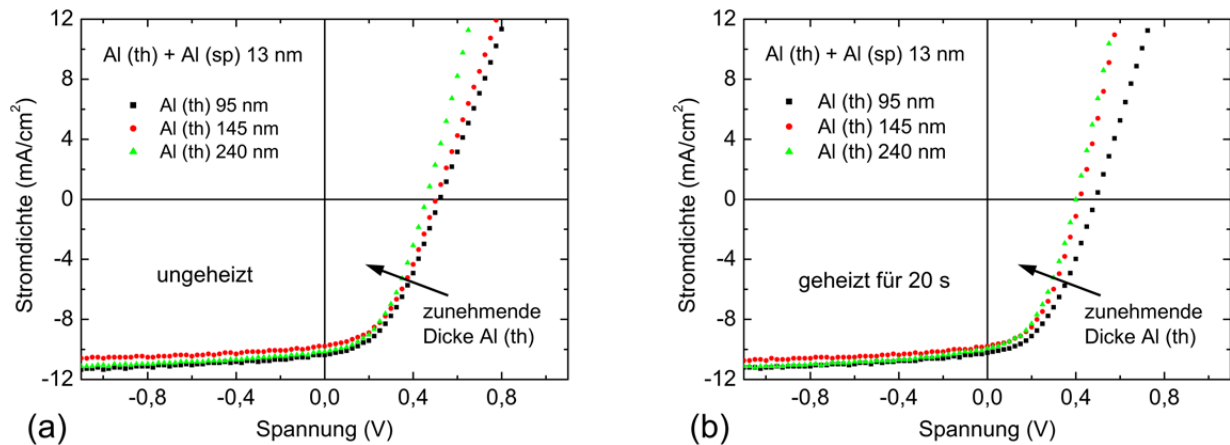


Abbildung 5.5: Strom-Spannungskennlinien von Zellen mit thermisch verdampften Al(th)-Schichten verschiedener Dicke und gesputterten Al(sp)-Schichten (13 nm) darauf: ungeheizt (a) und nach 20 s Heizen der fertigen Proben (b).

beim Aluminiumsputtern betrug dieser gar nur $0,08 \text{ }^\circ\text{C/s}$. Da die Leerlaufspannung aber schon nach wenigen Sekunden Sputtern nach oben schnell, kann die makroskopische Größe Temperatur nicht der entscheidende Faktor beim Sputtern sein. Die „lokale“ Temperatur an den Stellen, an denen die energiereichen Teilchen einschlagen, sollte jedoch weit darüber liegen.

Zur genaueren Untersuchung wurde in einer Probenserie versucht, Zellen mit Al(th) bei einer vergleichbaren Heizrate von ca. $0,33 \text{ }^\circ\text{C/s}$ auszuheizen. Die Durchführung erfolgte in derselben Vakuumkammer, in welcher auch die gesputterten Kontakte hergestellt werden. Allerdings wurde in diesem Fall die Wärmezufuhr von unten durch eine integrierte Heizplatte bewerkstelligt. Sind nach 100 s bzw. 200 s Heizen noch keine Unterschiede erkennbar, so steigen die Leerlaufspannungen bei Zellen mit Al(th) nach 400 s Heizen auf bis zu 590 mV an, im Vergleich zu ca. 400 mV bei den nicht im Vakuum geheizten Referenzzellen. Damit konnten nahezu die Werte von gesputterten Zellen erreicht werden, allerdings besitzen die Strom-Spannungskennlinien im Gegensatz zu den Zellen mit gesputterten Kathoden zu keiner Zeit eine S-Form.

Wie bereits zu Beginn des Kapitels gezeigt wurde, scheint die Schädigung der Zelle durch das Sputtern und die resultierende S-Form der Strom-Spannungskennlinie durch adäquates Heizen weitgehend kompensierbar. Dies gilt auch im wiederholten Falle. Abbildung 5.6 zeigt die elektrischen Zellparameter einer Zelle mit einer ca. 100 nm dicken Al(sp)-Kathode (a) im ungeheizten Fall, (b) nach Heizschritten bei $155 \text{ }^\circ\text{C}$ auf einer Heizplatte, (c) nach einer weiteren Al(sp)-Schicht auf der bereits vorhandenen Kathode, (d) und wieder nach weiteren Heizschritten bei $155 \text{ }^\circ\text{C}$. Ungeheizt (a) sind die Zellen, wie bereits dargelegt, kaum funktionstüchtig. Durch die S-Form der Strom-Spannungskennlinie ist der Füllfaktor und der Kurzschlussstrom sehr niedrig. Nach einigen Sekunden Heizen (b) steigt die Leistung jedoch stark an. Eine zweite 100 nm

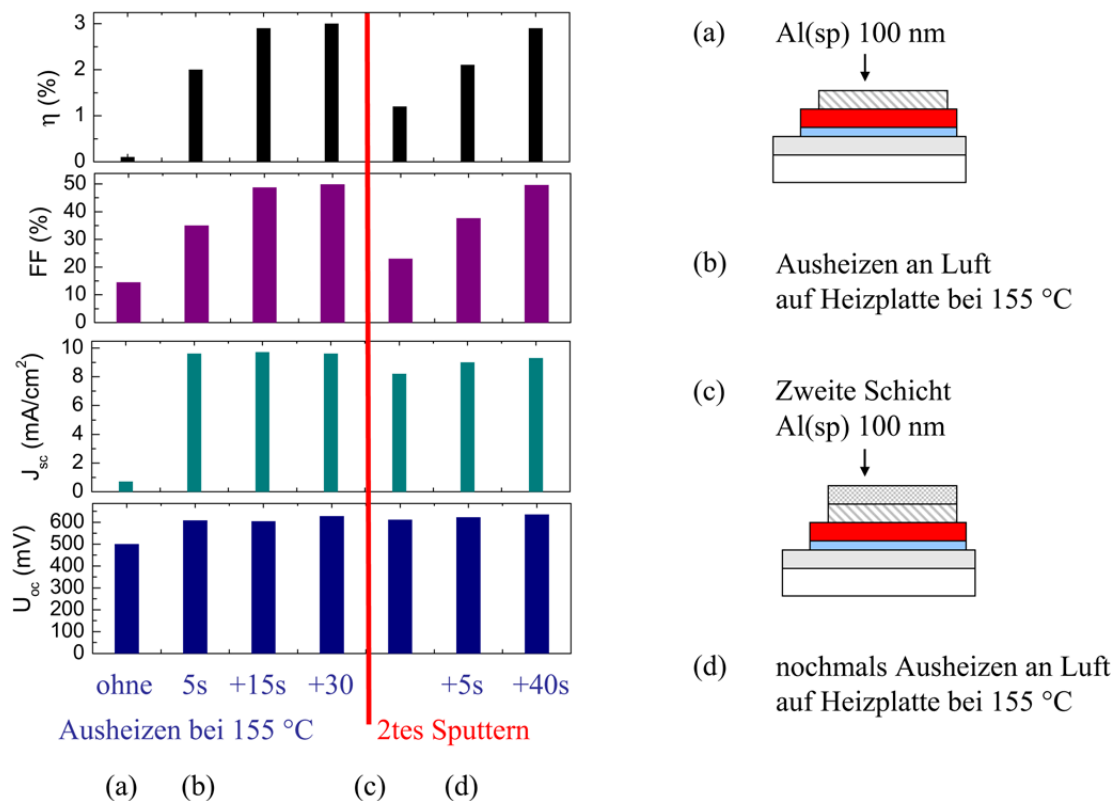


Abbildung 5.6: Elektrische Zellparameter einer Solarzelle mit einer Al(sp)-Kathode: (a) ungeheizt, (b) nach Heizen auf einer Heizplatte, (c) nach dem Aufbringen einer weiteren gesputterten Aluminiumschicht, (d) nach weiterem Heizen auf einer Heizplatte.

Die Dicke Al(sp)-Schicht (c) führt zu einer deutlichen Verschlechterung des Füllfaktors, und auch j_{sc} sinkt etwas. Die Strom-Spannungskennlinie zeigt wieder eine verstärkte S-Form. Doch ein weiterer Heizschritt vermindert die S-Form und führt zu einer Erholung von den durch das zweite Sputtern entstandenen Schäden, so dass die Solarzelle praktisch dieselbe Leistung zeigt wie vor dem zweiten Sputtern. Offensichtlich sind die Wirkungen des Sputterns und des Ausheizens auf die Zellen reversibel.

Aber auch wenn durch Ausheizen die Sputterschädigung zu einem Großteil rückgängig gemacht werden kann, ist ein möglichst minimaler negativer Einfluss des Sputterns und eine damit einhergehende größere Reproduzierbarkeit zielführend. Doch verschiedene Behandlungen der Proben in Bezug auf Trocknung und Lagerung vor der Deposition der Kathoden, Festlegung der aktiven Fläche durch Wahl der Schattenmasken, Klebestreifen, usw., führen nicht zu signifikanten Verbesserungen. Hocheffiziente Polymersolarzellen mit gesputterten Kathoden und möglichst geringer Schädigung sind erst durch die Wahl geeigneter Zwischenschichten erreichbar (Kap. 6).

5.2 SIMS

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 erläutert wurde, ist die Ionisationswahrscheinlichkeit eines Elements bei einer SIMS-Messung abhängig von der lokalen chemischen Umgebung. Dadurch kommt es bei Tiefenprofilen zu unterschiedlich hohen Zählraten, die nicht zwingend durch eine Änderung der Konzentration des jeweiligen Elements begründet sind (Matrixeffekt). In Abbildung 5.7 wird dies für thermisch verdampft und gesputtertes Aluminium im Bereich von 0-3000 s deutlich. Das Aluminium-Signal steigt an der Grenzfläche zur Organik stark an. Hier liegt Aluminium

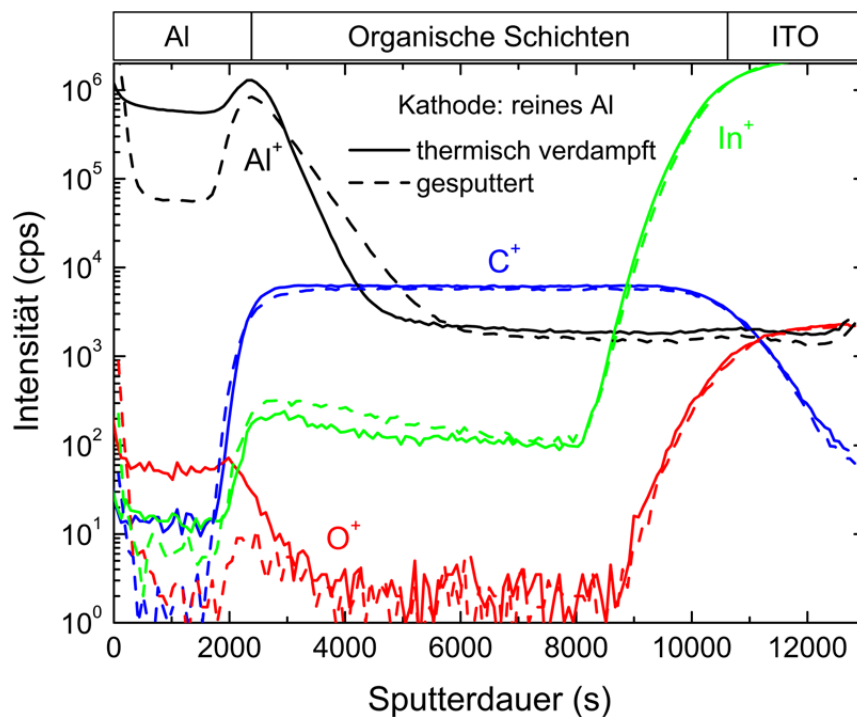


Abbildung 5.7: SIMS-Messungen an Polymersolarzellen mit thermisch verdampfter (durchgezogene Linien) oder gesputterter (gestrichelt) Aluminium-Kathode. Deutliche Unterschiede treten vor allem im Bereich der Kathode und der Grenzfläche für die Al^+ - und O^+ -Signale auf.

nicht nur im metallischen Zustand vor, sondern geht auch Bindungen mit den in der organischen Schicht vorkommenden Elementen ein. Dadurch erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass beim Sputtern während der SIMS-Messung Aluminium als Ion herausgeschlagen wird. Dasselbe gilt für die ersten Lagen der Oberfläche der Probe, an der durch Oxidation und Adsorption andere Bindungsverhältnisse herrschen.

Der bei SIMS-Messungen oftmals störende Matrixeffekt ist jedoch im Zusammenhang mit dem Vergleich von thermisch verdampftem und gesputtertem Aluminium auf Polymersolarzellen sehr hilfreich. Bei Betrachtung von Abb. 5.7 sticht sofort die unterschiedlich starke Intensität des Al^+ -Signals von Al(th) (durchgezogene Linie) und Al(sp) (gestrichelt) zwischen 0 und 2000 s hervor. Während an der Grenzfläche zur Organik fast die gleichen Intensitäten gemessen werden, unterscheiden sich dieselbigen inmitten der Al-Schicht um ca. eine Größenordnung. Dieser Effekt tritt nicht nur bei reinen Al-Kathoden auf, sondern auch bei Bauteilen mit einer Zwischenschicht (LiF o.ä.).

Der Boxplot von Abbildung 5.8 (a) zeigt das Verhältnis von maximalem Al^+ -Signal an der Grenzfläche (interface) zur Organik und minimalem Al^+ -Signal inmitten der Al-Schicht (Bulk) für mehr als 20 SIMS-Messungen an Polymersolarzellen mit und ohne Zwischenschicht. Dieses

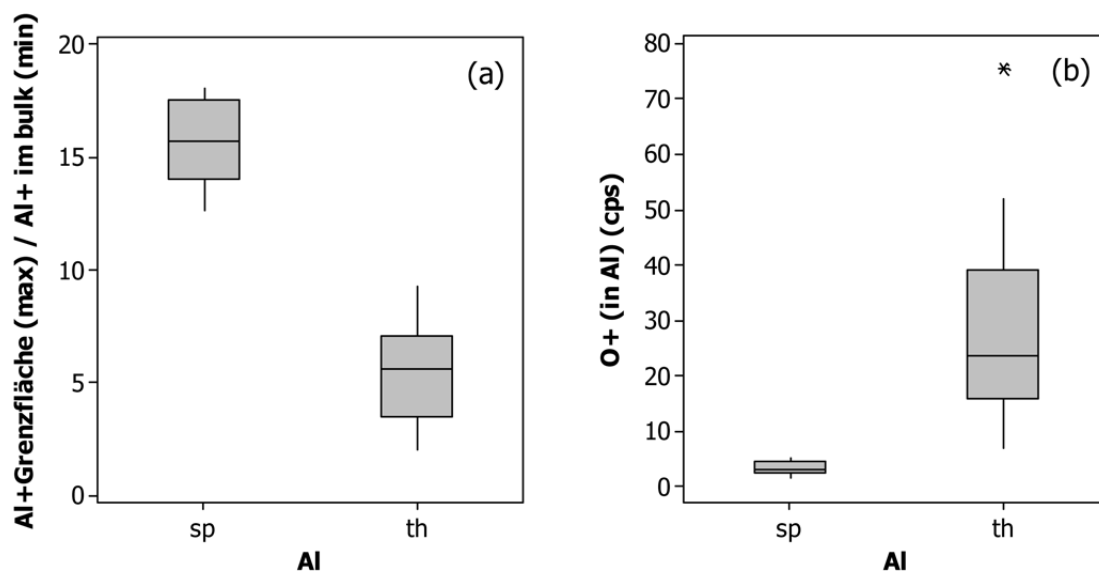


Abbildung 5.8: SIMS: (a) Verhältnis des maximalen Al^+ -Signals an der Grenzfläche zur Organik (bei ca. 2500 s) zum Al^+ -Signal inmitten der Kathode (bei ca. 1000 s) für Al(sp) und Al(th). (b) Intensität des O^+ -Signals inmitten der Al-Kathode für Al(sp) und Al(th).

Verhältnis ist für Al(th) signifikant kleiner. Das bedeutet, dass für Al(th) im Bulk die Ionisationswahrscheinlichkeit für Aluminium stets größer ist als für Al(sp). Im selben Bereich ist auch das O^+ -Signal stärker (Abb. 5.7 und 5.8 (b)). Der Schluss liegt nahe, dass in unserem Prozess des thermischen Verdampfens mehr Sauerstoff im Spiel ist als beim Sputtern. Das erscheint plausibel, da unsere Sputteranlage im Gegensatz zur thermischen Verdampferanlage eine Vorkammer besitzt und deswegen mit einem besseren Basisdruck sowie weniger oxidiertem Aluminium arbeiten kann. Zudem werden die Vakuumkammer und die Proben beim thermischen Verdampfen heißer, wodurch vermutlich die Oxidation erleichtert wird.

Beim Sputtern sind auch die Schwankungen des Sauerstoffanteils prinzipiell geringer (Abb. 5.8 (b)). Das Streudiagramm von Abbildung 5.9 zeigt die Intensität des Al^+ -Signals über der Intensität des O^+ -Signals jeweils im Bulk des Aluminiums. Das annähernd lineare Verhalten deutet darauf hin, dass die durch den Matrixeffekt bedingten unterschiedlich starken Al^+ -Signale nicht direkt durch die Art der Kathodenabscheidung, sondern durch den dabei implantierten Sauerstoffanteil herrühren. Ein weiterer Unterschied des Al^+ -Signals tritt in der organischen Schicht

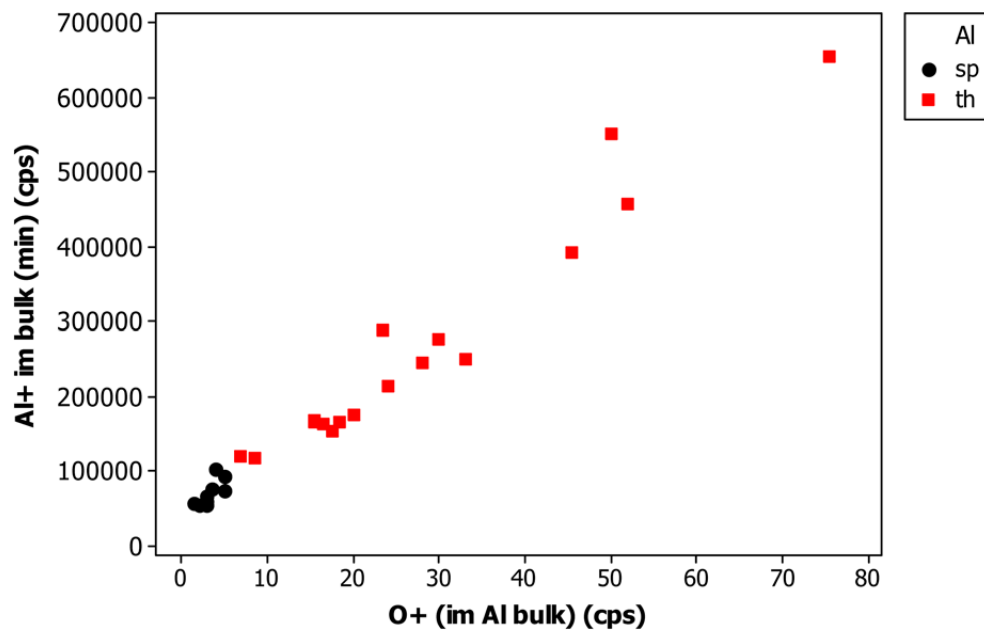


Abbildung 5.9: SIMS: Streudiagramm des Al^+ -Signals (inmitten der Kathode) in Abhängigkeit des O^+ -Signals (inmitten der Kathode). Die gesputterten Al-Kathoden (Kreise, schwarz) weisen ein deutlich geringeres O^+ -Signal als die thermisch verdampften (Quadrate, rot) auf.

in Nähe der Grenzfläche zur Al-Kathode auf (2500-5000 s). Scheinbar kann das Aluminium beim Sputtern aufgrund der höheren Energie der Metallatome etwas tiefer in die Organik eindringen. Bei Verwendung einer Zwischenschicht (Kap. 6) fällt das Al^+ -Signal jedoch genauso schnell ab wie bei Al(th).

5.3 Diskussion

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass unsere Polymersolarzellen mit thermischer Aluminiumkathode (Al(th)) zunächst eine relativ niedrige Leerlaufspannung von ca. 400 mV aufweisen. Die Strom-Spannungskennlinie zeigt jedoch schon ohne Ausheizen ein klares Diodenverhalten und Füllfaktoren > 40%. Dagegen besitzen Zellen mit gesputterter Aluminium-Kathode (Al(sp))

eine ausgeprägte S-Form der Strom-Spannungskennlinie mit oftmals Füllfaktoren $< 20\%$, die jedoch durch einige Sekunden Ausheizen stark vermindert wird. Daraus ergeben sich dann Leerlaufspannungen von ca. 600 mV.

Leerlaufspannung

Die Leerlaufspannungen von 400 mV im Falle von unbehandelten Al(th)-Proben können durch verschiedene Maßnahmen gesteigert werden. Plasmaätzen oder Ausheizen im Vakuum mit ähnlicher Heizrate, längeres Heizen an Luft auf einer Heizplatte, oder eine zusätzliche, gesputterte Schicht aus ZAO erhöhen die Leerlaufspannung um 100-200 mV, ohne dass sich die Form der Strom-Spannungskennlinie maßgeblich verändert.

Wird dagegen auf eine komplette Probe mit einer Al(th)-Kathode eine Al(sp)-Schicht gesputtert, so ergibt sich eine S-Form der Strom-Spannungskennlinie wie es bereits für reine Al(sp)-Kathoden bekannt ist, jedoch in etwas abgeschwächter Weise. Allerdings genügen oft schon 5 Sekunden Ausheizen um den Knick zu entfernen und um Füllfaktoren $> 50\%$ zu erreichen. Die darunterliegende Al(th)-Schicht schützt offensichtlich die organische Schicht vor den hochenergetischen Teilchen des Sputterprozesses und vermindert dadurch die dabei entstehenden Schäden.

Bei der Mehrzahl der oben beschriebenen Behandlungen wie dem Plasmaätzen oder der zusätzlichen gesputterten ZAO-Schicht wird aufgrund der kurzen Dauer die Gesamttemperatur der Zelle nicht wesentlich erhöht. Es ist daher nicht anzunehmen, dass die Steigerung von U_{oc} auf eine Änderung im Bulk des Absorbers zurückzuführen ist. Die maximale Leerlaufspannung, die laut Gleichung 2.8 durch die Differenz $E_{HOMO}^{Donator} - E_{LUMO}^{PCBM}$ bestimmt wird, sollte sich daher nicht verändern. Das einfache Metall-Isolator-Metall-Bild kann die Spannungsunterschiede aber auch nicht erklären, da die Austrittsarbeit des Aluminiums unabhängig von der Abscheidung sein sollte. Plausibel ist jedoch die Vorstellung, dass eine Beeinflussung der Grenzfläche zwischen Metall und Organik zu einer besseren Anpassung der Energieniveaus führt. Durch das Sputtern könnte an der Grenzfläche eine dünne (isolierende) Schicht entstehen (Abb. 5.10), die ähnlich wie die in Kapitel 6 diskutierten Zwischenschichten wirkt und für einen ohmschen Kontakt sorgt, bzw. als Lochblockerschicht verhindert, dass ungewollt Löcher zur Kathode gelangen können.

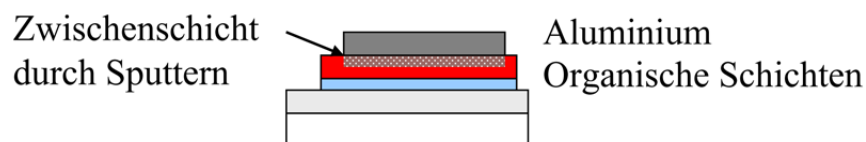


Abbildung 5.10: Schematischer Aufbau einer Polymersolarzelle mit durch Sputtern verursachter Zwischenschicht.

Derselbe Effekt könnte auch durch tiefe Störstellen für Löcher im P3HT an der Grenzfläche erklärt werden [163]. Die eingefangenen Löcher nahe der P3HT/Metall-Grenzfläche erzeugen negative Bildladungen in der Kathode. Die dadurch induzierten Grenzflächendipole vermindern die Austrittsarbeit der Aluminium-Kathode und erhöhen somit die Leerlaufspannung. Zhang et al. schreiben diese Wirkungsweise nicht nur mit Elektronenstrahl verdampften Al-Kathoden zu, sondern vermuten das Auftreten dieses Effekts auch für gesputterte Kathoden [163].

Wie aber kann der Anstieg von U_{oc} durch reines Ausheizen der Proben mit reinen Al(th)-Kathoden erklärt werden? Für gesputterte Proben reichen beim Heizen der fertigen Proben bereits wenige Sekunden, um U_{oc} und die Strom-Spannungskennlinie signifikant zu verändern. Bei thermisch verdampftem Aluminium dagegen konnten deutliche Steigerungen der Leerlaufspannung nur für Ausheizdauern von mehreren Minuten beobachtet werden. Offensichtlich muss hierbei genügend Zeit und Energie bereitgestellt werden, um Änderungen an der Metall/Organik-Grenzfläche hervorrufen zu können, welche für die Erhöhung von U_{oc} verantwortlich sind. Es könnte dabei ebenfalls zur Bildung einer dünnen Schicht kommen, vielleicht aus segregierten PCBM-Molekülen bestehend, die eine Löcher blockierende Funktion besitzt.

Der auffällige Unterschied des O^+ -Signals der SIMS-Tiefenprofile von gesputterten und thermisch verdampften Aluminium-Kathoden scheint jedenfalls nicht wesentlich die Leerlaufspannung zu beeinflussen. Ansonsten müsste Zellen mit höherem Sauerstoffanteil eindeutig eine schlechtere Leerlaufspannung zugeordnet werden können. Dies ist aber nicht der Fall.

S-Form der Strom-Spannungskennlinie

Beim Sputtern von Al(sp) auf die organische Schicht (das gilt auch, falls bereits eine dünne Al(th)-Schicht vorhanden ist) scheint mehr als ein reiner „lokaler“ Ausheizschritt an der Metall/Organik-Grenzfläche stattzufinden. Laut Gupta et al. ist die S-Form der Strom-Spannungskennlinie das Zeichen einer Gegendiode, die aufgrund von Ladungsanhäufung nahe einer der Elektroden herrührt [162]. Dies könnte durch einen nicht-balancierten Stromfluss, also durch deutlich unterschiedliche Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern im Absorber herrühren. Aber dann müsste dieser Effekt auch bei anderen Kathoden auftreten und könnte auch unmöglich durch nur wenige Sekunden Ausheizen entfernt werden. Eine Ladungsanhäufung kann aber auch durch den Kontakt verursacht werden. Gupta et al. nennen folgende Szenarien, die zu einer Änderung der Strom-Spannungskennlinie und zu einer S-Form führen können:

- unterschiedliche Barrieren-Niveaus durch Metall/Polymer-Reaktionen unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen
- chemische Degradation der Metall/Polymer-Grenzfläche
- störstelleninduzierte Rekombinationsprozesse
- ungleichförmiger Kontakt oder unvollständige Bedeckung des Metalls über der Polymeroberfläche

Wenn also Ladungen in Nähe bzw. an der Grenzfläche verantwortlich für die S-Form sind, dann bewirkt der Ausheizschritt, dass entweder die Ladungen entfernt werden oder die wie auch immer gearteten Defekte, welche die Ladungen erst ermöglichen, verschwinden.

Glatthaar et al. beobachteten die S-Form der Strom-Spannungskennlinie bei sehr schnell verdampfter Al-Kathode (Standardzellaufbau) bzw. durch Hinzufügen einer TiO₂-Schicht zwischen der Ti-Kathode und dem Absorber in einer invertierten Struktur [164]. Sie benennen als Ursache der S-Form ihrer Zellen nicht eine Gegendiode, sondern einen sehr langsamen Ladungstransfer an einer der Elektroden. Dies fällt mit der Beobachtung einer großen Kapazität für kleine Frequenzen zusammen (Messung der elektrischen Impedanz): Ladungen werden von der guten Elektrode injiziert und sammeln sich an der schlechten, blockierenden Elektrode an. Eine einfache Modellierung kann ihre Interpretationen der experimentellen Ergebnisse grob bestätigen.

Polymersolarzellen mit TiO₂-Distanzschicht, die während der Diplomarbeit von F. Widmaier am ZSW hergestellt wurden [165], zeigten ebenfalls eine stark ausgeprägte S-Form. Eine höhere Intensität der auftreffenden Al-Atome durch sehr schnelles Verdampfen [164] oder durch Sputtern wirkt sich also ähnlich wie eine nichtmetallische Schicht zwischen Absorber und Kathode aus.

Auf jeden Fall hat man es bei Kennlinien mit S-Form mit einer spannungsabhängigen Barriere zu tun, die verhindert, dass in einem bestimmten Bereich bei Vorwärtsspannung und unter Beleuchtung ein Stromfluss möglich ist. Mit zunehmender Spannung können die Ladungsträger jedoch die Barriere überwinden. Da beim Sputtern die reaktiven Aluminiumatome mit hoher Intensität auf die organische Schicht auftreffen, liegt im Vergleich zu moderatem thermischem Verdampfen sicherlich auch ein erhöhtes Eindringen der Al-Teilchen in die organische Schicht vor. Diese Vermutung wird durch SIMS-Tiefenprofile (Abb. 5.7) erhärtet. Das Al⁺-Signal fällt für gesputterte Schichten im Gegensatz zu thermisch verdampften deutlich langsamer ab und erreicht erst für tiefere Schichten einen konstanten Wert. Eine Störung des schwach gebundenen organischen van-der-Waals-Festkörpers, einhergehend mit dem Aufbrechen von bestehenden Bindungen in Nähe der Grenzfläche, ist leicht vorstellbar. Es könnten dabei auch ungeladene Defekte entstehen, die durch den Ausheizschritt erst geladen werden müssen, bevor ein Stromfluss möglich wird.

Bei Versuchen mit einer Kombination aus Al(th)/Al(sp) wird der positive Effekt einer Erhöhung der Leerlaufspannung mit zunehmender Dicke von Al(th) abgeschwächt. Gleichzeitig wird eine S-Form der Strom-Spannungskennlinie nur für dickere Al(sp)-Schichten erreicht. Bei größerer Schutzschicht bzw. kürzerer Einwirkung kann also die Ausprägung der S-Form und die Erhöhung der Leerlaufspannung reduziert werden. Dies ist in Einklang mit der Vorstellung, dass der Sputterprozess direkt auf die Metall/Organik-Grenzfläche einwirkt. Auch die Ergebnisse bei der Sequenz Al(sp)/Ausheizen/Al(sp)/Ausheizen passen in dieses Bild. Nach dem zweiten Sputtern ist die Leistung wieder schlechter, allerdings auf nicht ganz so niedrigem Niveau wie nach dem ersten Mal. Durch Ausheizen kann die Probe wieder auf gleiches Niveau wie vor dem zweiten Sputterschritt gebracht werden.

Dennoch ist es erstaunlich, dass trotz einer bereits vorhandenen Schicht eine zweite gesputterte Schicht in diesem Maße Einfluss auf die Leistung der Solarzelle nimmt. Entweder ist die Energie

der gesputterten Partikel derartig hoch, dass die (untere) Schicht die Wucht dieser Teilchen nicht ausreichend abbremsen kann, oder die Schicht ist porös. Dadurch könnten einige der Sputterpartikel durch die Lücken der ersten Schicht die Oberfläche des Absorbers erreichen.

Eine solche Vermutung wurde bereits für dünnere thermisch verdampfte Aluminiumschichten geäußert [166]. Die organische Schicht wird aufgrund von Poren (engl. pinholes) in der Aluminiumschicht, welche durch Staubpartikel verursacht werden können, nicht vollständig vor einer Schädigung durch hochenergetische Teilchen geschützt.

Modellierung der Strom-Spannungskennlinien mit SCAPS

SCAPS (Solar cell CAPacitance Simulator) ist ein Simulationsprogramm, das von der Gruppe um Marc Burgelman am Institut für Electronics and Information Systems (ELIS) an der Universität Gent in Belgien entwickelt wurde [167]. Nach Eingabe der Schichtstruktur sowie der material- und schichtspezifischen Eigenschaften der zu simulierenden Solarzelle kann damit u.a. die Strom-Spannungskennlinie und die Quanteneffizienz des Bauteils berechnet werden.

Das Programm wurde ursprünglich für anorganische Solarzellen entworfen, die aus einem definierten p/n-Übergang bestehen. Bei BHJ Polymersolarzellen erstreckt sich der Übergang von Donator (Polymer) und Akzeptor (Fulleren) jedoch über die gesamte Absorberschicht. Zur Simulation unserer Polymersolarzellen wurde deshalb ein Effektives-Medium-Modell (EMM) verwendet [168, 169]. In diesem Modell wird die gesamte gemischte Absorberschicht durch eine effektive Halbleiterschicht beschrieben. Das LUMO des Akzeptors stellt das Leitungsband und das HOMO des Donators das Valenzband dar (Abb. 5.11).

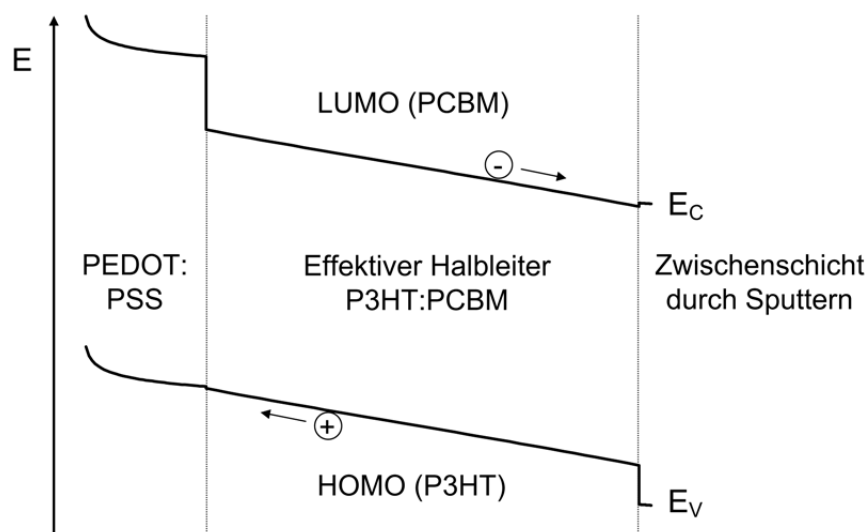


Abbildung 5.11: Banddiagramm der organischen Schichten unter Kurzschlussbedingungen aus der Simulation mit SCAPS.

Diese effektive Bandlücke $E_{\text{eff}} = |E_{\text{HOMO}}^{\text{P3HT}}| - |E_{\text{LUMO}}^{\text{PCBM}}|$ ist jedoch wesentlich kleiner als die für die Absorption entscheidende Bandlücke des Polymers. Deshalb wurden die Absorptionseigenschaften direkt aus der Transmission einer real gemessenen Polymersolarzelle vorgegeben. Die für die Simulation verwendeten Parameter sind im Anhang (9) aufgeführt.

Zunächst wurde versucht, eine Standardzelle mit reiner (thermisch verdampfter) Al-Kathode ohne Knick oder S-Form der Strom-Spannungskennlinie zu simulieren. Diese Zellen zeigen im Experiment Leerlaufspannungen von etwas über 400 mV, Füllfaktoren unter 60% und Wirkungsgrade im Bereich von 2%. Die mit SCAPS simulierte Strom-Spannungskennlinie unter Beleuchtung (Abb. 5.12, schwarze Quadrate) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Für diesen Fall wurden die selben Parameter zur Simulation verwendet wie für Abb. 5.11, jedoch ohne die Zwischenschicht durch Sputtern (Anhang: „Sputterschaden“).

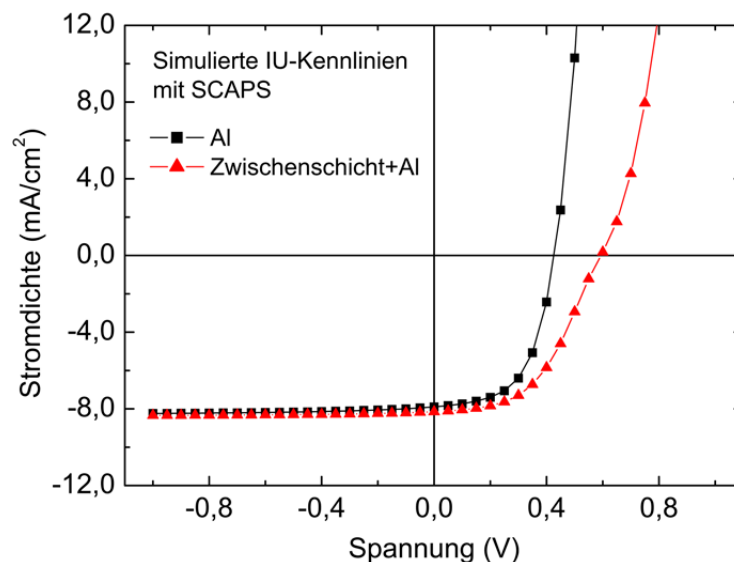


Abbildung 5.12: Strom-Spannungskennlinien unter Beleuchtung aus der Simulation mit SCAPS. Die Quadrate (schwarz) zeigen die Strom-Spannungskennlinie für eine simulierte Zelle mit reiner Al-Kathode. Durch Einfügen einer 5 nm dünnen Schicht im Modell vergrößert sich die Leerlaufspannung auf ca. 600 mV (Dreiecke, rot), gleichzeitig entsteht ein leichter Knick im vierten Quadranten.

Die Beeinflussung der Zelleigenschaften durch gesputterte Kathoden wurde bereits ausführlich dargestellt. Zu Beginn dieses Kapitels wurde die Vermutung geäußert, dass die Veränderungen der Zelleigenschaften auf eine dünne Schicht zwischen Absorber und Kathode, die beim Sputtern entsteht, zurückzuführen sind. Deshalb wurde im Modell eine 5 nm dünne Schicht mit etwas verminderten Ladungsträgerbeweglichkeiten eingefügt (siehe Anhang Abb. 9.6). Gleichzeitig besitzt diese Schicht bei ähnlicher Elektronenaffinität eine etwas größere Bandlücke als der effek-

tive Absorber und stellt dadurch eine Barriere für Löcher in Richtung der Kathode dar (siehe Abb. 5.11). Die durch SCAPS simulierte Strom-Spannungskennlinie (Abb. 5.12, rote Dreiecke) zeigt nicht nur einen Anstieg der Leerlaufspannung auf 600 mV, sondern auch einen leichten Knick im vierten Quadranten, wie es für Zellen mit gesputterten Kathoden ohne geeignete Zwischenschicht auch nach optimalem Ausheizen noch oft der Fall ist.

Ausgehend von diesem Modell wurden die kritischen Parameter gesucht, welche die Stärke der Ausprägung des Knickes bzw. der S-Form beeinflussen. Als wesentlich stellten sich die Ladungsträgerbeweglichkeiten innerhalb der Zwischenschicht heraus. In Abbildung 5.13 sind Strom-Spannungskennlinien für Modelle aufgetragen, bei denen lediglich die Elektronen- und Löcherbeweglichkeiten der Zwischenschicht variiert wurden. Die Werte der Elektronen- und Löcherbeweglichkeit bewegen sich dabei zwischen $4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Quadrat, schwarz) und $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Raute, blau).

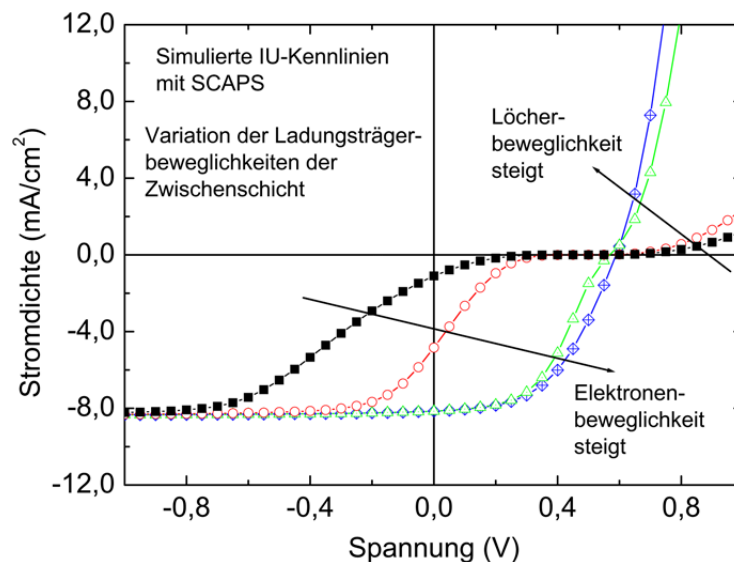


Abbildung 5.13: Strom-Spannungskennlinien unter Beleuchtung aus der Simulation mit SCAPS. Variiert wurden die Elektronen- und Löcherbeweglichkeiten der eingefügten Zwischenschicht.

Bei sehr geringer Elektronenbeweglichkeit verschiebt sich die S-Form stark hin zu niedrigeren (negativen) Spannungen, wohingegen bei niedrigeren Löcherbeweglichkeiten der Anstieg des Stromes für positive Spannungen drastisch reduziert wird. Ein Vergleich mit Abbildung 5.2 (b) zeigt zumindest in der wesentlichen Form der Strom-Spannungskennlinien eine große Ähnlichkeit.

Die Ladungsträgerbeweglichkeiten von Halbleitern können in grober Näherung aus dem Drude-Modell abgeleitet werden. Im Gegensatz zum Metall müssen beim Halbleiter sowohl Elektronen

als auch Löcher als Ladungsträger berücksichtigt werden [170]. Die Stromdichte beträgt somit

$$j = e(n_e\mu_e + n_h\mu_h)F = \sigma_L F \quad (5.1)$$

n_e und n_h sind die Konzentrationen und μ_e und μ_h die Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern. F ist hierbei die elektrische Feldstärke und σ_L die elektrische Leitfähigkeit.

Im Drudeschen Modell ergibt sich bei Betrachtung einer Ladungsträgersorte (z.B. Elektronen) für die elektrische Leitfähigkeit [170]:

$$\sigma_{L,e} = \frac{n_e e^2 \tau}{m} \quad (5.2)$$

τ gibt hierbei die Relaxationszeit und m die Masse eines Elektrons an. Für die Elektronenbeweglichkeit ergibt sich aus Gl. 5.1 und Gl 5.2 Folgendes:

$$\mu_e = \frac{e\tau}{m} \quad (5.3)$$

Für die Löcherbeweglichkeit gilt entsprechend dieselbe Relation.

Werden die elektrische Leitfähigkeit und die Ladungsträgerbeweglichkeiten auf atomistische Größen der Bandstruktur zurückgeführt, dann ergibt sich dieselbe Beziehung wie in Gl. 5.3 beschrieben. Allerdings muss statt der freien Elektronenmasse m die effektive Masse m^* berücksichtigt werden [170].

Die Relaxationszeit beschreibt die Zeit, die zwischen zwei Stößen eines Ladungsträgers an Phononen oder Störstellen liegt. Eine erhöhte Störstellenkonzentration führt in diesem einfachen Modell also zu einer geringeren Relaxationszeit und damit auch zu einer geringeren Ladungsträgerbeweglichkeit. Diese Betrachtung und die Ergebnisse der Simulation mit SCAPS erhärten den Verdacht, dass beim Sputtern ein Bereich starker Schädigung an der Metall/Organik-Grenzfläche entsteht. In diesem Bereich ist die Ladungsträgerbeweglichkeit je nach Stärke der Schädigung deutlich abgesenkt. Durch Heizen können diese Störstellen zumindest teilweise beseitigt oder neutralisiert werden. Trotzdem bleibt auch nach optimalem Heizen meist noch ein Bereich mit etwas eingeschränkten Ladungsträgerbeweglichkeiten bestehen, worauf die leichten Knicke bei Strom-Spannungskennlinien vieler ausgeheizter Zellen mit gesputterter Kathode hindeuten. Dieser Bereich fungiert außerdem als Lochblocker und führt zu einer erhöhten Spannung gegenüber Zellen mit Al(th).

Gleichzeitig steht dieses Modell nicht im Widerspruch zu den hohen Spannungen, die für sehr lang ausgeheizte Polymersolarzellen mit Al(th)-Kathode beobachtet werden können. Falls es zur Segregation von PCBM-Molekülen an der Grenzfläche zur Kathode kommt, wäre gerade dieser Fall einer dünnen Schicht mit gleicher Elektronenaffinität, aber größerer Bandlücke wie die des effektiven Absorbers gegeben. Dadurch wäre die erhöhte Leerlaufspannung ohne Auftreten einer S-Form in der Strom-Spannungskennlinie plausibel erklärt.

Kapitel 6

Einfluss von LiF, NaF, KF und anderen Zwischenschichten

Am Beispiel von Aluminium als Kathode wurde in Kapitel 5 bereits die enorme Bedeutung der Metall/Organik-Grenzfläche auf die Leistung einer Polymersolarzelle herausgestellt. Für eine optimale Ladungsträgerextraktion müssen neben den „mechanischen“ Eigenschaften (Adhäsion, möglichst geringe Schädigung der organischen Schicht, gleichmäßige Bedeckung,...) auch die elektrischen Eigenschaften der Kathode, allen voran die Austrittsarbeit für den organischen Absorber angemessen sein. Für einen barrierefreien ohmschen Kontakt ist eine kleine Austrittsarbeit der Kathode wünschenswert. Als Alternative für die sehr instabilen Metalle mit geringer Austrittsarbeit wie Ca oder Mg kann das stabilere und günstigere Aluminium verwendet werden, sofern eine geeignete dünne Schicht zwischen Kathode und Absorber eingefügt wird (Abb. 6.1).

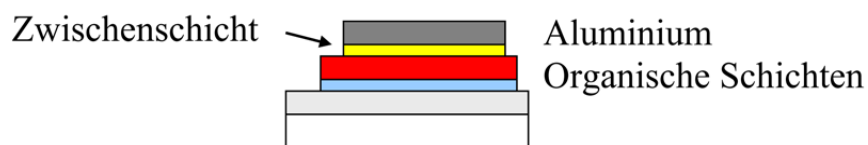


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau einer Polymersolarzelle mit Zwischenschicht und Aluminium-Kathode.

Für organische LEDs (OLEDs) und z.T. auch für Polymersolarzellen (PSCs) wurden, wie bereits ausführlich in der Literatur und in Abschnitt 2.5.3 dargestellt, die verschiedensten Materialien eingesetzt. Die Wirkungsweise dieser Zwischenschichten ist Teil aktueller Forschung und noch nicht vollständig verstanden.

In diesem Kapitel wird zunächst das thermisch verdampfte Standardmaterial LiF mit den beiden Alkali-Fluoriden NaF und KF verglichen und analysiert (Kap. 6.1). Danach werden die Ergebnisse von reinen Alkali-Metallen als Zwischenschicht vorgestellt (Kap. 6.2). Anschließend wird

mit LiCoO_2 eine gesputterte (Kap. 6.3) und mit Polyethylenoxid (PEO) eine lösungsbasierte (Kap. 6.4) Alternative aufgezeigt. Zum Schluss werden mit den gewonnenen Erkenntnissen die möglichen aus der Literatur bekannten Mechanismen der Zwischenschichten auf Plausibilität hin untersucht und diskutiert (Kap. 6.5).

6.1 Vergleich der Alkali-Fluoride LiF, NaF und KF

In den letzten Jahren hat sich thermisch verdampftes LiF als Zwischenschicht in Kombination mit Aluminium als geeignete Kathode zunächst für OLEDs [84] und etwas später auch für BHJ-Polymersolarzellen [113] etabliert. Wie unsere Gruppe zeigen konnte, sind die nächsten beiden schwereren Alkali-Fluoride NaF und KF ebenfalls als Zwischenschicht tauglich, wenngleich die optimalen Schichtdicken sich stark unterscheiden [171].

6.1.1 Schichtdickenabhängige Vergleichsserie

In dieser Versuchsserie wurde der Einfluss der Schichtdicke von LiF, NaF oder KF als Zwischenschicht in Polymersolarzellen mit thermisch verdampfter Aluminium-Kathode untersucht. Abbildung 6.2 zeigt die Mittelwerte und Standardabweichungen der elektrischen Zellparameter aus den I - U -Messungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke der jeweiligen Zwischenschicht. Die Ergebnisse lassen einen stark von Material und Dicke beeinflussten Effekt erkennen. Für alle drei Alkali-Fluoride (AFs) ist eine deutliche Verbesserung des Wirkungsgrads gegenüber Zellen mit reinen Aluminium-Kathoden um nahezu einen Faktor zwei zu beobachten. Ursache ist vor allem ein starker Anstieg des Füllfaktors und eine Erhöhung der Leerlaufspannung um mehr als 150 mV.

Allerdings unterscheiden sich die Schichtdicken für höchstmögliche Effizienzen drastisch. Während das Optimum für LiF bei 1.2 nm erreicht wird, ist für KF und vor allem für NaF eine wesentlich dünnere Schicht geeignet. Diese besteht vermutlich gerade mal aus einer Monolage oder noch weniger und wird in unserer Aufdampfanlage realisiert, indem der Shutter beim Verdampfen des AFs geschlossen bleibt. Der kleine Betrag des AFs, welcher um den Shutter herum auf die Proben gelangt, reicht vollkommen aus, um eine spürbare Änderung der elektrischen Zelleigenschaften zu verursachen. Dieser Effekt konnte in zwei weiteren Aufdampfanlagen ebenfalls beobachtet werden und stellt offensichtlich kein spezifisches Merkmal der für diese Serie verwendeten Anlage dar. Die dünnsten Schichten (d_1 , d_2 und d_3) beziehen sich auf diesen Fall des geschlossenen Shutters und einer jeweils bestimmten Menge ($d_1 < d_2 < d_3$) des verdampften AFs. Daher können diese kleinsten Schichtdicken nicht maßstabsgerecht angegeben werden.

Für LiF ist bei d_1 zwar auch schon eine signifikante Verbesserung gegenüber reinen Al-Kathoden sichtbar, aber mit zunehmender Dicke steigt der Wirkungsgrad weiter an, bis er sich für 1,8 nm wieder leicht vermindert. Dagegen sinken für NaF alle Parameter monoton ab. KF bewegt sich

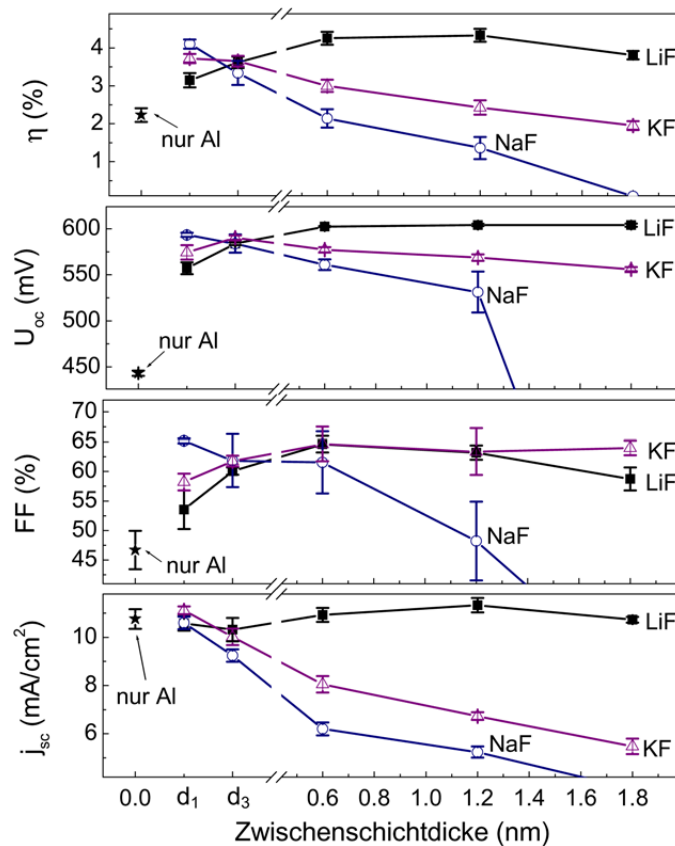


Abbildung 6.2: Mittelwerte und Standardabweichungen der elektrischen Zellparameter für Zellen mit Zwischenschichten aus LiF, NaF oder KF verschiedener Dicke. Die beiden kleinsten angegebenen Dicken d_1 und d_3 sind zu dünn, um zuverlässig bestimmbar zu sein [171].

im Verhalten dazwischen. Die beste Leerlaufspannung wird für d_3 erreicht und der FF bleibt auch für dickere Schichten auf einem sehr hohen Niveau. Aber durch die monotone Abnahme des Kurzschlussstroms sinkt auch der Wirkungsgrad mit zunehmender Schichtdicke.

Quantenausbeute

Die Auswirkung der diversen Alkali-Fluoridschichten auf den Kurzschlussstrom wird auch bei externen Quanteneffizienzmessungen der Zellen sichtbar (Abb. 6.3). Für die jeweils optimalen Schichtdicken der Alkali-Fluoride sind die Unterschiede der Quantenausbeuten vernachlässigbar klein und bewegen sich im Rahmen der natürlichen Schwankungen der Probenherstellung (Abb. 6.3 (a)). Ebenso wenig unterscheiden sich Zellen in Abhängigkeit von der LiF-Schichtdicke (b), was in Einklang mit den aus den Strom-Spannungskennlinien gewonnenen

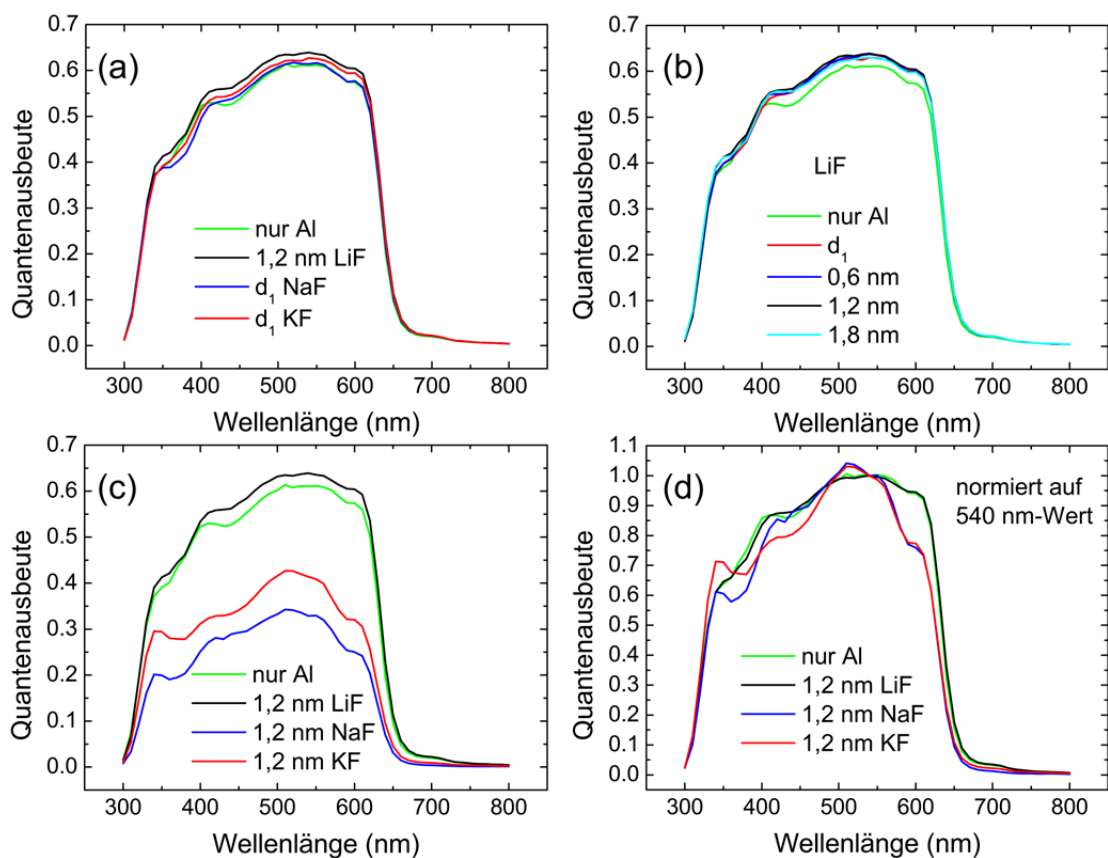


Abbildung 6.3: Quantenausbeuten für Polymersolarzellen mit unterschiedlichen Zwischenschichten: (a) Optimale Dicken der jeweiligen Zwischenschicht und (b) verschiedene LiF-Dicken weisen keine großen Unterschiede auf. (c) 1,2 nm des jeweiligen Alkali-Fluorids zeigt für NaF und KF starke Einbußen, die normiert aufgetragen (d) eine Abhängigkeit von der Wellenlänge offenbaren.

Zellparametern steht. Es sind auch keine deutlichen Abweichungen zu Zellen mit einer reinen Aluminium-Kathode erkennbar.

Dagegen vermindert sich die Quantenausbeute für NaF und KF bei 1,2 nm (c) bereits auf ungefähr die Hälfte im Vergleich zu den ganz dünnen Schichten. Bei normierter Auftragung der Quantenausbeuten wird deutlich sichtbar, dass die Abschwächung wellenlängenabhängig ist (d). Unter anderem ist im Bereich von 650 nm an der Grenze der Absorption eine Verschiebung hin zu kleineren Wellenlängen zu sehen, d.h. dass sich die Bandlücke des Absorbers für dickere NaF- und KF-Schichten ein wenig verkleinert. Die Ursache ist noch nicht eindeutig geklärt. Die Ergebnisse könnten aber auf morphologische Änderungen im Bulk des Absorbers hindeuten, die durch Diffusion der Alkali-Metalle verursacht werden. Das würde bedeuten, dass für dickere NaF- und KF-Schichten eine Dissoziation stattfindet. Eine wellenlängenabhängige Veränderung

der Quantenausbeute allein aufgrund von Modifikationen an der Metall/Organik-Grenzfläche erscheint zumindest sehr unwahrscheinlich.

Dunkelkennlinien

Bei genauerer Betrachtung der Dunkelkennlinien treten grundlegende Unterschiede der Stromdichten, insbesondere für negative Spannungen zu Tage (Abb. 6.4 (a)-(c)). Während für LiF

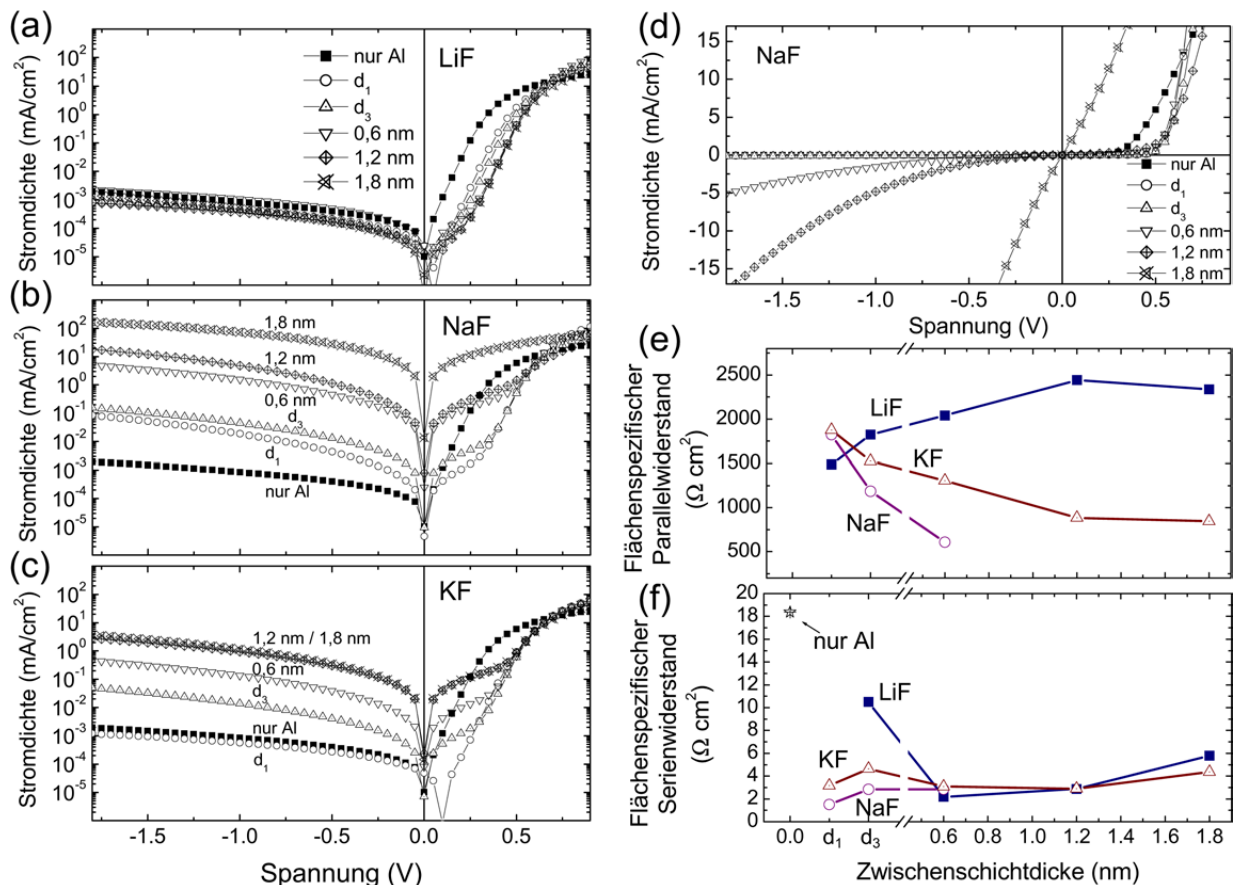


Abbildung 6.4: Logarithmisch aufgetragene Dunkelkennlinien für Polymersolarzellen mit einer Zwischenschicht aus LiF (a), NaF (b) oder KF (c). Während der Rückwärtsstrom für negative Spannungen bei LiF nahezu konstant bleibt, erhöht er sich stark mit zunehmender Schichtdicke bei NaF und KF. Dies führt bei NaF für dicke Schichten zu einem Kurzschluss (d) (lineare Auftragung der Daten aus (b)). Die Parallel- (e) und Serienwiderstände (f) wurden aus den Kennlinien mit Hilfe des 1-Dioden-Modells ermittelt [171].

der Sperrstrom im Vergleich zu reinem Aluminium leicht absinkt, steigt er für NaF und etwas weniger ausgeprägt für KF mit zunehmender Schichtdicke stark an. Selbst für d_1 ist bei NaF ein

deutlicher Anstieg des Rückwärtsstromes zu sehen und für 0,6 nm erhöht er sich bereits um ca. 3 Größenordnungen. Eine nichtlogarithmische Auftragung (Abb. 6.4 (d)) zeigt anschaulich, dass für dickere NaF-Zwischenschichten der Strom für negative Spannungen nicht mehr gesperrt wird und für 1,8 nm nahezu ein Kurzschluss vorliegt und kein Diodenverhalten mehr erkennbar ist.

Abbildung 6.4 zeigt darüber hinaus die aus Gleichung 2.4 (Kapitel 2.2.3) mittels dem 1-Dioden-Modell berechneten (Software: Diplot) Parallel- (e) und Serienwiderstände (f). Auch wenn die daraus ermittelten Werte aufgrund der groben Näherung des Modells für Polymersolarzellen mit entsprechender Vorsicht betrachtet werden müssen, so ist dennoch eine tendenzielle Aussage möglich. Für NaF nimmt der Parallelwiderstand mit zunehmender Dicke stark ab, was sich mit der Beobachtung eines steigenden Rückwärtsstromes deckt. Einen etwas abgeschwächten, aber ähnlichen Verlauf erhält man für Proben mit KF. Dagegen erhöht sich der Parallelwiderstand für LiF mit steigender Schichtdicke bis zum Wert von 1,2 nm.

Der Serienwiderstand ist bei LiF für dünne Schichten zunächst ähnlich hoch wie bei reinem Aluminium. Für dickere LiF-Schichten und für alle Dicken bei NaF und KF ist R_s jedoch mehr oder weniger konstant und um einen Faktor 4-5 kleiner als für Zellen ohne Zwischenschicht. Brabec et al. erhielten tendenziell die gleichen Ergebnisse innerhalb derselben Größenordnung [113]. Bei unseren Proben ist jedoch der Parallelwiderstand um einen Faktor 2 größer und der Serienwiderstand etwas kleiner. Allerdings verwenden wir als absorbierendes Polymer auch P3HT anstatt MDMO-PPV.

Um höchstmögliche Füllfaktoren und Wirkungsgrade zu erhalten, sollte der Parallelwiderstand möglichst groß und gleichzeitig der Serienwiderstand möglichst klein sein. Bei LiF ist dies für etwas dickere Schichten erreicht, und damit im Einklang mit den Messergebnissen aus Abb. 6.2. Für Proben mit NaF sinkt der Parallelwiderstand mit steigender Dicke stark ab und folglich sind hohe Füllfaktoren nur bei sehr dünnen Schichten möglich. Folgt man dieser Argumentation, dann müssten für KF die dünnsten Zwischenschichten die höchsten Füllfaktoren liefern, da hier R_p maximal und R_s minimal ist. Die Messwerte (Abb. 6.2) widersprechen jedoch dieser Aussage. Der Füllfaktor ist in diesem Fall sogar am geringsten und zeigt für dickere KF-Schichten die besten Werte, obwohl R_p abnimmt.

6.1.2 Tiefenprofile mit SIMS und SNMS

Die deutlich voneinander differierenden schichtdickenabhängigen Ergebnisse der Strom-Spannungskennlinie für Polymersolarzellen mit einer Zwischenschicht aus LiF, NaF oder KF deuten auf unterschiedliche Mechanismen bzw. zumindest auf ein materialspezifisches Verhalten im Schichtstapel hin. Deshalb wurde eine ausführliche Studie mittels Sekundärteilchenmassenspektrometrie durchgeführt. Dabei kann vor allem der SIMS-Modus mit einer Nachweisempfindlichkeit im ppm-Bereich die ohnehin sehr gut ionisierbaren Alkali-Metalle schon für kleinste Mengen nachweisen.

In Abbildung 6.5 werden SIMS-Tiefenprofile von Polymersolarzellen mit einer Alkali-Fluorid-Zwischenschicht geringster Dicke d_2 (Shutter beim Aufdampfen geschlossen; Schichtdicke zwischen d_1 und d_3) miteinander verglichen. Das Al^+ -Signal ist für alle drei Messungen nahezu

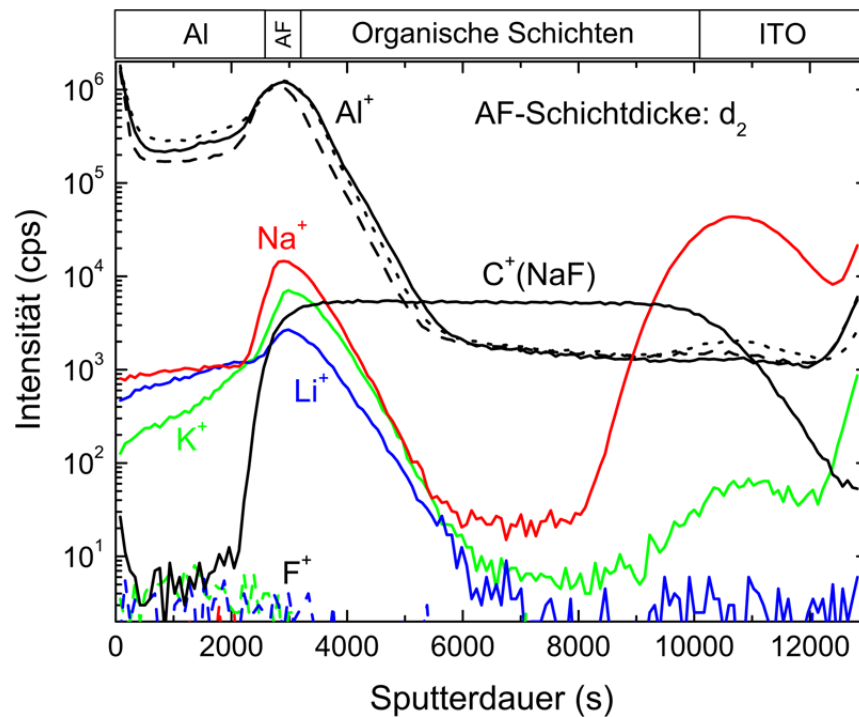


Abbildung 6.5: SIMS-Tiefenprofile für Polymersolarzellen mit dünnster Alkali-Fluorid-Zwischenschicht der Dicke d_2 . Alle Alkali-Metalle zeigen einen Peak mit hoher Intensität an der Metall/Organik-Grenzfläche, wobei das Na^+ -Signal am größten ist.

gleich und verdeutlicht die relativ gute Reproduzierbarkeit sowohl der Schichtherstellung als auch der SIMS-Messung. Alle drei Alkali-Fluoride zeigen einen deutlichen Peak zwischen Aluminium und den organischen Schichten (das C^+ -Signal wird der Übersicht wegen hier nur von der Probe mit NaF gezeigt), welcher für Proben mit reiner Aluminium-Kathode (nicht darge-

stellt) fehlt. Unter der Annahme, dass für alle AFs derselbe Betrag aufgedampft wird, sollte die Intensität für Lithium am kleinsten und für Kalium am größten sein, da die Ionisationsenergie mit zunehmender Masse sinkt. Das Experiment zeigt jedoch, dass Na den höchsten Peak vor K und Li aufweist. Dies entspricht gerade auch der Stärke des Effekts des AFs auf die Eigenschaften der Solarzellen. Es scheint, dass Na und K beim Aufdampfen in größerem Maße um das Shutter herum auf die Proben gelangen als das für Li der Fall ist. Für alle drei AFs sinkt die Intensität hin zur organischen Schicht jedoch ähnlich schnell ab, so dass eine Diffusion in stärkerem Maße für diese dünnsten Schichten ausgeschlossen werden kann. Der hohe Anstieg des Na^+ -Signals nach der organischen Schicht hat nichts mit dem verdampften NaF zu tun, sondern ist auf Na im Glas-Substrat zurückzuführen. Dies wird genauso in Proben mit LiF, KF oder ohne AF nachgewiesen. Die Intensität des Fluor-Signals ist erwartungsgemäß für alle drei AFs bei positivem SIMS sehr gering, da es größtenteils zur Bildung von F^- kommt.

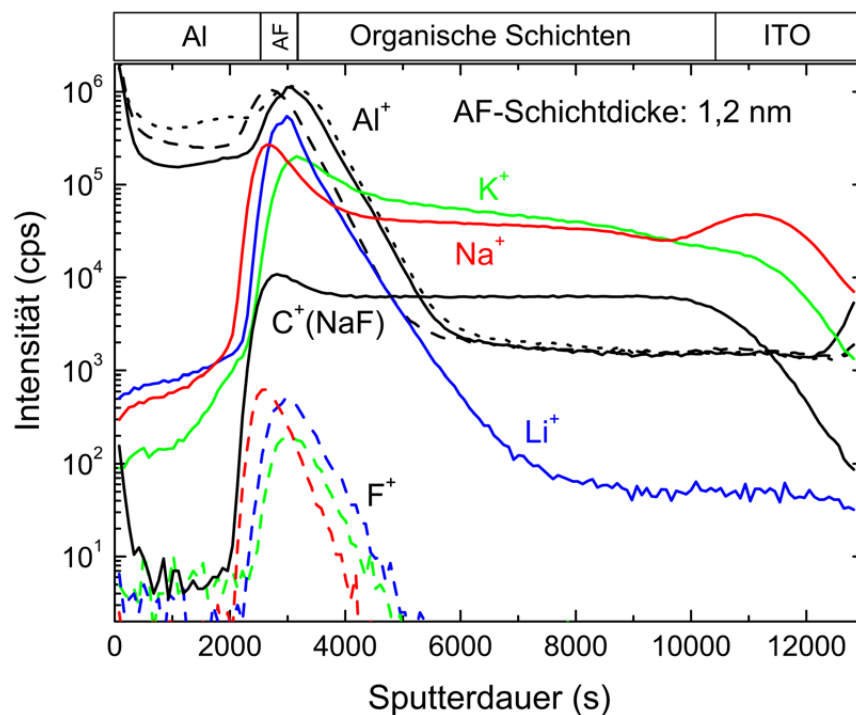


Abbildung 6.6: SIMS-Tiefenprofile für Polymersolarzellen mit 1,2 nm dicker Alkali-Fluorid-Zwischenschicht. Während für LiF das Li weitgehend an der Metall/Organik-Grenzfläche lokalisiert ist, liegt bei NaF und KF eine starke Diffusion des Alkali-Metalls in die organische Schicht hinein vor. Das Fluor ist aber für alle drei Materialien nur an der Metall/Organik-Grenzfläche nachzuweisen.

Für dickere Alkali-Fluorid-Zwischenschichten (1,2 nm) unterscheiden sich die Tiefenprofile noch deutlicher (Abb. 6.6). In Zellen mit LiF ist das Li wie auch schon für dünnere Schichten weiterhin an der Metall/Organik-Grenzfläche lokalisiert. Das Li^+ -Signal fällt innerhalb der

organischen Schicht schnell ab (man beachte die logarithmische Auftragung). Dagegen bleibt für NaF und KF das Signal des jeweiligen Alkali-Metalls durch die komplette organische Schicht auf sehr hohem Niveau, während das Fluor in beiden Fällen nur an der Metall/Organik-Grenzfläche auftritt. Dies deutet auf eine Dissoziation im Fall von NaF und KF, aber nicht bei LiF hin. Die freien Na- und K-Ionen können in die Organik hinein- und scheinbar komplett durchdiffundieren und sind offensichtlich für das Absinken des Parallelwiderstands (Abb. 6.4 (f)) verantwortlich. Zunächst könnte man vermuten, dass Li^+ leichter diffundieren sollte, da es mit 76 pm einen kleineren Ionenradius als Na^+ (102 pm) und K^+ (138 pm) besitzt [172]. Allerdings hat Li^+ auch die größte Ladungsdichte und ist am unedelsten (anormal hoher negativer Wert des Standardpotentials) [173] was sich negativ auf die Diffusion auswirken sollte. Es ist jedoch fraglich, ob Lithium in unseren Zellen überhaupt als Ion vorliegt. Denn LiF weist die höchste Gitterenergie der drei Alkali-Fluoride auf und ist nur schwer löslich [173].

SIMS negativer Ionen

Bei SIMS werden üblicherweise positive Sekundärionen gemessen. Damit können zwar die Alkali-Metalle sehr gut nachgewiesen werden, Halogene wie z.B. Fluor bilden dagegen größtenteils negative Sekundärionen. Diese sind mit negativem SIMS daher deutlich besser zu detektieren (Abb. 6.7). Das erhöhte F^- -Signal für die Schichtdicke d_2 bestätigt noch einmal, dass

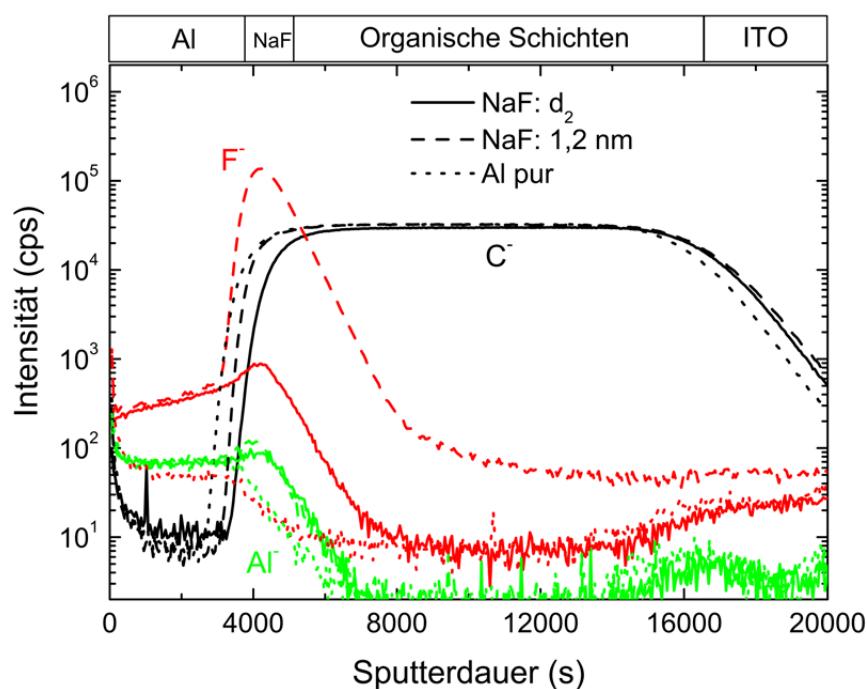


Abbildung 6.7: Negative SIMS-Tiefenprofile für Polymersolarzellen mit verschiedener Zwischenschicht: NaF dünn (d_2 , durchgezogene Linie), NaF 1,2 nm (gestrichelt) und ohne Zwischenschicht (gepunktet).

NaF um den Shutter der Aufdampfanlage herum auf die Proben gelangt. Für 1,2 nm Schichtdicke zeigt Fluor einen deutlichen Peak an der Metall/Organik-Grenzfläche, aber einen starken Abfall zu tieferen Schichten hin. Im Gegensatz zu Na (Abb. 6.6) diffundiert das Fluor nicht in die organische Schicht. Dies erhärtet die bereits bei positivem SIMS geäußerte Vermutung, dass NaF für dickere Schichten zumindest in Kombination mit Al als Kathode dissoziiert.

SIMS bei Stickstofftemperatur

Um eventuelle Effekte durch die Erwärmung der Probe während des Besputterns der SIMS- und SNMS-Messungen festzustellen, wurden auch Experimente mit einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Probenstab durchgeführt. Die Probe besitzt während der Messung eine Temperatur

von $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei diese an der Probenoberfläche durch den unmittelbaren Ionenbeschuss sicherlich darüberliegt. Abbildung 6.8 zeigt eine SIMS-Messung bei Raumtemperatur (RT, durchgezogene Linie) und eine bei flüssiger Stickstofftemperatur (LN_2 , Strich-Punkt) zweier identischer Proben mit einer $1,2\text{ nm}$ dicken LiF-Zwischenschicht. Als Erstes fällt auf, dass die

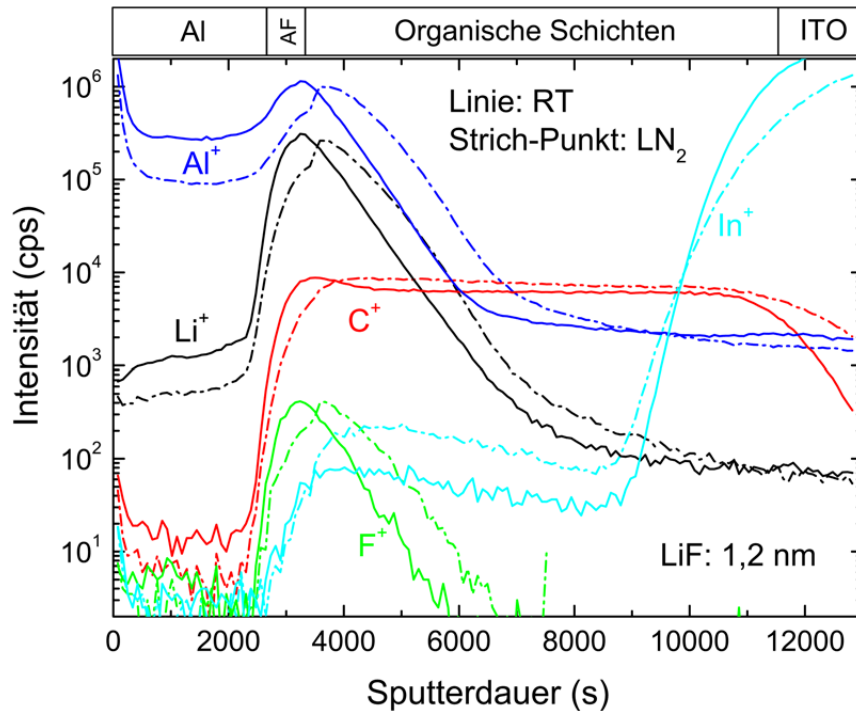


Abbildung 6.8: SIMS-Tiefenprofil bei Raumtemperatur (RT, durchgezogene Linie) und bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff (LN_2 , Strich-Punkt) zweier identischer Proben mit einer $1,2\text{ nm}$ dicken LiF-Zwischenschicht. Bei LN_2 sind die Peaks leicht breiter und werden erst für etwas größere Sputterdauern erreicht als bei RT.

Peaks der einzelnen Linien für LN_2 hin zu späteren Sputterzeiten verschoben sind. Die gekühlte Probe wird also etwas langsamer durchgesputtert. Bei genauerer Betrachtung der Peaks stellt man zwar fest, dass sie sich in den maximalen Intensitäten nicht wesentlich unterscheiden, wohl aber in der Breite. Dabei zeigen Messungen bei RT stets schmalere Peaks.

Diese Tatsache entspricht nicht unbedingt den Erwartungen. Bei tieferen Temperaturen ist die Diffusionswahrscheinlichkeit der Elemente geringer und für anorganische Solarzellen (z.B. $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$) werden die Schichten gleichmäßiger abgetragen und die Tiefenprofile sind dadurch entsprechend besser.

Beim Blick auf die SIMS-Sputterkrater mittels Rasterelektronenmikroskopie zeigt sich für unsere Polymersolarzellen jedoch tatsächlich ein anderes Bild (Abb. 6.9). Die RT-Proben (a) besitzen zwar etwas schärfere Kanten, aber die LN_2 -Proben weisen eine etwas höhere Rauigkeit auf. Beim

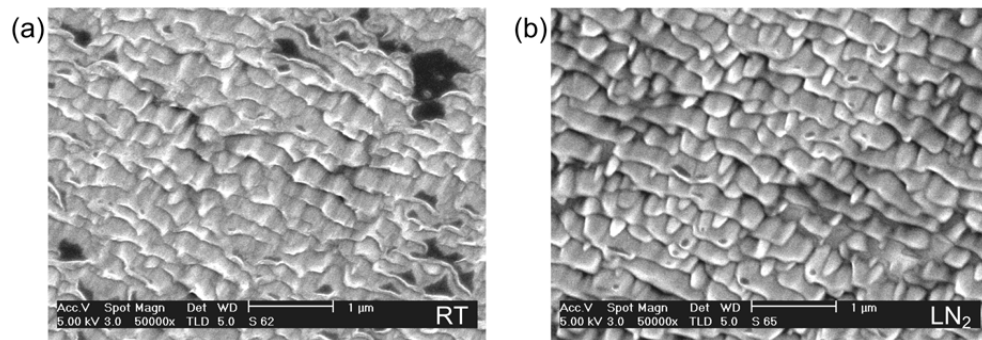


Abbildung 6.9: REM-Aufnahme von Sputterkratern nach SIMS/SNMS-Messungen bei Raumtemperatur (a) und gekühlt mit flüssigem Stickstoff (b). Die gekühlten Proben weisen eine etwas höhere Rauigkeit auf.

Sputtern der Polymersolarzellen ist also der Oberflächenabtrag für LN_2 nicht gleichmäßiger als für RT, sondern eher umgekehrt. Deshalb sind die Peaks auch etwas breiter.

Die mit LN_2 gemessenen SIMS-Tiefenprofile zeigen somit keine Vorteile gegenüber Messungen bei RT. Daher wurde im Folgenden auf die Kühlung der Proben verzichtet.

6.2 Verdampfen von reinem Lithium und Natrium

Eine mögliche Erklärung für den positiven Effekt der Alkali-Fluoride beruht auf der Dissoziation von Alkali-Metall und Fluor. Das Alkali-Metall könnte durch seine niedrige Austrittsarbeit einen geeigneteren Kontakt mit dem organischen Absorber bilden, als dies für reine Aluminium-Kathoden der Fall ist. Um diese These zu überprüfen, liegt es nahe, die Wirkung von Zwischenschichten, welche aus reinen Alkali-Metallen bestehen, zu untersuchen. Dazu wurden sowohl Lithium als auch Natrium mittels thermischem Verdampfen aus einer Getter-Quelle der Firma SAES¹ aufgebracht. Die verwendeten Verdampferschiffchen sind mit Alkalimetallsalzen und Gettermaterial gefüllt. Beim Erhitzen wird das Alkalimetallsalz durch das Gettermaterial reduziert. Das Gettermaterial sorbiert die frei werdenden Gase und sorgt dafür, dass reines Alkali-Metall verdampft wird.

Die Handhabung der reaktiven Alkali-Metalle kann normalerweise nur unter Schutzatmosphäre, z.B. in einer Glove-Box, erfolgen. Durch die Getter-Schiffchen ist die Möglichkeit gegeben, eine Alkali-Metall-Quelle auch für kurze Zeit an Luft auszusetzen, was eine notwendige Voraussetzung für das Be- und Entladen unserer Verdampferanlagen ist.

In Abbildung 6.10 sind die elektrischen Zellparameter für Zellen mit reinen Al-Kathoden und

¹Die Alkali-Metall- und die darüber liegenden Aluminium-Schichten wurden aus technischen Gründen in einer anderen thermischen Verdampferanlage als der für die Versuche mit den Alkali-Fluoriden abgeschieden. Diese Vakuumkammer liefert für Referenzzellen mit reinen Al-Kathoden aber vergleichbare Ergebnisse.

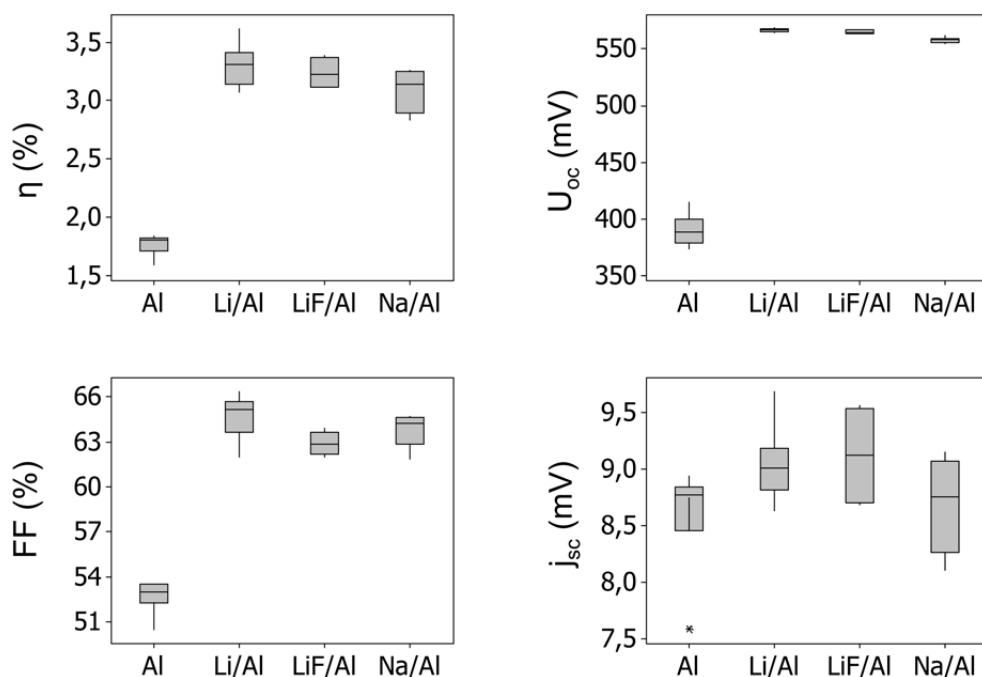


Abbildung 6.10: Boxplots der Elektrischen Zellparameter von Polymersolarzellen mit Aluminium-Kathode und darunter liegenden Zwischenschichten aus reinen Alkali-Metallen (Lithium oder Natrium) oder Lithiumfluorid bzw. ohne Zwischenschicht.

mit Lithium-, Lithiumfluorid- sowie Natrium-Zwischenschichten in Boxplots dargestellt. Sowohl für die beiden Alkali-Metalle als auch für Lithiumfluorid zeigen vor allem die Leerlaufspannung und der Füllfaktor und dadurch auch der Wirkungsgrad einen deutlichen Anstieg gegenüber der Aluminium-Referenz, während beim Kurzschlussstrom keine signifikanten Abweichungen zu sehen sind. Obwohl die Werte der Füllfaktoren bei Zellen mit Alkali-Metall-Zwischenschichten ähnlich hoch sind wie die in Kapitel 6.1 vorgestellten Werte bei Alkali-Fluorid-Zwischenschichten (Abb. 6.2), bewegen sich die Leerlaufspannungen mit 550-560 mV auf etwas niedrigerem Niveau. Allerdings zeigen die parallel hergestellten Proben mit LiF auch keine besseren Ergebnisse, so dass die etwas verminderte Spannung im Wesentlichen nicht der Alkali-Metall/Aluminium-Kathode, sondern zum Großteil den sich darunter befindenden Schichten zuzuschreiben ist.

Auf der anderen Seite ist sicherlich auch noch eine weitere Optimierung der Schichtdicke des Lithiums bzw. Natriums möglich. Die Analyse der SIMS/SNMS-Tiefenprofile weist jedenfalls in diese Richtung. In Abbildung 6.11 sind die Linien der relevanten Elemente dreier SIMS/SNMS-Tiefenprofile zusammen wie folgt dargestellt: durchgezogene Linien für Zwischenschicht/Kathode aus Li/Al, gestrichelte für Na/Al und gepunktete für reines Al. Dabei sind die Signale für Al schwarz, für Li^+ blau und für Na^+ rot abgebildet.

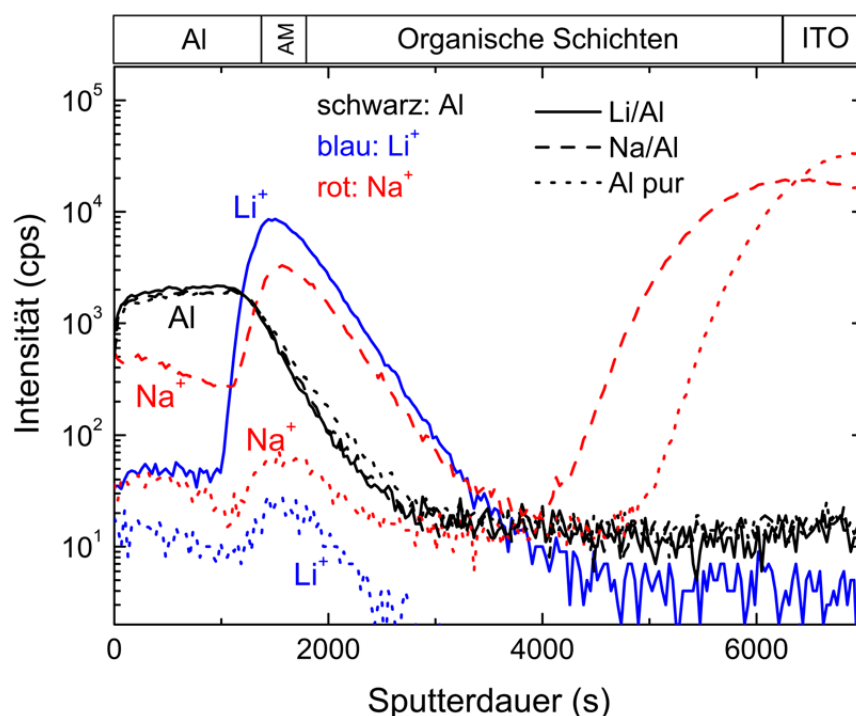


Abbildung 6.11: SIMS/SNMS-Tiefenprofile von Polymersolarzellen mit Zwischenschicht/Kathode: Li/Al (durchgezogene Linie), Na/Al (gestrichelt) und reines Al (gepunktet). Die Elemente sind farblich hervorgehoben: Al (schwarz), Li (blau) und Na (rot). Die Alkali-Metalle sind für die entsprechenden Zellen deutlich an der Grenzfläche zwischen Aluminium und Organik sichtbar.

Sowohl das Li⁺- als auch das Na⁺-Signal zeigen für die jeweilige Alkali-Metall-Zwischenschicht einen deutlichen Peak an der Grenzfläche zwischen Aluminium und Organik. Die Höhe dieser Signale ist vergleichbar mit denen aus Proben mit LiF- und NaF-Zwischenschichten mit der sehr dünnen Schichtdicke d_2 . Da wir die besten Wirkungsgrade mit LiF für dickere Schichten demonstriert haben, sollten auch für Zellen mit dickeren, reinen Li-Zwischenschichten höhere Effizienzen möglich sein. Es muss jedoch dabei beachtet werden, dass die Ionisationswahrscheinlichkeit und damit die Höhe des SIMS-Signals der jeweiligen Elemente von der umgebenden Matrix abhängt. Im Falle der reinen Alkali-Metalle werden diese aufgrund ihrer starken Oxidationsfreudigkeit wahrscheinlich zum größten Teil in oxidiert Form vorliegen. Jedenfalls ist das O⁻-Signal im negativen SIMS (wird hier nicht gezeigt) an der Metall/Organik-Grenzfläche in derselben Größenordnung vorhanden wie das Alkali-Metall im positiven SIMS.

Bei Betrachtung des Al-Signals fällt auf, dass dieses im Falle einer Zwischenschicht in zunehmender Tiefe schneller abfällt als bei der Referenz mit reiner Al-Kathode. Offensichtlich schwächt die dünne Alkali-Metall-Schicht das Eindringen der Al-Atome in die organische Schicht ab.

6.3 Gesputtertes LiCoO_2 als Zwischenschicht

Die bisher vorgestellten Zwischenschichten bestehend aus Alkali-Fluoriden oder reinen Alkali-Metallen werden durch thermisches Verdampfen aufgebracht. Eine Kombination dieser Schichten mit gesputtertem Aluminium als Kathode ist zwar möglich, aber relativ schwierig zu bewerkstelligen, da die Abscheidungen in zwei verschiedenen Vakuumanlagen erfolgen. Dazu muss nach dem Aufdampfen der Zwischenschicht das Vakuum gebrochen werden, wodurch die sehr reaktive Schicht zwangsläufig an Luft gelangt. Schon nach wenigen Sekunden an Luft degradieren die Proben (bzw. deren Zwischenschicht) wesentlich. Für gesputtertes Aluminium ist deshalb eine ebenfalls gesputterte Zwischenschicht hilfreich, um bestmögliche und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

Da kein Sputtertarget für eines der Alkali-Fluoride vorhanden war, wurde Lithium-Cobalt-Oxid (LiCoO_2) verwendet. Wie wir kürzlich zeigen konnten [174], liefern Zellen mit LiCoO_2 als Zwischenschicht in ihren Leistungen vergleichbare Resultate wie Zellen mit Alkali-Fluoriden (Abb. 6.12). Als entscheidender Faktor für den Wirkungsgrad stellte sich die Dauer des Vor-

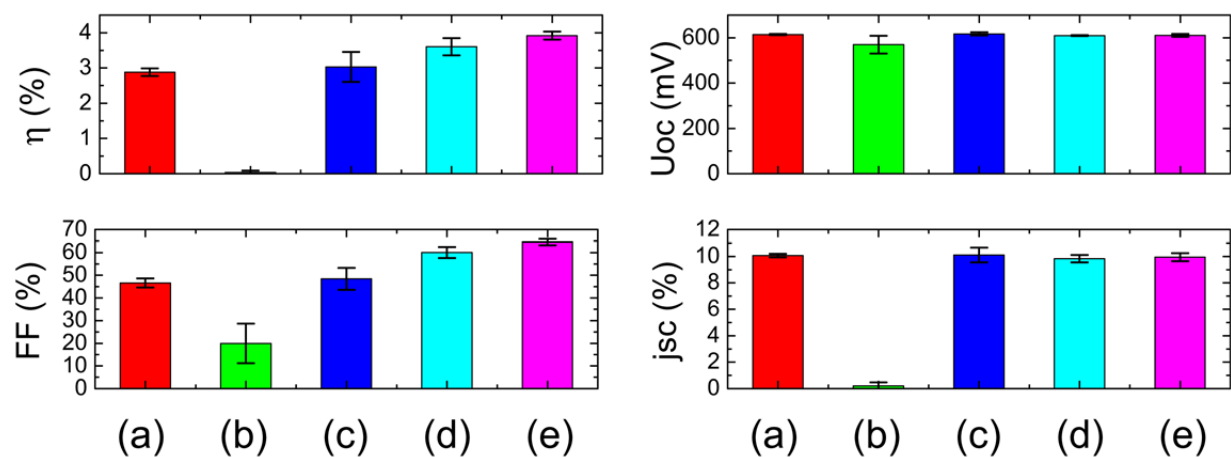


Abbildung 6.12: Durchschnittliche Zellparameter für Polymersolarzellen mit gesputterter Al-Kathode und verschiedenen LiCoO_2 -Zwischenschichten nach optimalem Ausheizen (die Fehlerbalken geben die Standardabweichungen an): (a) reines Al, (b) 1200 s Vorsputtern, (c) 300 s Vorsputtern, (d) Proben sind in Transferkammer während des Vorsputterns von 300 s, (e) zusätzliche Optimierung der Schichtdicken von Al und LiCoO_2 [174].

sputterns heraus. Dieser Prozess ist notwendig für die Konditionierung des Sputtertargets. In Abb. 6.12 wurde zwischen (b), (c) und (d) nur dieser Parameter variiert. Bei langem Vorsputtern von 1200 s (b) wurden die Proben stark beschädigt, wahrscheinlich aufgrund plasma-spezifischer Teilchen, die trotz geschlossenem Shutter auf die Zellen gelangen. Eine Reduzierung der Vorsputterzeit (c) brachte zwar eine sichtbare Verbesserung, aber die Zellen sind immer noch ge-

schädigt und befinden sich trotz Zwischenschicht auf dem Niveau von reinen Al-Kathoden (a). Deshalb wurden die Zellen während des Vorsputterns in der Transferkammer der Vakuumanlage gelassen. Das Ergebnis war ein starker Anstieg des Füllfaktors und des Wirkungsgrades (d). Als nächster Schritt wurde die LiCoO_2 -Schicht selbst optimiert. Für eine Schichtdicke von 0,2 nm bei $0,95 \text{ W/cm}^2$ wurden die besten Resultate erzielt. Bei dickeren oder dünneren LiCoO_2 -Schichten sinkt der Füllfaktor und der Wirkungsgrad, weil die Schädigung zu groß bzw. die Schicht zu dünn für einen positiven Effekt wird. Schließlich verminderten wir noch die Aluminium-Schichtdicke (50 nm , $0,8 \text{ W/cm}^2$), um die Dauer des Sputtereinflusses zu minimieren (e). Die genannten Optimierungen führten zu sehr kleinen Standardabweichungen der Zellparameter und zu Füllfaktoren $> 65\%$. Dieser hohe Füllfaktor ist der Hauptunterschied der optimierten LiCoO_2/Al -Kathoden im Vergleich zu reinen gesputterten Al-Kathoden. Die Spannung ist für gesputterte Kathoden (siehe Kap. 5) bereits ohne Zwischenschicht auf hohem Niveau.

Doch auch bei Anwendung einer optimierten Zwischenschicht kann die Schädigung durch das Sputtern der Al-Kathode nicht vollständig verhindert werden. Die Strom-Spannungskennlinie besitzt immer noch eine S-Form (Abb. 6.13), wie es bereits für gesputterte reine Al-Kathoden in Kap. 5 gezeigt wurde. Allerdings ist die S-Form für Zellen mit LiCoO_2 weniger stark ausge-

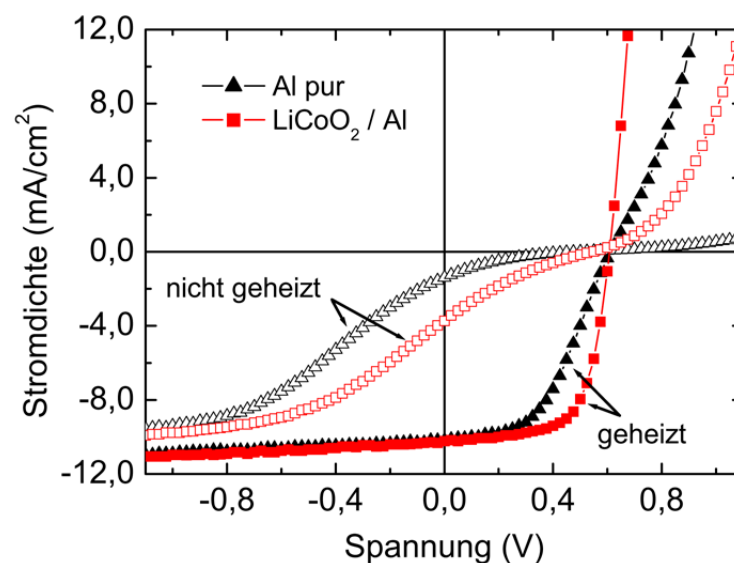


Abbildung 6.13: Strom-Spannungskennlinien von Polymersolarzellen mit einer gesputterten Al-Kathode (Dreiecke, schwarz) oder einer zusätzlichen gesputterten Zwischenschicht aus LiCoO_2 (Quadrate, rot) nach optimalem Ausheizen. Die Kennlinien für nicht geheizte Zellen sind mit leeren Symbolen dargestellt [174].

prägt. Die nur ca. 0,2 nm dünne LiCoO_2 -Schicht schützt offensichtlich bereits die darunterliegende organische Schicht. Oftmals genügen schon 5 s Ausheizen der Proben bei 135 °C auf einer Heizplatte an Luft, um die S-Form vollständig verschwinden zu lassen und Kennlinien mit sehr

hohen Füllfaktoren und Wirkungsgraden zu erreichen. In Tabelle 6.1 sind die elektrischen Zellparameter von Zellen mit gesputterter Aluminium-Kathode (1) oder zusätzlicher Zwischenschicht aus gesputtertem LiCoO₂ (2) bzw. thermisch verdampftem LiF (3) zu sehen. LiCoO₂ ermöglicht

Tabelle 6.1: Elektrische Zellparameter von Polymersolarzellen mit gesputterter Al-Kathode (1) oder zusätzlicher Zwischenschicht aus LiCoO₂ (sp) (2) bzw. LiF (th) (3) für verschiedene Heizrundauern (bei 135 °C, sofern nicht anders vermerkt) [174].

Kathode	Schichtdicke (nm)	Heizdauer (s)	η (%)	U_{oc} (mV)	FF (%)	j_{sc} (mA/cm ²)
(1) Al(sp)	50	0	0,1	496	14,4	1,4
(1) geheizt	50	40	3,0	612	48,3	10,2
(2) LiCoO ₂ /Al(sp)	0,2/50	0	0,4	544	18,3	3,7
(2) geheizt	0,2/50	5	4,1	607	65,8	10,2
(3) LiF(th)/Al(sp)	1,2/100	0	0,2	557	18,6	2,1
(3) geheizt	1,2/100	60 (105 °C)	3,9	604	61,6	10,6

nicht nur vergleichbare Effizienzen, sondern liefert für gesputtertes Aluminium höhere Füllfaktoren als LiF, was vermutlich auf den unvermeidbaren Vakuumbruch bei LiF(th)/Al(sp)-Kathoden zurückzuführen ist.

Die optimale Schichtdicke für LiCoO₂ mit 0,2 nm scheint etwas geringer zu sein als die 1,2 nm für LiF (siehe Abschnitt 6.1).

In Abbildung 6.14 sind SIMS/SNMS-Tiefenprofile zweier Proben mit unterschiedlicher LiCoO₂-Schichtdicke aufgetragen. An der Grenzfläche von Kathode und Organik sind Peaks von Li⁺, Co⁺ und O⁺ deutlich erkennbar. Die Signale fallen zu den organischen Schichten hin ähnlich schnell ab wie es auch für LiF (Abb. 6.6) und reines Li (Abb. 6.11) der Fall ist. Auch hier kann eine schwache Diffusion von Li (und auch Co) nicht vollständig ausgeschlossen werden, aber die Form des jeweiligen Tiefenprofils könnte auch im Beschuss der Sputter-Ionen, welcher die Materialien in tiefere Schichten hineintreibt, begründet liegen. Die dickere LiCoO₂-Schicht zieht höhere Signale der Zwischenschichtelemente nach sich, verändert das Tiefenprofil aber nicht wesentlich.

Ein interessantes Detail offenbart der Vergleich des Aluminiumsignals in simultan aufgenommenen SIMS- und SNMS-Tiefenprofilen von Zellen mit und ohne LiCoO₂ als Zwischenschicht (Abb. 6.15). Während die SNMS-Tiefenprofile nahezu identisch sind und allenfalls eine minimale Erhöhung des Al-Signals im kathodennahen Absorberbereich festzustellen ist, unterscheiden sich die SIMS-Tiefenprofile an gleicher Stelle deutlich. Das bedeutet, dass die Al-Atome ohne Beisein einer dünnen Zwischenschicht andere Bindungen (mit der Organik) eingehen und sich dadurch die Ionisationswahrscheinlichkeit erhöht (Matrixeffekt).

Ausheizen der Proben verändert zwar die elektrischen Zellparameter drastisch, mit SIMS können aber keine signifikanten Unterschiede beobachtet werden (ist hier nicht graphisch dargestellt).

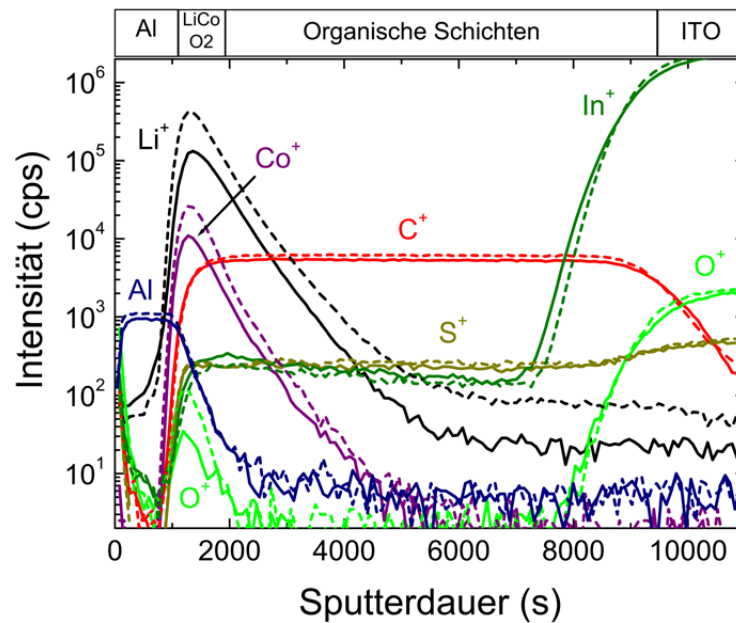


Abbildung 6.14: SIMS-Tiefenprofile von Polymersolarzellen mit LiCoO_2/Al -Kathoden, nicht geheizt. Die LiCoO_2 -Schichtdicke beträgt 0,2 nm (Linie) bzw. 0,4 nm (gestrichelt). Das Al-Signal stammt von der simultan durchgeführten SNMS-Messung [174].

Diese Tatsache deutet darauf hin, dass eine thermische Behandlung der Proben die Verteilung der Elemente nicht wesentlich beeinflusst. Die durch Heizen hervorgerufenen Änderungen treten jedoch bei Quantenausbeutemessungen offenkundig zu Tage (Abb. 6.16). Nach Abscheidung der Kathode ist die Effizienz zunächst sehr schlecht (gepunktet, blau). Jedoch reichen ein paar Sekunden Heizen aus, um die Quantenausbeute zu verdoppeln (Linie, schwarz).

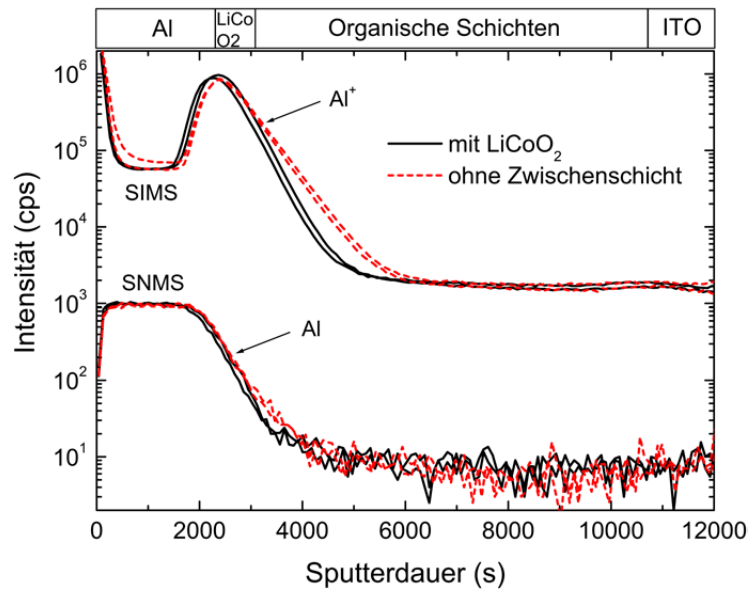


Abbildung 6.15: Verlauf des Aluminiums aus SIMS- und SNMS-Tiefenprofilen von Polymer-Solarzellen mit und ohne LiCoO_2 als Zwischenschicht. Während die Tiefenprofile aus SNMS nahezu identisch sind, zeigen sich für SIMS aufgrund des Matrixeffekts Unterschiede im kathodennahen Absorberbereich.

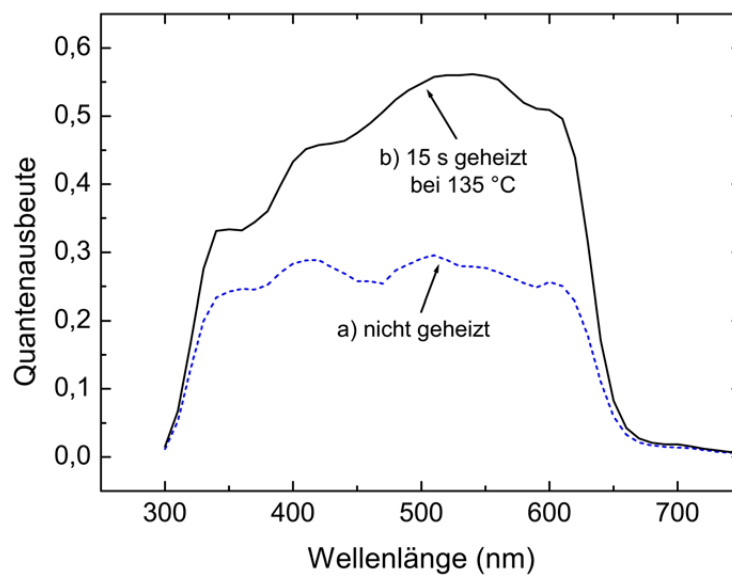


Abbildung 6.16: Externe Quantenausbeute von Polymer-Solarzellen mit einer LiCoO_2/Al -Kathode: (a) ungeheizt (gepunktet) und (b) nach Heizen von 15 s bei 135 °C (Linie) [174].

6.4 Aufgeschleudertes PEO als Zwischenschicht

Ein potentieller Vorteil von Polymersolarzellen besteht in der Auftragung der organischen Schichten aus Lösungen mittels Schleudern, Rakeln oder sonstigen Druckverfahren. Um dem langfristig angestrebten Ziel einer vollständig vakuumfreien Abscheidung aller benötigten Schichten der Solarzelle näher zu kommen, müssen Alternativen zu den thermisch verdampften (Abschnitt 6.1 und 6.2) oder gesputterten (Abschnitt 6.3) Zwischenschichten gefunden werden. In diesem Kapitel werden unsere Ergebnisse mit einer Zwischenschicht aus Polyethylenoxid (PEO) vorgestellt. Das PEO ist wasserlöslich und wurde durch Rotationsbeschichtung aufgebracht. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Konzentration von 2 mg/ml und einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1000 U/min erreicht. Wie sich herausstellte, ist die Haftung der PEO-Schicht auf dem unbehandelten Absorber sehr schlecht. Deshalb wurde dieser wenige Sekunden plasmageätzt (PÄ). Dadurch wird jedoch eine Änderung der Zelleigenschaften auch ohne PEO herbeigeführt, wie in Abbildung 6.17 zu sehen ist. Der kurze Ätz-Schritt von 5-10 Sekunden

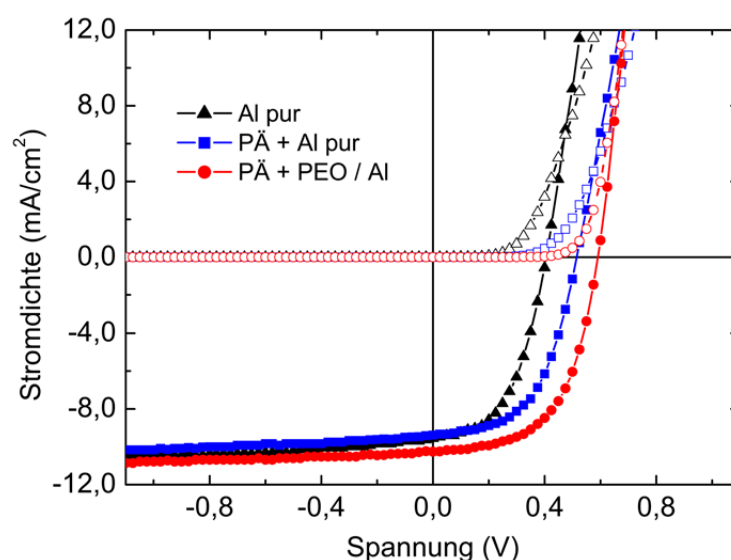


Abbildung 6.17: Strom-Spannungskennlinien von Polymersolarzellen mit reiner Al-Kathode (Dreiecke, schwarz), zusätzlichem Plasmaätzen des Absorbers (Quadrate, blau) und mit einer Zwischenschicht aus PEO (Kreise, rot). Die Dunkelkennlinien sind mit leeren Symbolen dargestellt.

erhöht die Leerlaufspannung signifikant um ca. 100 mV (Quadrate, blau) im Vergleich zu unbehandelten Zellen mit reiner Al-Kathode (Dreiecke, schwarz). Eine zusätzliche PEO-Schicht (Kreise, rot) führt zu einem weiteren Anstieg von U_{oc} um insgesamt 150-200 mV im Vergleich zur unbehandelten Al-Referenz. Die Leerlaufspannungen sind somit nahezu identisch mit den Ergebnissen für Alkali-Fluorid- und LiCoO_2 -Zwischenschichten. Allerdings verbessert sich der Füllfaktor nur leicht (siehe Abb. 6.18) und erreicht für keine Zelle 60%. Damit decken sich un-

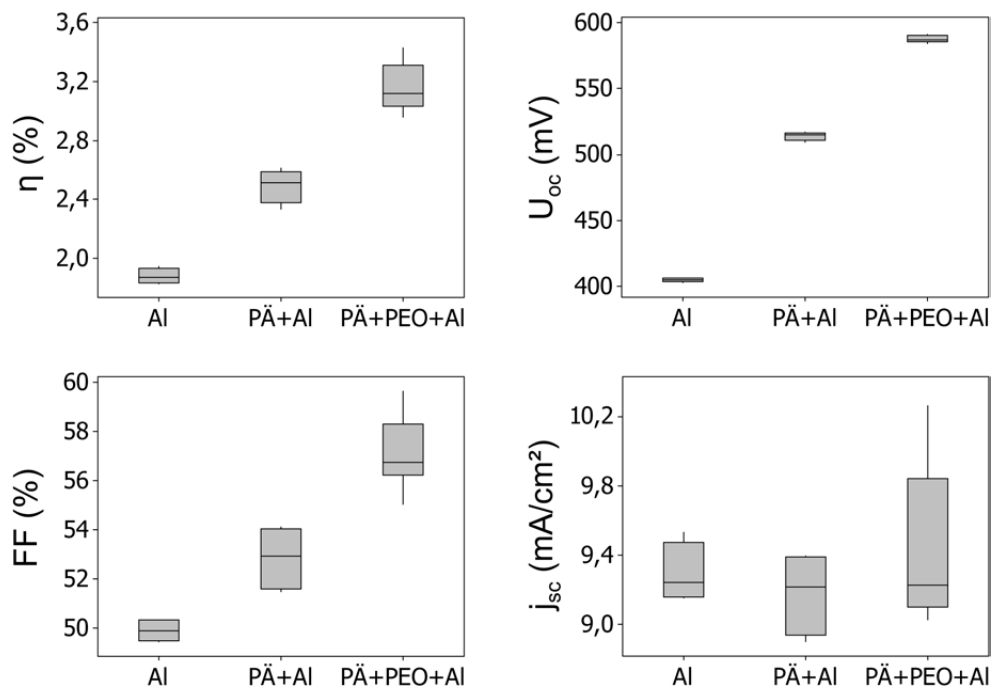


Abbildung 6.18: Boxplot der Zellparameter für reine Al-Kathoden (links), einem zusätzlichen Plasma-Ätz-Schritt (PÄ) (mitte) bzw. eingefügter Zwischenschicht aus PEO.

sere Beobachtungen mit denen von Zhang et al., die PEO erstmals in APFO-5(LBPF3):PCBM BJJ Polymersolarzellen eingesetzt hatten [115]. Auch sie konnten trotz des unterschiedlichen Polymers, welches von vorneherein schon höhere Leerlaufspannungen liefert, eine Steigerung um 150-200 mV und eine leichte Verbesserung der Füllfaktoren feststellen. Die Schichtdicke schätzten sie auf 1-2 nm. Da wir ähnliche Schleuderparameter, aber eine doppelt so hohe PEO-Konzentration verwenden, sollten unsere Schichten eine leicht größere Dicke aufweisen².

²Eine Schichtdickenmessung ist mit den in unseren Laboren vorhandenen Geräten für derart dünne Schichten leider nicht möglich.

6.5 Diskussion

Die physikalische Erklärung der Wirkungsweise von Zwischenschichten in organischen Leuchtdioden und Solarzellen ist alles andere als trivial und wird seit einigen Jahren kontrovers diskutiert (siehe Abschnitt 2.5.3). Die am weitesten verbreiteten vorgeschlagenen Mechanismen dieser Zwischenschicht sind Dissoziation (Abb. 6.19 (c) und (d)), z.B. durch Bildung von freiem Li bei LiF, Tunnelinjektion bzw. -extraktion, Bildung einer Dipolschicht mit resultierender Verschiebung des Vakuumniveaus (Abb. 6.19 (a) und (b)) und Schutz vor einer Reaktion der metallischen Kathode (meist Aluminium) mit der organischen Schicht. In diesem Abschnitt werden unsere Ergebnisse der in diesem Kapitel vorgestellten Zwischenschichten analysiert und auf Plausibilität mit den vorhandenen Modellen aus der Literatur hin untersucht. Zunächst wird auf

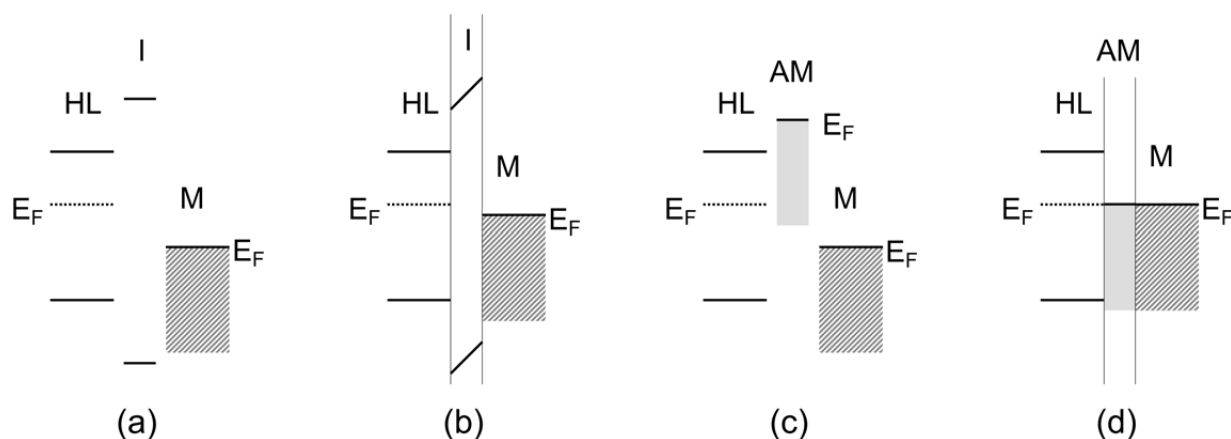


Abbildung 6.19: Vereinfachte Darstellung der Wirkungsweise einer Zwischenschicht bei Grenzflächen von organischen Halbleitern (HL) und einer Metallschicht (M). Eine isolierende (I) Zwischenschicht (a) kann als Dipol wirken und damit zu einer Annäherung der Fermi-Niveaus führen (b). Für ein reines Alkali-Metall (AM) als Zwischenschicht (c), z.B. durch Dissoziation eines Alkali-Fluorids, könnte es zur Angleichung der Fermi-Niveaus durch Fermi-Level-Pinning kommen (d).

das Standardmaterial LiF und die beiden anderen Alkali-Fluoride NaF und KF eingegangen. Die besten Ergebnisse konnten für LiF mit Schichtdicken im Bereich von 1 nm erreicht werden. Dies stimmt sehr gut mit den aus der Literatur bekannten Werten überein. Dagegen werden für NaF und KF die höchsten Effizienzen für ultradünne Schichten erreicht. Bei Schichtdicken von ca. 1 nm sind die Wirkungsgrade schon nicht mehr besser als für reine Aluminium-Kathoden. Die Dunkelkennlinien zeigen mit zunehmender Schichtdicke von NaF und KF einen drastischen Anstieg des Rückwärtsstroms. Das deutet auf Kurzschlüsse hin, die womöglich durch freie Ionen der Alkalimetalle verursacht werden. SIMS-Tiefenprofile von Polymersolarzellen mit 1,2 nm dicken Zwischenschichten erhärten diesen Verdacht. Während das Li^+ -Signal in gleicher Weise

wie das F^+ -Signal (für alle drei Alkali-Fluoride) für tiefere Bereiche innerhalb der organischen Schicht deutlich abnimmt, bleiben die Werte für Na und K (für Zwischenschichten aus NaF und KF) auf hohem Niveau.

Um diese gravierenden Unterschiede besser zu verstehen, lohnt sich ein Blick auf die physikalischen Eigenschaften der Alkali-Fluoride und der reinen Alkali-Metalle (Tab. 6.2). Für die in

Tabelle 6.2: Einige Eigenschaften der Alkali-Fluoride und reiner Alkali-Metalle.

	LiF	Li ⁺	NaF	Na ⁺	KF	K ⁺
Gitterenergie [173, 175] (kJ/mol)	1026		913		808	
Dipolmoment [176] (Debye)	6,33		8,16		8,59	
Ionenradius [172] (pm)		76		102		138

der Tabelle aufgetragenen Größen zeigt sich jeweils eine gewisse Ordnung: Die Gitterenergie nimmt mit zunehmendem Abstand der Atome (entspricht einem größer werdenden Ionenradius) ab. Das könnte erklären, warum wir bei KF und NaF starke Hinweise für Dissoziation beobachten konnten und für LiF nicht. Dagegen vergrößert sich das Dipolmoment der Alkali-Fluoride mit zunehmender Ordnungszahl des Alkali-Metalls. Wenn also die Erhöhung der Leerlaufspannung auf eine Dipolschicht (Abb. 6.19 (b)) zwischen Absorber und Metall beruht, dann sollte für NaF und KF bereits eine dünnere Schicht als für LiF ausreichen.

Ein weiteres Indiz für die Dissoziation von dicken NaF- und KF-Zwischenschichten liefern Quanteneffizienzmessungen. Diese fallen für Zellen mit diesen Zwischenschichten auf ca. die Hälfte der Werte für Zellen mit LiF oder reinen Al-Kathoden. Gleichzeitig vermindert sich die maximale Wellenlänge der Absorption. Da höhere Quanteneffizienzen und Verschiebungen hin zu größeren Wellenlängen Optimierungen hinsichtlich der Morphologie des Absorbers zugeschrieben werden, ist es naheliegend, dass es im umgekehrten Fall zu einer Verschlechterung der Morphologie der Polymerketten kommt. Offensichtlich stören Na- bzw. K-Ionen die Anordnung der organischen Absorberkomponenten in negativer Weise oder vermindern als Störstellen die Ladungsträgerdichte empfindlich.

Für dickere NaF- und KF-Schichten findet somit in Kombination mit Aluminium und einem Absorber aus P3HT:PCBM für unsere experimentellen Bedingungen eine Dissoziation und nachfolgende Diffusion der Alkalimetalle in die Organik hinein statt.

Allerdings ist damit der positive Effekt für sehr dünne Zwischenschichten aus NaF und KF, bzw. Schichtdicken im nm-Bereich für LiF noch nicht geklärt. Heil et al. vermuteten, dass die bessere Injektion der Ladungsträger in ihren OLEDs aus Alq₃ mit LiF/Al-Kathode durch eine Reaktion des aufgedampften Aluminiums mit der bereits vorhandenen LiF-Schicht zustande kommt [111]. Wenn Wasser vorhanden ist, dann sei die Bildung von freiem Lithium thermodynamisch möglich

(Abb. 6.19 (c)). Die geläufigen Konzepte von Absenkung der Austrittsarbeit, Oberflächendipol oder Tunnelschicht können ihrer Meinung nach jedenfalls nicht ein asymmetrisches Verhalten der Strom-Spannungskennlinie für ein symmetrisches Bauteil erklären. Desweiteren zeigten ihre SIMS-Tiefenprofile, dass die Maxima von Li und F nicht an derselben Stelle liegen. Von der hinteren Seite durchgeführte Tiefenprofile (die Schichten wurden durch einen Klebestreifen vom Substrat abgezogen) bestätigten die räumliche Trennung von Li und F, wobei sich das Li tiefer in der organischen Schicht befindet.

Dieser Sachverhalt konnte jedoch in keiner unserer Tiefenprofile beobachtet werden. Die maximalen Intensitäten von Li^+ und F^+ befinden sich exakt an derselben Stelle, und auch der Intensitätsabfall mit zunehmender Tiefe in der organischen Schicht verläuft nahezu parallel. Offensichtlich spielen auch das Material und die Eigenschaften der organischen Schicht eine wichtige Rolle.

Im Falle einer durch thermisches Verdampfen von Aluminium verursachten Dissoziation von LiF müsste aber auch AlF_3 entstehen. Dies wurde jedoch von van Gennip et al. für Al/LiF/MDMO-PPV- und Al/LiF/PCBM-Grenzflächen widerlegt [112]. Allerdings konnten sie für Proben ohne Zwischenschicht eine Reaktion von Aluminium und PCBM mittels XPS nachweisen. Durch das Einfügen einer dünnen LiF-Schicht (0,5 nm) wird diese Reaktion jedoch verhindert. Schichten mit Dicken in dieser Größenordnung (ca. 1 nm) können gleichförmig und dicht sein, zumindest wurde dies von Hung et al. angenommen [84]. Und auch Greczynski et al. beobachten keine Dissoziation und Dotierung durch LiF, sondern schreiben dieser Zwischenschicht eine Schutzfunktion für das Polymer (PFO) während der Aluminiumabscheidung zu. Außerdem wird die Grenzfläche stabilisiert und eine Diffusion der Aluminiumatome verhindert [62]. Doch dass bei unseren Zellen eine extrem dünne NaF- oder KF-Zwischenschicht, welche nur aus den Atomen besteht, die während des Aufdampfens um den Shutter herum auf die Proben gelangt sind, die Organik komplett bedeckt und ausreichend schützen kann, wäre zumindest sehr verblüffend.

Für OLEDs konnte gezeigt werden, dass keine oder allenfalls eine sehr geringe Elektronen-Injektionsbarriere zwischen einer Schicht aus reinen Alkali-Metallen und dem Polymer PFO besteht [100]. Wenn die Leistungssteigerung der Polymersolarzellen mit geeigneter Alkali-Fluorid-Zwischenschicht durch die niedrige Austrittsarbeit des aus einer möglichen Dissoziation entstandenen Alkali-Metalls herrührt (Abb. 6.19 (c) und (d)), dann sollten ähnliche Ergebnisse auch mit Zwischenschichten aus reinen Alkali-Metallen realisierbar sein. Unsere ersten erhaltenen und bereits ohne Schichtdickenoptimierung erreichten hohen Zelleffizienzen scheinen diese These zu bestätigen. Aber auch wenn es möglich ist, reine Alkali-Metalle zu verdampfen, so ist die Bildung einer nichtoxidierten Alkali-Metall-Schicht auf dem organischen Absorber trotzdem eher unwahrscheinlich. Auf dem Weg zum Substrat und auch auf demselben gibt es genügend Chancen zur Oxidation. Untermuert wird diese These durch einen deutlichen Rückgang des Drucks in der Vakuumkammer bei Beginn der Alkali-Metall-Verdampfung. Die reaktiven Alkali-Metallatome finden im Restgas offensichtlich genügend Reaktionspartner. Deshalb ist es nicht auszuschließen, dass es auch beim Verdampfen von reinen Metallen zur Bildung einer

Tunnel- und Dipolschicht kommt³. Die entstehende Zwischenschicht verhindert oder vermindert zumindest die Diffusion von Aluminium in die Organik. Dies wird aus SNMS-Tiefenprofilen ersichtlich.

Polymersolarzellen mit gesputtertem LiCoO_2 als Zwischenschicht liefern nahezu die gleichen Resultate für die elektrischen Zellparameter wie die vorgestellten thermisch verdampften Pendants. Die Vermutung liegt deshalb nahe, dass sich die Mechanismen von LiCoO_2 und LiF nicht wesentlich unterscheiden. Die SIMS-Tiefenprofile weisen jedenfalls in diese Richtung. Das Li^+ -Signal bewegt sich für beide Zwischenschichten in derselben Größenordnung und fällt für tiefere Schichten ähnlich schnell auf ein vergleichbares Niveau ab. Simultan vermindert sich das Co^+ -Signal, allerdings auf einem etwas niedrigeren Niveau, und gibt wie das F^+ -Signal bei LiF -Schichten keine Hinweise auf eine im größeren Umfang stattfindende Dissoziation und dadurch mögliche Diffusion des Lithiums.

Unabhängig von der Frage, inwieweit und in welchem Maße Dissoziation erfolgt, ist jedoch die Eigenschaft der LiCoO_2 -Schicht als Schutz der organischen Schicht vor dem gesputterten Aluminium. Die S-Form der Strom-Spannungskennlinie tritt zwar auch mit LiCoO_2 -Schicht auf, aber es genügen im Gegensatz zu reinen Al-Kathoden schon wenige Sekunden Ausheizen der Proben, um den Knick in der Kennlinie zu entfernen und sehr gute Füllfaktoren zu erreichen.

Der positive Effekt eines Heizschrittes wird auch in der Quanteneffizienz sichtbar. Bereits wenige Sekunden genügen, um diese zu verdoppeln. Die SIMS-Tiefenprofile verändern sich jedoch nicht für ausgeheizte Proben. Offensichtlich findet keine wesentliche Umverteilung der Elemente statt. Die S-Form der Strom-Spannungskennlinien muss demnach von Ladungen bzw. Störstellen, die Ladungen einfangen können, herrühren. Durch den Heizschritt kann die Ladungsanhäufung entfernt bzw. können die Störstellen gefüllt werden.

Bei Betrachtung des Al-Signals in SNMS-Tiefenprofilen von Zellen mit gesputterten Kathoden ist allerdings kaum ein Unterschied zu erkennen. Für Zellen mit Zwischenschicht ist der Abfall mit zunehmender Tiefe nur minimal schneller. Da die Signale aus SNMS quantifizierbare Größen sind, kann daraus geschlossen werden, dass das Aluminium beim Sputtern ohne die Zwischenschicht nur ein wenig mehr in die organische Schicht eindringt. Bei simultan gemessenen SIMS-Tiefenprofilen werden aufgrund des Matrixeffekts die Unterschiede deutlicher sichtbar. Das Aluminium geht ohne Zwischenschicht andere Bindungen ein und besitzt daher eine höhere Ionisationswahrscheinlichkeit. Eine erhöhte Reaktion des Aluminiums mit der Organik, welche zu einer größeren Schädigung der Zelle führt, erscheint in Anbetracht der elektrischen Zellparameter und der Ergebnisse der Sekundärteilchen-Tiefenprofile eine plausible Erklärung zu sein.

Als vakuumfrei-abscheidbare alternative Zwischenschicht wurde Polyethylenoxid (PEO) untersucht. Um homogene und gut haftende PEO-Schichten zu realisieren, ist vor der Auftragung ein kurzes Plasmaätzen der Absorberoberfläche sehr nützlich. Die Erhöhung der Leerlaufspannung um ca. 100 mV durch diesen Ätz-Schritt auch ohne PEO-Schicht wird offensichtlich durch

³Um die Wahrscheinlichkeit zu erhöhen, dass wirklich eine reine Alkali-Metall-Schicht vorliegt müsste ein deutlich größerer Betrag des Alkali-Metalls verdampft werden. Dies war aber innerhalb dieser Arbeit aufgrund von Material- (die Getter-Quellen beinhalten nur wenige mg des Alkali-Metalls) und Zeitgründen nicht realisierbar.

die Aktivierung der Oberfläche herbeigeführt. Dadurch könnte, wie schon für die Sputterabscheidung diskutiert, eine dünne Schicht im Bereich der Absorber/Metall-Grenzfläche entstehen, oder es kommt zur Bildung tiefer Störstellen für Löcher [163] im P3HT. Beide Möglichkeiten bewirken einen Dipol und damit eine Absenkung der Austrittsarbeit des Aluminiums.

Zhang et al., die PEO in APFO-5:PCBM-Polymersolarzellen erfolgreich einsetzen, vermuteten aufgrund der ähnlichen Strom-Spannungskennlinien für PEO- und LiF-Zwischenschichten, dass beide Materialien in gleicher Art und Weise wirken [115]: Sie dienen als Schutzschicht und verhindern die Diffusion von Aluminium in die Absorberschicht. Desweiteren unterdrücken sie als Isolatoren Leckströme. Die Elektroneninjektion wird verbessert, wodurch sich eine Raumladung erst für höhere Ströme einstellt.

Unsere Ergebnisse mit PEO zeigen zwar ähnliche Anstiege in Leerlaufspannung und Füllfaktor, letzterer erreicht aber nicht die hohen Werte von LiF oder den anderen in dieser Arbeit vorgestellten Zwischenschichten. Für PEO kann jedenfalls die Bildung einer Schicht mit niedriger Austrittsarbeit, wie es für die Alkali-Fluoride und -Metalle diskutiert wird, ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher ist dagegen, dass PEO eine dünne geschlossene und isolierende Tunnel- und Dipolschicht bildet (Abb. 6.19 (b)). Das würde auch erklären, warum für höhere PEO-Konzentrationen und die daraus folgenden dickeren Schichten der Kurzschlussstrom abnimmt.

Kapitel 7

Semitransparente BHJ Solarzellen

Die momentan erfolgreichsten in der Photovoltaik eingesetzten Polymere haben gegenüber ihren anorganischen Pendanten den Nachteil eines relativ kleinen Absorptionsbereichs. Selbst eine 240 nm dicke P3HT-Schicht absorbiert gerade mal 21% der von der Sonne eingestrahlten Photonen [177]. Deshalb erscheinen die Absorberschichten trotz der hohen Absorptionskonstanten farbig¹ und semitransparent. Diese Eigenschaft kann man sich durch Verwendung zweier transparenter Kontakte in semitransparenten Solarzellen zunutze machen [178]. Die dafür notwendigen hohen Leitfähigkeiten bei gleichzeitig hoher Transmission lassen sich zur Zeit am besten durch gesputterte TCOs (engl. transparent conductive oxides) wie ITO (Indiumzinnoxid) und ZAO (aluminiumdotiertes Zinkoxid) realisieren.

In Kapitel 5 wurde bereits die Machbarkeit von Polymersolarzellen mit gesputterten Kathoden (aus Aluminium) direkt auf die organische Schicht demonstriert. Kombiniert mit adäquaten Zwischenschichten (siehe Kapitel 6) ist es möglich, mit gesputtertem ZAO semitransparente Polymersolarzellen mit Wirkungsgraden zu erreichen, die nur leicht unter denen von nichttransparenten Zellen liegen. Dabei werden zwei Ansätze verfolgt. Für Tandemanordnungen ist eine höchstmögliche Transmission erforderlich. Im zweiten Fall von einzelnen Zellen wird vor allem der Wirkungsgrad optimiert und die Transmission kann auch etwas schlechter sein. Diese Zellen können Anwendung als farbige Gläser oder Folien mit integrierter Stromgewinnung in Architektur oder Mode finden, wie z.B. in Fensterscheiben oder Sonnenbrillen kombiniert mit Kleinelektronik.

7.1 Schichtsysteme für transparente Kathoden

Der Fokus richtete sich in dieser Arbeit hauptsächlich auf Multischichten aus LiF, Al und ZAO. Die LiF-Schicht wurde durch thermisches Verdampfen abgeschieden, Al und ZAO durch DC-Sputtern aufgebracht. In Tabelle 7.1 sind die elektrischen Zellparameter von einigen ausgewähl-

¹Das in dieser Arbeit ausschließlich verwendete P3HT absorbiert wegen der großen Bandlücke nur bis ca. 650 nm. Die Schichten erscheinen deshalb rot.

ten semitransparenten Polymersolarzellen zusammen mit dem Schichtwiderstand der (transparenten) Kathode sowie den Transmissionsdaten der kompletten Zellen bei 500 nm und 700 nm aufgelistet. Zellen mit reinen ZAO-Kathoden zeigen zwar eine hohe Transmission (hier 77% für

Tabelle 7.1: Elektrische Zellparameter von ausgewählten Polymersolarzellen mit verschiedenen transparenten Kathoden [178].

Kathode (nm)	η (%)	U_{oc} (mV)	FF (%)	j_{sc} (mA/cm ²)	R_{sq} (Ω/\square)	T_{500nm} (%)	T_{700nm} (%)
ZAO (400)	1,0	456	27,8	8,24	13,3	13,0	77,0
Al/ZAO (7/110)	1,5	531	33,0	8,39	14,7		
ZAO/Al/ZAO (40/7/110)	0,9	503	21,6	8,35	16,6		
LiF/ZAO (1/400)	0,6	537	21,6	5,35	15,1	13,3	75,1
LiF/Al/ZAO (1/3/300)	3,0	598	56,8	8,88	25,5	10,8	73,5
LiF/Al/ZAO (1/3/400)	3,4	598	61,3	9,35	15,8	9,3	60,7
LiF/Al/ZAO (1/3/610)	2,9	595	56,4	8,52	9,5	8,9	59,6
LiF/Al/ZAO (1/4,5/400)	3,1	596	60,9	8,63	15,0	6,7	46,6
LiCoO ₂ /Al/ZAO (1/4,5/400)	3,6	610	62,5	9,3	16,0	5,6	39,8

400 nm Schichtdicke), aber leider nur Wirkungsgrade im Bereich von 0,5 bis 1,5%. Ursachen sind neben einer relativ niedrigen Leerlaufspannung, wahrscheinlich aufgrund der zu großen Austrittsarbeit des ZAOs, auch sehr schlechte Füllfaktoren. Die Strom-Spannungskennlinien zeigen eine ausgeprägte S-Form, die auch durch längeres Ausheizen nicht entfernt werden kann. Offensichtlich ist die Schädigung beim ZAO-Sputtern auf die organische Schicht zu groß. Bessere Leerlaufspannungen und Füllfaktoren können mit einer zusätzlichen darunter liegenden dünnen Al-Schicht erreicht werden. Das Aluminium senkt vermutlich die Austrittsarbeit ab und führt zu einer besseren Anpassung der Energieniveaus. Auch eine nur sehr dünne ZAO-Schicht unter der Al-Schicht (ZAO/Al/ZAO) verschlechtert die Leistung deutlich.

Das Einfügen einer Zwischenschicht aus LiF wirkt sich in Kombination mit ZAO zwar positiv auf die Leerlaufspannung aus, der Kurzschlussstrom, der Füllfaktor und dadurch auch der Wirkungsgrad werden dabei aber sogar noch verschlechtert (Tabelle 7.1, mittlerer Block). Erst durch den Einbau einer dünnen Al-Schicht² (LiF/Al/ZAO) erreicht die Leerlaufspannung Werte um 600 mV. Gleichzeitig steigert sich der Füllfaktor drastisch auf Werte z.T. über 60%. Mit zunehmender ZAO-Schichtdicke vermindert sich zwar der Flächenwiderstand deutlich, aber auf Kosten der Transmission (Tab. 7.1, Abb. 7.1 (a)). Die Zellen mit dicken ZAO-Schichten (610 nm) zeigen jedoch nicht die besten Wirkungsgrade. Der Füllfaktor nimmt wieder ab, wahrscheinlich aufgrund einer höheren Schädigung durch die Zunahme der Sputterdauer. Dünne ZAO-Schichten führen

²Jin et al. zeigten bereits für OLEDs, dass LiF(0,6 nm)/Al(1 nm)/Ag(100 nm) genauso gut ist wie Standard LiF/Al-Kathoden [109]. Entscheidend ist die Kombination von LiF und Al.

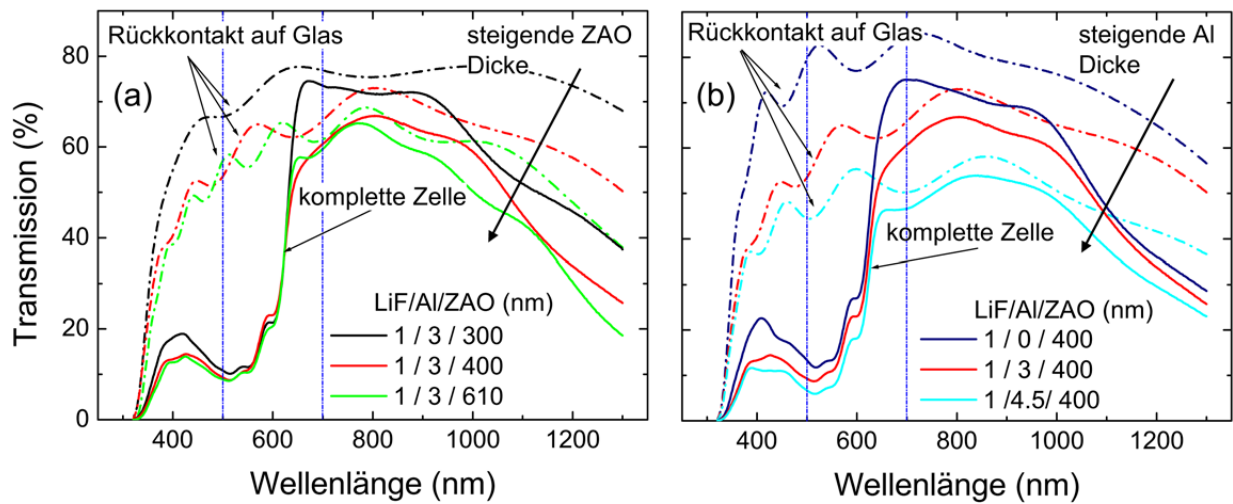


Abbildung 7.1: Transmissionsspektren von semitransparenten Kontakten (Strich-Punkt) und kompletten Solarzellen (durchgezogene Linie): (a) mit unterschiedlich dicker ZAO-Schicht: LiF(1 nm)/Al(3 nm)/ZAO(300 nm) (schwarz), LiF(1 nm)/Al(3 nm)/ZAO(400 nm) (rot) und LiF(1 nm)/Al(3 nm)/ZAO(610 nm) (grün). (b) mit unterschiedlich dicker Al-Schicht: LiF(1 nm)/Al(0 nm)/ZAO(400 nm) (blau), LiF(1 nm)/Al(3 nm)/ZAO(400 nm) (rot) und LiF(1 nm)/Al(4,5 nm)/ZAO(400 nm) (cyan). Die Transmission nimmt naturgemäß mit dickerer ZAO-Schicht und sehr schnell mit dickerer Al-Schicht ab [178].

dagegen zu höheren Schichtwiderständen, was ebenfalls ein Absinken des Füllfaktors nach sich zieht. Dennoch können Zellen mit LiF(1 nm)/Al(3 nm)/ZAO(300 nm) beachtliche Wirkungsgrade um 3% erreichen, bei gleichzeitig hoher Transmission des Kontakts über das gesamte Spektrum und ca. 74% bei 700 nm für die komplette Zelle. Im Absorptionsbereich des P3HTs beträgt die Transmission dagegen 10-20% (10,8% bei einer Wellenlänge von 500 nm). Dieser kleine Anteil des Lichts ist bei transparenten Kontakten verloren, weil der Spiegeleffekt einer metallischen Elektrode fehlt. Dennler et al. berechneten diese Verluste mittels optischer Simulation (Transfermatrixformalismus) auf ca. 15% [179]. In dieser Größenordnung bewegt sich auch die Verminderung der Kurzschlussströme unserer transparenten Zellen gegenüber den nichttransparenten Standardzellen (siehe Kap. 6).

Noch drastischer wirkt sich die Dicke der Al-Schicht aus. Schon dünnste Schichten verbessern die Effizienz eminent, führen aber auch bereits bei einer Schichtdicke von wenigen Nanometern zu einer starken Reduzierung der Transmission (Tab 7.1, Abb. 7.1 (b)). Ein guter Kompromiss der Schichtdicken mit einem maximalen Wirkungsgrad von 3,4% wurde mit einer Kathode aus LiF(1 nm)/Al(3 nm)/ZAO(400 nm) erzielt.

Wie bereits in Kapitel 6.3 für nichttransparente Zellen erwähnt wurde, besteht natürlich auch für semitransparente Zellen das Problem des notwendigen Vakuumbereichs zwischen der thermisch

verdampften LiF-Schicht und den gesputterten Al- und ZAO-Schichten. Deshalb wurde auch hier die Zwischenschicht aus LiF durch gesputtertes LiCoO₂ ausgetauscht (Tab. 7.1, letzte Zeile). Die elektrischen Zellparameter zeigen, dass auch bei transparenten Zellen LiCoO₂ ein adäquater Ersatz darstellt. Die Leerlaufspannung und der Füllfaktor sind sogar noch etwas besser.

Für semitransparente Solarzellen mit gesputtertem oder teilweise gesputtertem Rückkontakt gilt dasselbe wie für nichttransparente Zellen. Durch das Sputtern wird die organische Schicht an der Grenzfläche zum Kontakt derart geschädigt, dass unbehandelte Zellen stets Wirkungsgrade <0,3% vorweisen. Die Strom-Spannungskennlinie zeigt zunächst alles andere als ein Diodenverhalten (Abb. 7.2). Durch Ausheizen der Zellen auf einer Heizplatte (hier: 105 °C) verbessert sich jedoch zunehmend der Füllfaktor und die Strom-Spannungskennlinie wird die einer Diode.

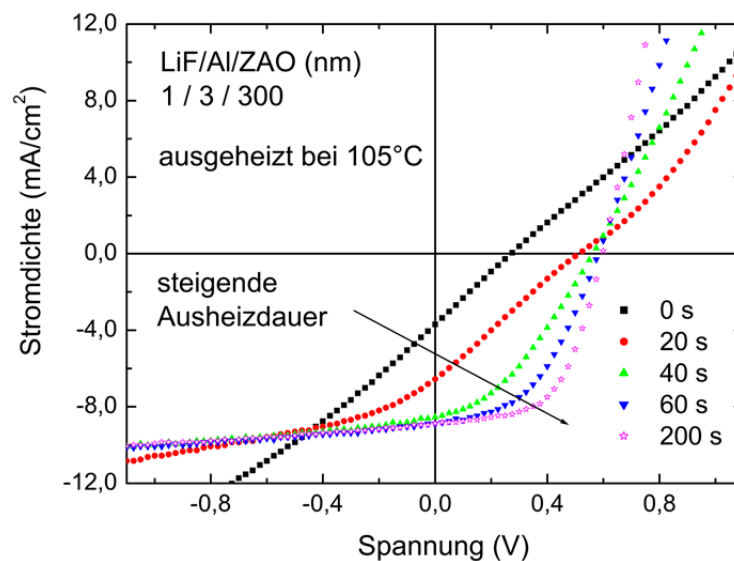


Abbildung 7.2: Entwicklung der Strom-Spannungskennlinie einer Polymersolarzelle mit transparentem Rückkontakt aus LiF/Al/ZAO nach verschieden langem Ausheizen bei 105 °C [178].

7.2 Tiefenprofile mit SIMS und SNMS

Ein Grund für den starken Anstieg der Leistung durch die dünne Zwischenschicht aus LiF/Al unter dem ZAO ist mit Sicherheit die Reduzierung der Austrittsarbeit. Zusätzlich schützt die Zwischenschicht, obwohl das Al ebenfalls gesputtert wird, den organischen Absorber offensichtlich vor größerem Schaden durch das gesputterte ZAO. Im SNMS-Tiefenprofil (Abb. 7.3) sind jedenfalls die einzelnen Schichten scharf voneinander abgetrennt. Das Zn-Signal (der Übersicht wegen halbiert) fällt bereits auf unter zehn cps, bevor das C-Signal (organische Schicht) seinen vollen Wert erreicht. Die Al- und Li-Peaks sind sehr schmal und befinden sich genau zwischen

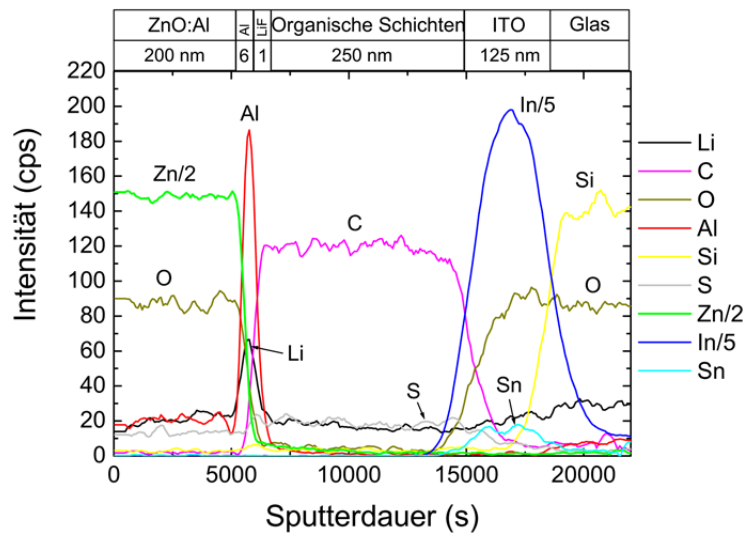


Abbildung 7.3: SNMS-Tiefenprofil einer semitransparenten Polymersolarzelle mit einer LiF/Al/ZAO-Kathode. Es ist ein scharfer Übergang zwischen ZAO, Al und LiF, sowie der Absorberschicht zu sehen [178].

Zn und C. Eine Diffusion in größerem Umfang an der Kathode/Organik-Grenzfläche kann daher ausgeschlossen werden.

Dass eine Zwischenschicht tatsächlich auch als mechanische Barriere gegenüber den energiereichen Sputterpartikeln wirkt, suggeriert Abbildung 7.4. Obwohl das Zn^+ -Signal für die reine ZAO-Kathode im ZAO-Bereich sogar etwas niedriger ist als das für ZAO/Al, übertrifft es dasselbe im Organik-Bereich um ca. Faktor 2 (logarithmische Auftragung!). Da die Intensitäten des Kohlenstoffs und aller anderen hier nicht aufgetragenen Elemente weitgehend gleich sind, liegt die Vermutung nahe, dass beim Aufspüttern der ZAO-Schicht ohne Zwischenschicht das Zn tiefer in die organische Schicht eindringen kann. Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen von Liu et al., die bei LiF/Ag/ITO-Kathoden für OLEDs mit zunehmender Dicke der Ag-Schicht auch einen besseren Schutz vor dem gesputterten ITO feststellen konnten [180].

Für das hohe Zn^+ -Signal bis hin zur ITO-Schicht spielen jedoch mit Sicherheit auch noch andere Effekte eine wichtige Rolle. Das Hineintreiben der Zn-Atome durch die Argon-Ionen während der SIMS-Messungen und die Rauigkeit der Proben tragen hierfür höchstwahrscheinlich die Hauptverantwortung. Die elektrischen Zellparameter sind jedoch, wie bereits gezeigt, auch bei Zellen mit Zwischenschicht ohne durchgeführten Heizschritt sehr schlecht. Deshalb wurden auch SIMS-Messungen an zuvor geheizten Proben durchgeführt. In Abbildung 7.5 sind die Tiefenprofile zweier Zellen mit $\text{LiCoO}_2/\text{Al}/\text{ZAO}$ -Kathode unbehandelt (durchgezogene Linie) und ausgeheizt (gestrichelt) dargestellt. Die Probe wurde vier mal für fünf Sekunden bei $135\text{ }^\circ\text{C}$ auf einer Heizplatte an Luft ausgeheizt. Die SIMS-Signale der verschiedenen Elemente sind jedoch über das gesamte Tiefenprofil nahezu identisch. Der einzige sichtbare Unterschied ist die Höhe

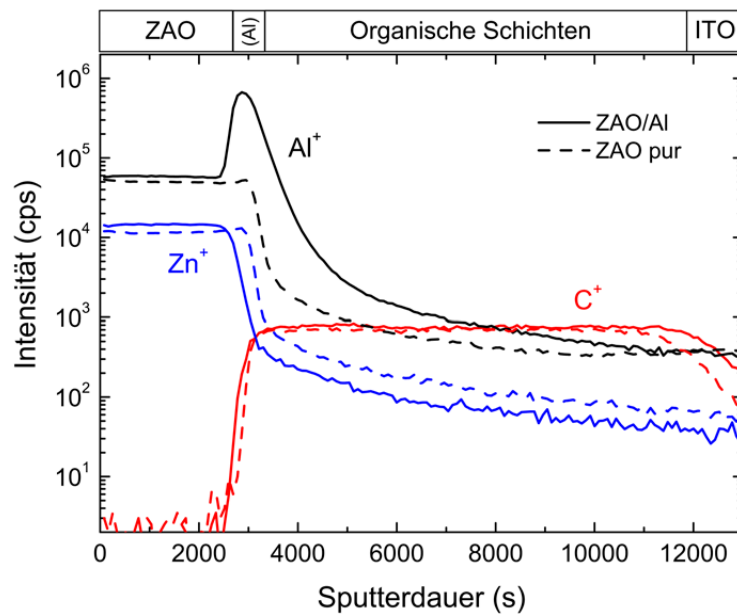


Abbildung 7.4: SIMS-Tiefenprofile zweier semitransparenter Polymersolarzellen mit ZAO/Al- bzw. purer ZAO-Kathode. Das Zn^+ -Signal ist für die reine ZAO-Kathode innerhalb der organischen Schicht ca. doppelt so groß.

des In^+ -Signals im Bereich der organischen Schichten. Dieses ist für die geheizte Probe ungefähr doppelt so groß. Dass Indium in die PEDOT:PSS-Schicht hineindiffundiert und zur Degradation des Bauteils beitragen kann, wurde bereits in der Literatur beschrieben [181, 182]. Doch bei all unseren SIMS-Messungen ist das In^+ -Signal durch die komplette organische Schicht auf hohem Niveau und diffundiert augenscheinlich auch in die Absorberschicht. Der Heizschritt scheint diese Diffusion noch zu fördern, ansonsten aber keinen großen Einfluss auf das Diffusionsverhalten der anderen Elemente zu haben.

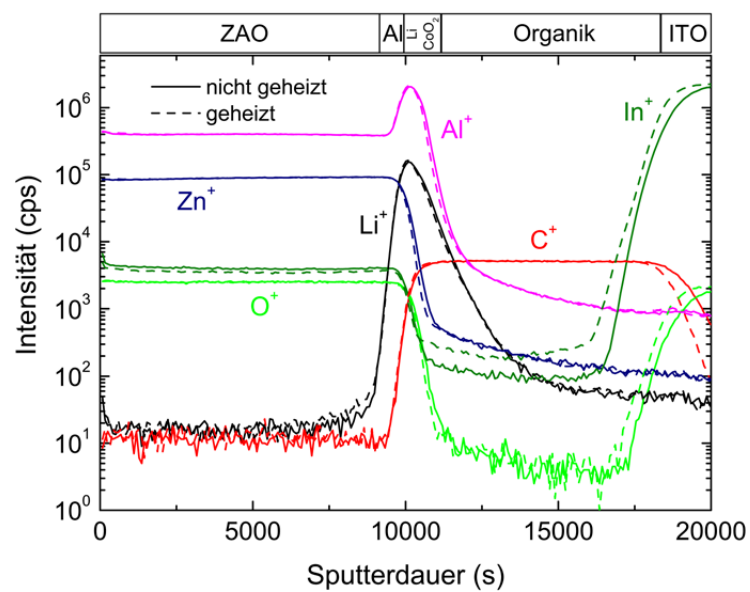


Abbildung 7.5: SIMS-Tiefenprofile zweier semitransparenter Polymersolarzellen mit $\text{LiCoO}_2/\text{Al}/\text{ZAO}$ -Kathode: unbehandelt (durchgezogene Linie), ausgeheizt (gestrichelt). Mit Ausnahme eines ca. doppelt so hohen Wert des Indiums in der organischen Schicht sind die SIMS-Signale der verschiedenen Elemente über das gesamte Tiefenprofil nahezu identisch.

Kapitel 8

Bestimmende Faktoren für die Leerlaufspannung

Das Erzielen einer hohen Leerlaufspannung ist einer der grundlegenden Schritte auf dem Weg zu bestmöglichen Zelleffizienzen. Verminderte Leerlaufspannungen sind Zeichen einer nicht optimalen Ladungsträgerextraktion einhergehend mit unerwünschten Energieverlusten der Ladungsträger.

In dieser Arbeit wurden für die verschiedenen Schichten und die damit verknüpften Herstellungsschritte der Solarzellen u.a. die Auswirkungen auf die Leerlaufspannung dargelegt. Neben der Absorberschicht (Kap. 4.2) beeinflussen vor allem die Kathode und eventuelle Zwischenschichten (Kap. 5, 6 und 7) die Leerlaufspannung entscheidend (Abb. 8.1). Die Herstellung der Absorberschicht wurde in vielfältiger Weise variiert. Die Ergebnisse der Experimente weisen alle in dieselbe Richtung. Wird die Trocknung des Absorbers beschleunigt, so erhöht sich die Leerlaufspannung, allerdings zu Ungunsten von Füllfaktor und Kurzschlussstrom. Die höchsten Wirkungsgrade wurden daher mit langsam getrockneter Absorberschicht erzielt.

Bemerkenswerterweise vermindert sich die außergewöhnlich hohe Leerlaufspannung von Zellen mit sehr schnell getrocknetem Absorber durch nachträgliches Ausheizen bereits nach wenigen Sekunden drastisch, gleichzeitig verbessert sich jedoch der Kurzschlussstrom. Trotzdem bleiben Zweifel, dass der Einbruch von U_{oc} nur durch eine grundlegende Morphologie-Änderung des Absorbervolumens verursacht wird. Dafür erscheinen die kurzen Heizdauern von nur wenigen Sekunden als zu gering. Höchstwahrscheinlich sind auch Änderungen an der Grenzfläche von Absorber und Kathode an der Abnahme von U_{oc} beteiligt. Der Einfluss auf die Leerlaufspannung durch die Absorberschichtherstellung ist jedoch marginal im Vergleich zur Kathode. Allein der Unterschied zwischen den Abscheidemethoden des thermischen Verdampfens und des Sputterns bei gleicher Materialwahl ist weitaus tiefgreifender. Die deutlich höheren Leerlaufspannungen und die Bildung s-förmiger Strom-Spannungskennlinien bei gesputterten und teilweise gesputterten Kathoden wurden durch die Bildung einer dünnen Schicht zwischen Absorber und

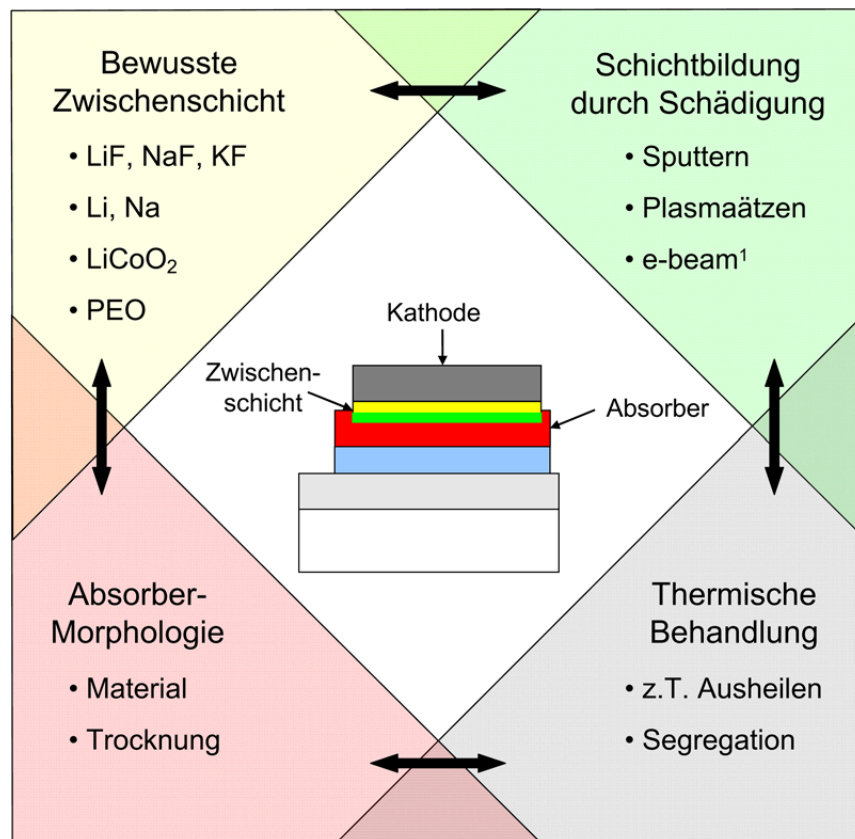


Abbildung 8.1: Bestimmende Faktoren für die Leerlaufspannung, die in dieser Arbeit diskutiert werden.

Kathode erklärt¹. Berechnete Strom-Spannungskennlinien mit der Simulationssoftware SCAPS bestärken diese Theorie.

Genauso eindrucksvoll sind die Auswirkungen auf die Zellparameter durch das Einfügen von Zwischenschichten im Nanometerbereich. Die durch thermisches Verdampfen hergestellten Zwischenschichten aus den Alkali-Fluoriden LiF, NaF und KF, sowie den reinen Alkali-Metallen Li und Na, als auch das gesputterte LiCoO₂ und das aus wässriger Lösung aufgetragene PEO erhöhen allesamt die Leerlaufspannung hochsignifikant. Weiterhin konnte auch durch kurzes Plasmaätzen der Absorberschicht eine Steigerung um 100 mV erzielt werden. Dieser Effekt ist sicherlich keiner Änderung innerhalb des Absorbervolumens sondern einer dadurch verursachten Modifizierung der Grenzfläche zwischen Absorber und Kathode zuzuschreiben. Unsere beobachteten Erhöhungen der Leerlaufspannung lassen sich also allesamt auf Einflüsse auf die Metall/Organik-Grenzfläche zurückführen.

¹Derselbe Mechanismus kann auch Aluminium-Kathoden zugeschrieben werden, die mittels Elektronenstrahlverdampfung (engl. e-beam) abgeschieden wurden (hier nicht gezeigt). Die Ergebnisse von Zhang et al. [163] konnten jedoch tendenziell in ersten Versuchen bestätigt werden.

SIMS- und SNMS-Tiefenprofile unserer Polymersolarzellen zeigen keine Anzeichen für eine stärkere Dissoziation der jeweiligen Zwischenschicht, mit Ausnahme der dicken NaF- und KF-Schichten. In diesen Fällen sind die Zelleffizienzen jedoch weit vom Optimum entfernt. Die wahrscheinlichsten Mechanismen unserer jeweils optimierten Zwischenschichten sind somit die Bildung einer Dipol- und Tunnelschicht. Die Bildung solcher Schichten kann auch die sonstigen Steigerungen der Leerlaufspannung durch Sputtern, Plasmaätzen, schnelles Trocknen des Absorbers oder langes Heizen der Zellen erklären.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der Kathode und eventueller Zwischenschichten auf die Leistungsfähigkeit von Polymersolarzellen ausführlich untersucht. Neben der elektrischen Zellcharakterisierung mittels Messungen der Strom-Spannungskennlinie am Sonnensimulator und der Quanteneffizienz wurde in erster Linie auch die Schichtstruktur durch Sekundärteilchenmassenspektrometrie-Tiefenprofile (SIMS und SNMS) eingehend analysiert.

Vor allem die Leerlaufspannung und der Füllfaktor und daran gekoppelt der Wirkungsgrad hängen in erheblichem Umfang vom Rückkontakt im Gesamten betrachtet (sprich Zwischenschicht und metallische Kathode) ab. Deshalb muss auch im Hinblick auf eine mittelfristig angestrebte Markteinführung von Polymersolarzellen sowohl die materielle Zusammensetzung des Rückkontakts als auch dessen Abscheidung mit größter Aufmerksamkeit betrachtet werden. Die Frage nach der Stabilität der Solarzellen, auf die in dieser Arbeit nicht näher eingegangen wurde, und bei der die Kontakte eine wesentliche Rolle spielen, wird noch weiter in den Vordergrund rücken.

Die metallische Kathode wird üblicherweise mittels thermischen Verdampfens aufgebracht. Hier konnte demonstriert werden, dass gesputterte Kathoden bei optimierter Parameterwahl auch für Polymersolarzellen eine adäquate Alternative darstellen, vorausgesetzt es folgt eine thermische Nachbehandlung der fertigen Zellen. Mittels der Simulationssoftware SCAPS berechnete Strom-Spannungskennlinien bestätigen hierbei das Modell einer durch das Sputtern verursachten Zwischenschicht. Die Sputtertechnik bietet darüber hinaus den Vorteil einer höheren Reproduzierbarkeit der Abscheidung auf großer Fläche und gleichzeitig schnellem Durchsatz. Trotzdem kann das Sputtern der Kathode höchstwahrscheinlich nur als Übergangslösung betrachtet werden.

Um den Vorteil der Druckbarkeit der organischen Schichten in Solarzellen vollständig nutzen zu können, müssen sämtliche Schichten in vakuumfreien Prozessen abgeschieden werden. Dann wird die Herstellung von Polymersolarzellen deutlich kostengünstiger als die der Konkurrenzprodukte sein und Nachteile in Effizienz und Langlebigkeit können mehr als ausgeglichen werden. Ansonsten werden Polymersolarzellen allenfalls einen Nischenmarkt besetzen und für großflächigere Anwendungen wie auf Dächern, Fassaden oder in Freilandanlagen keine Rolle spielen.

Als Kathode in Betracht gezogene Metalle mit kleiner Austrittsarbeit sind sehr reaktiv. Höchstwahrscheinlich ist auch bei optimaler Verkapselung mit solchen Metallen keine ausreichende Stabilität der Polymersolarzellen zu erreichen, da es auch ohne Beisein von Sauerstoff und Wasser zu schädlichen Reaktionen mit der organischen Schicht kommt. Stabilere Metalle mit höherer Austrittsarbeit, wie z.B. Aluminium, benötigen jedoch eine Zwischenschicht, um die maximale Leistung der Solarzelle erzielen zu können. Die Abscheidung dieser Zwischenschicht muss langfristig betrachtet konsequenterweise auch ohne Vakuum erfolgen.

Ein Hauptziel dieser Arbeit war jedoch zuallererst, ein größeres Verständnis für die Mechanismen, welche hinter den Zwischenschichten liegen, zu gewinnen. Eine ausführliche Versuchsreihe mit den drei thermisch verdampften Alkali-Fluoriden LiF, NaF und KF zeigte, dass mit allen drei Alkali-Fluoriden Zellen mit vergleichbar guten Ergebnissen erzielt werden können. Allerdings unterscheiden sich die optimalen Schichtdicken beträchtlich. Bereits bei Schichtdicken im Bereich von 1 nm wirken sich NaF und KF nicht mehr positiv auf die Zelleigenschaften aus. Durch Dissoziation entstehen freie Alkali-Metallatome, welche in die organische Schicht hineindiffundieren und zu einem Kurzschluss führen. Da für die besten Wirkungsgrade die jeweiligen Alkali-Metalle und das Fluor im gleichen Bereich der SIMS- und SNMS-Tiefenprofile vorzufinden sind, scheint in diesem Fall Dissoziation und Diffusion allenfalls eine untergeordnete Rolle zu spielen. Wahrscheinlicher erscheint die Funktion der Alkali-Fluoride als Dipol- und Tunnelschicht. Die Dipolschicht führt zur Erhöhung der Leerlaufspannung, ist aber gleichzeitig dünn genug, um ein effizientes Tunneln der Ladungsträger zu ermöglichen.

Allerdings erreichen Zellen mit Zwischenschichten aus reinen Alkali-Metallen nahezu dieselben Effizienzen. Ob diese dünnen Schichten jedoch tatsächlich einen Kontakt mit kleiner Austrittsarbeit zur organischen Schicht bilden, ist zumindest fraglich, da die Alkali-Metallatome höchstwahrscheinlich in oxidierter Form in den Zellen vorliegen.

Gleiches wie für die Alkali-Fluoride gilt für die gesputterte Zwischenschicht aus LiCoO_2 . Zelleffizienzen und Tiefenprofile deuten auf dieselben Mechanismen hin. Der Vergleich von SIMS- und SNMS-Tiefenprofilen unterstützt die Vermutung, dass LiCoO_2 auch als Schutz vor dem gesputtertem Al dient und Reaktionen mit der Organik minimiert.

Die vakuumfrei abscheidbare alternative Zwischenschicht aus Polyethylenoxid (PEO) führt, wie auch alle anderen untersuchten Zwischenschichten, zu deutlich erhöhten Leerlaufspannungen. Die Wirkungsgrade sind jedoch aufgrund etwas schlechterer Füllfaktoren noch etwas niedriger.

Durch die Realisierung der Kathodenabscheidung mittels Sputtern und der gleichzeitigen Optimierung der Zwischenschichten konnten im Laufe dieser Arbeit hocheffiziente semitransparente Polymersolarzellen mit Wirkungsgraden nahe der nichttransparenten Referenzen demonstriert werden. Dabei stellten sich die Schichtsysteme LiF/Al/ZAO und LiCoO_2 /Al/ZAO (LiF wurde thermisch verdampft, alle anderen Schichten sind gesputtert) als die erfolgreichsten heraus.

Die halbdurchsichtigen, farbigen Solarzellen eröffnen neue Anwendungsmöglichkeiten in Architektur und Mode. Desweiteren stellen sie einen Schritt in Richtung hocheffiziente Tandemsolarzellen dar. Durch die hohen Absorptionskonstanten bei gleichzeitig jedoch eingeschränktem Absorptionsbereich sind organische Absorber geradezu prädestiniert für Tandemstrukturen. Die

Entwicklung von organischen Tandemsolarzellen wird deshalb in den nächsten Jahren mit regem Interesse in Forschung und Industrie vorangetrieben werden, da diese momentan die größten Erfolgsaussichten für organisch basierende Solarzellen auf dem Weg zu 10% Wirkungsgrad versprechen.

Literaturverzeichnis

- [1] P. Würfel, *Physik der Solarzellen* (Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, 2. Auflage, 2000).
- [2] F. C. Krebs, M. Biancardo, B. Winther-Jensen, H. Spanggard und J. Alstrup, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 1058 (2006).
- [3] K. Kruszelnicki, *Wie Telefone Fische fangen* (Piper, München, 2004).
- [4] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang und A. J. Heeger, *J. C. S. Chem. Comm.* 578 (1977).
- [5] T. Ito, H. Shirakawa und S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **12**, 11 (1974).
- [6] K. P. C. Vollhardt und N. E. Schore, *Organische Chemie* (Wiley-VCH, Weinheim, 4. Auflage, 2005).
- [7] A. Colsmann, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2008.
- [8] M. Rehan, *Chem. Unserer Zeit* **37**, 18 (2003).
- [9] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Oxford University Press, Oxford, 1955).
- [10] P. Würfel, *Chimia* **61**, 770 (2007).
- [11] P. Würfel und T. Trupke, *Physik Journal* **2**, 45 (2003).
- [12] C. J. Brabec, *Organic Photovoltaics, Concepts and Realization* (Springer, Berlin, 2003).
- [13] A. Goetzberger, B. Voß und J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik* (Teubner, Stuttgart, 1994).
- [14] S. Kirchmeyer und K. Reuter, *J. Mater. Chem.* **15**, 2077 (2005).
- [15] S. Yoo, W. J. Potscavage, B. Domercq, J. Kim, J. Holt und B. Kippelen, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 233516 (2006).
- [16] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao und C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.* **60**, 532 (1995).

- [17] T.-A. Chen, X. Wu und R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 233 (1995).
- [18] H. Kallmann und M. Pope, *J. Chem. Phys.* **30**, 585 (1959).
- [19] S. F. Alvarado, P. F. Seidler, D. G. Lidzey und D. D. C. Bradley, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1082 (1998).
- [20] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
- [21] V. D. Mihailetchi, Dissertation, Rijksuniversiteit Groningen, 2005.
- [22] S. Morita, A. A. Zakhidov und K. Yoshino, *Solid State Commun.* **82**, 249 (1992).
- [23] P. Schilinsky, C. Waldauf und C. J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3885 (2002).
- [24] S. K. Maier, Diplomarbeit, Universität Ulm, 2008.
- [25] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti und A. B. Holmes, *Nature* **376**, 498 (1995).
- [26] G. Yu und A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **78**, 4510 (1995).
- [27] M. M. Koetse, J. Sweelssen, K. T. Hoekerd, H. F. M. Schoo, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, X. Yang und J. Loos, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 083504 (2006).
- [28] T. Kietzke, H.-H. Hörhold und D. Neher, *Chem. Mater.* **17**, 6532 (2005).
- [29] W. U. Huynh, J. J. Dittmer und A. P. Alivisatos, *Science* **295**, 2425 (2002).
- [30] K. M. Coakley, Y. Liu, M. D. McGehee, K. L. Frindell und G. D. Stucky, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 301 (2003).
- [31] W. J. E. Beek, M. M. Wienk und R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* **16**, 1009 (2004).
- [32] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley and Sons, New York, 2. Auflage, 1981).
- [33] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* **75**, 1656 (1994).
- [34] H. Hoppe und N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res* **19**, 1924 (2004).
- [35] S.-S. Sun und N. S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics* (CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2005).
- [36] F. B. Kooistra, J. Knol, F. Kastenberg, L. M. Popescu, W. J. H. Verhees, J. M. Kroon und J. C. Hummelen, *Org. Lett.* **9**, 551 (2007).

- [37] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen und T. Fromherz, *Thin Solid Films* **403-404**, 368 (2002).
- [38] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez und J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **11**, 374 (2001).
- [39] H. Frohne, S. E. Shaheen, C. J. Brabec, D. C. Müller, N. S. Sariciftci und K. Meerholz, *ChemPhysChem* **3**, 795 (2002).
- [40] A. Gadisa, M. Svensson, M. R. Andersson und O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1609 (2004).
- [41] V. D. Mihailetchi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen und M. T. Rispens, *J. Appl. Phys.* **94**, 6849 (2003).
- [42] J. Liu, Y. Shi und Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **11**, 420 (2001).
- [43] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger und C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **18**, 789 (2006).
- [44] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetchi, R. Ramaker und P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 123509 (2005).
- [45] C. Waldauf, M. C. Scharber, P. Schilinsky, J. A. Hauch und C. J. Brabec, *J. Appl. Phys.* **99**, 104503 (2006).
- [46] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetchi, L. J. A. Koster und D. E. Markov, *Adv. Mater.* **19**, 1551 (2007).
- [47] L. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetchi und P. W. M. Blom, *Phys. Rev. B* **72**, 085205 (2005).
- [48] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito und K. Seki, *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999), *Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces*, Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [49] X.-Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **108**, 8778 (2004).
- [50] S. V. Novikov und G. G. Malliaras, *Phys. Rev. B* **73**, 033308 (2006).
- [51] J. C. Scott, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 521 (2003), Copyright 2003, American Vacuum Society.
- [52] S. T. Lee, X. Y. Hou, M. G. Mason und C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1593 (1998).
- [53] H. Vázquez, F. Flores, R. Oszwaldowski, J. Ortega, R. Pérez und A. Kahn, *Appl. Surf. Sci.* **234**, 107 (2004).

- [54] M. Kiguchi, R. Arita, G. Yoshikawa, Y. Tanida, S. Ikeda, S. Entani, I. Nakai, H. Kondoh, T. Ohta, K. Saiki und H. Aoki, *Phys. Rev. B* **72**, 075446 (2005).
- [55] W. Mönch, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 112116 (2006).
- [56] K. Konstadinidis, F. Papadimitrakopoulos, M. Galvin und R. L. Opila, *J. Appl. Phys.* **77**, 5642 (1995).
- [57] K. Seki, T. Tani und H. Ishii, *Thin Solid Films* **273**, 20 (1996).
- [58] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer und W.-P. Su, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 781 (1988).
- [59] Y. Gao, *Acc. Chem. Res.* **32**, 247 (1999).
- [60] H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, J. M. Auerhammer, M. S. Golden und J. Fink, *J. Appl. Phys.* **91**, 4872 (2002).
- [61] H. Peisert, M. Knupfer und J. Fink, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2400 (2002).
- [62] G. Greczynski, M. Fahlman und W. R. Salaneck, *J. Chem. Phys.* **113**, 2407 (2000).
- [63] V.-E. Choong, M. G. Mason, C. W. Tang und Y. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2689 (1998).
- [64] M. Knupfer und H. Peisert, *Phys. Stat. Sol. (a)* **201**, 1055 (2004).
- [65] I. G. Hill, A. J. Mäkinen und Z. H. Kafafi, *J. Appl. Phys.* **88**, 889 (2000).
- [66] W. R. Salaneck, M. Lögdlund, M. Fahlman, G. Greczynski und T. Kugler, *Mater. Sci. Eng., R.* **34**, 121 (2001).
- [67] J. X. Tang, C. S. Lee und S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 252110 (2005).
- [68] A. M. Cowley und S. M. Sze, *J. Appl. Phys.* **36**, 3212 (1965).
- [69] J. X. Tang, C. S. Lee, S. T. Lee und Y. B. Xu, *Chem. Phys. Lett.* **396**, 92 (2004).
- [70] T. van Woudenbergh, Dissertation, Rijksuniversiteit Groningen, 2005.
- [71] D. Braun, *J. Polym. Sci. B* **41**, 2622 (2003).
- [72] J. G. Simmons, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 967 (1965).
- [73] R. H. Fowler und L. Nordheim, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **119**, 173 (1928).
- [74] T. van Woudenbergh, P. W. M. Blom, M. C. J. M. Vissenberg und J. N. Huiberts, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1697 (2001).
- [75] S. V. Novikov und G. G. Malliaras, *Phys. Rev. B* **73**, 033302 (2006).

- [76] M. A. Abkowitz, H. A. Mizes und J. S. Facci, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1288 (1994).
- [77] M. A. Baldo und S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **64**, 085201 (2001).
- [78] B. N. Limketkai und M. A. Baldo, *Phys. Rev. B* **71**, 085207 (2005).
- [79] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong und J. J. M. Vleggaar, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3308 (1996).
- [80] M. Abkowitz, J. S. Facci und J. Rehm, *J. Appl. Phys.* **83**, 2670 (1998).
- [81] Y.-E. Kim, H. Park und J.-J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 599 (1996), Copyright 1996, American Institute of Physics.
- [82] J. H. Park, O. O. Park, J.-W. Yu, J. K. Kim und Y. C. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1783 (2004).
- [83] T.-F. Guo, F.-S. Yang, Z.-J. Tsai, T.-C. Wen, S.-N. Hsieh und Y.-S. Fu, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 013504 (2005).
- [84] L. S. Hung, C. W. Tang und M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 152 (1997).
- [85] J. Yoon, J.-J. Kim, T.-W. Lee und O.-O. Park, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2152 (2000).
- [86] T. M. Brown, R. H. Friend, I. S. Millard, D. J. Lacey, J. H. Burroughes und F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3096 (2000).
- [87] S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, M. M. Morrell, Y. Kawabe, B. Kippelen, N. Peyghambarian, M.-F. Nabor, R. Schlaf, E. A. Mash und N. R. Armstrong, *J. Appl. Phys.* **84**, 2324 (1998).
- [88] D. Yoshimura, T. Yokoyama, E. Ito, H. Ishii, Y. Ouchi, S. Hasegawa und K. Seki, *Synth. Met.* **102**, 1145 (1999).
- [89] J. Lee, Y. Park, D. Y. Kim, H. Y. Chu, H. Lee und L.-M. Do, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 173 (2003).
- [90] S. Okada, K. Okinaka, H. Iwawaki, M. Furugori, M. Hashimoto, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, A. Tsuboyama, T. Takiguchi und K. Ueno, *Dalton Trans.* 1583 (2005).
- [91] M. Y. Chan, S. L. Lai, M. K. Fung, C. S. Lee und S. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **374**, 215 (2003).
- [92] S. L. Lai, M. Y. Chan, C. S. Lee und S. T. Lee, *J. Appl. Phys.* **94**, 7297 (2003).
- [93] M. Y. Chan, S. L. Lai, M. K. Fung, C. S. Lee und S. T. Lee, *J. Appl. Phys.* **95**, 5397 (2004).
- [94] S. J. Kang, D. S. Park, S. Y. Kim, C. N. Whang, K. Jeong und S. Im, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2581 (2002).

- [95] S. Shi und D. Ma, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 6337 (2006).
- [96] Y. Park, J. Lee, S. K. Lee und D. Y. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 105 (2001).
- [97] J. Lee, Y. Park, S. K. Lee, E.-J. Cho, D. Y. Kim, H. Y. Chu, H. Lee, L.-M. Do und T. Zyung, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3123 (2002).
- [98] F. Li, H. Tang, J. Anderegg und J. Shinar, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1233 (1997).
- [99] J. Kido und T. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2866 (1998).
- [100] M. K. Fung, S. L. Lai, S. N. Bao, C. S. Lee, S. T. Lee, W. W. Wu, M. Inbasekaran und J. J. O'Brien, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 911 (2002).
- [101] M. G. Mason, C. W. Tang, L.-S. Hung, P. Raychaudhuri, J. Madathil, D. J. Giessen, L. Yan, Q. T. Le, Y. Gao, S.-T. Lee, L. S. Liao, L. F. Cheng, W. R. Salaneck, D. A. dos Santos und J. L. Bredas, *J. Appl. Phys.* **89**, 2756 (2001).
- [102] T. Hasegawa, S. Miura, T. Moriyama, T. Kimura, I. Takaya, Y. Osato und H. Mizutani, *SID Int. Symp. Digest Tech. Papers* **35**, 154 (2004).
- [103] C.-I. Wu, C.-T. Lin, Y.-H. Chen, M.-H. Chen, Y.-J. Lu und C.-C. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 152104 (2006).
- [104] Y. Li, D.-Q. Zhang, L. Duan, R. Zhang, L.-D. Wang und Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 012119 (2007).
- [105] J. Huang, Z. Xu und Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1966 (2007).
- [106] G. E. Jabbour, Y. Kawabe, S. E. Shaheen, J. F. Wang, M. M. Morrell, B. Kippelen und N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1762 (1997).
- [107] W. Rieß, H. Riel, P. F. Seidler und H. Vestweber, *Synth. Met.* **99**, 213 (1999).
- [108] U. Wolf und H. Bässler, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3848 (1999).
- [109] Y. D. Jin, X. B. Ding, J. Reynaert, V. I. Arkhipov, G. Borghs, P. L. Heremans und M. Van der Auweraer, *Org. Elect.* **5**, 271 (2004).
- [110] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, P. Raychaudhuri und J. Madathil, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 544 (2001).
- [111] H. Heil, J. Steiger, S. Karg, M. Gastel, H. Ortner, H. von Seggern und M. Stöbel, *J. Appl. Phys.* **89**, 420 (2001).
- [112] W. J. H. van Gennip, J. K. J. van Duren, P. C. Thüne, R. A. J. Janssen und J. W. Niemantsverdriet, *J. Chem. Phys.* **117**, 5031 (2002).

- [113] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci und P. Denk, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1288 (2002).
- [114] S. K. M. Jönsson, E. Carlegrim, F. Zhang, W. R. Salaneck und M. Fahlman, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 3695 (2005).
- [115] F. Zhang, M. Ceder und O. Inganäs, *Adv. Mater.* **19**, 1835 (2007).
- [116] von Ardenne, Betriebsanleitung.
- [117] H.-K. Kim, D.-G. Kim, K.-S. Lee, M.-S. Huh, S. H. Jeong, K. I. Kim, H. Kim, D. W. Han und J. H. Kwon, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4295 (2004).
- [118] K. Tominaga, M. Chong und Y. Shintani, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 1435 (1994).
- [119] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, Z. G. Li, L. J. Pillione und R. F. Messier, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 745 (2003).
- [120] S. M. Rosnagel, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 1025 (1989).
- [121] L. S. Liao, L. S. Hung, W. C. Chan, X. M. Ding, T. K. Sham, I. Bello, C. S. Lee und S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1619 (1999).
- [122] P. Mazarov, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2006.
- [123] H. Düsterhöft, M. Riedel und B.-K. Düsterhöft, *Einführung in die Sekundärionenmassenspektrometrie* (Teubner, Stuttgart, 1. Auflage, 1999).
- [124] W. Burkhardt, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1999.
- [125] E. J. von Wartburg, Dissertation, ETH Zürich, 2007.
- [126] W. Kleppmann, *Taschenbuch Versuchsplanung* (Hanser, München, 3. Auflage, 2003).
- [127] N. R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kippelen, B. Domercq und S. Yoo, *Thin Solid Films* **445**, 342 (2003).
- [128] T. Kugler, A. Johansson, I. Dalsegg, U. Gelius und W. R. Salaneck, *Synth. Met.* **91**, 143 (1997).
- [129] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi und K. Seki, *J. Appl. Phys.* **87**, 295 (2000).
- [130] S. K. So, W. K. Choi, C. H. Cheng, L. M. Leung und C. F. Kwong, *Appl. Phys. A* **68**, 447 (1999).
- [131] C. N. Li, C. Y. Kwong, A. B. Djurisic, P. T. Lai, P. C. Chui, W. K. Chan und S. Y. Liu, *Thin Solid Films* **477**, 57 (2005).

- [132] F. Nüesch, L. J. Rothberg, E. W. Forsythe, Q. T. Le und Y. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 880 (1999).
- [133] C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm und A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1348 (1997).
- [134] Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. R. Hsieh und C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2699 (1996).
- [135] J. S. Kim, M. Granström, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast und F. Cacialli, *J. Appl. Phys.* **84**, 6859 (1998).
- [136] F. Nüesch, E. W. Forsythe, Q. T. Le, Y. Gao und L. J. Rothberg, *J. Appl. Phys.* **87**, 7973 (2000).
- [137] F. S. Wen, W. L. Li, Z. Liu und H. Z. Wei, *Mat. Chem. Phys.* **95**, 94 (2006).
- [138] J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem und J. A. Goitia, *J. Appl. Phys.* **79**, 2745 (1996).
- [139] Y. Yang und A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1245 (1994).
- [140] Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon und A. J. Heeger, *Synth. Met.* **87**, 171 (1997).
- [141] S. A. Carter, M. Angelopoulos, S. Karg, P. J. Brock und J. C. Scott, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2067 (1997).
- [142] S. K. M. Jönsson, J. Birgersson, X. Crispin, G. Greczynski, W. Osikowicz, A. W. Denier van der Gon, W. R. Salaneck und M. Fahlman, *Synth. Met.* **139**, 1 (2003).
- [143] L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik und J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **12**, 481 (2000).
- [144] E. Ahlswede, W. Mühleisen, M. W. b. M. Wahi, J. Hanisch und M. Powalla, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 143307 (2008).
- [145] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik und W. J. Feast, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1679 (1999).
- [146] F. L. Zhang, A. Gadisa, O. Inganäs, M. Svensson und M. R. Andersson, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3906 (2004).
- [147] H. Hoppe und N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **16**, 45 (2006).
- [148] B. C. Thompson und J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 58 (2008).
- [149] M. Reyes-Reyes, K. Kim und D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 083506 (2005).

- [150] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee und A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1617 (2005).
- [151] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery und Y. Yang, *Nature Mat.* **4**, 864 (2005).
- [152] D. Chirvase, Dissertation, Oldenburg, 2004.
- [153] F. Padinger, R. S. Rittberger und N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 85 (2003).
- [154] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger und G. C. Bazan, *Nature Mat.* **6**, 497 (2007).
- [155] J. K. Lee, W. L. Ma, C. J. Brabec, J. Yuen, J. S. Moon, J. Y. Kim, K. Lee, G. C. Bazan und A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3619 (2008).
- [156] V. Shrotriya, Y. Yao, G. Li und Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 063505 (2006).
- [157] X. Yang und J. Loos, *Macromolecules* **40**, 1353 (2007).
- [158] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao und Y. Yang, *J. Appl. Phys.* **98**, 043704 (2005).
- [159] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels und R. A. J. Janssen, *Nano Lett.* **5**, 579 (2005).
- [160] Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Bradley, S. Cook und J. R. Durrant, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 063502 (2005).
- [161] E. Ahlswede, J. Hanisch und M. Powalla, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 063513 (2007).
- [162] D. Gupta, M. Bag und K. S. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 093301 (2008).
- [163] C. Zhang, S. W. Tong, C. Zhu, C. Jiang, E. T. Kang und D. S. H. Chan, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 103305 (2009).
- [164] M. Glatthaar, M. Riede, N. Keegan, K. Sylvester-Hvid, B. Zimmermann, M. Niggemann, A. Hinsch und A. Gombert, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 390 (2007).
- [165] F. Widmaier, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 2008.
- [166] S. M. Jeong, W. H. Koo, S. H. Choi, S. J. Jo, H. K. Baik, S.-J. Lee und K. M. Song, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1051 (2004).
- [167] M. Burgelman, P. Nollet und S. Degraeve, *Thin Solid Films* **361-362**, 527 (2000).
- [168] B. Minnaert, C. Grasso und M. Burgelman, *Comptes Rendus Chimie* **9**, 735 (2006).

- [169] M. Burgelman, B. Minnaert und C. Grasso, *Device Modeling of Nano-Structured Solar Cells*, in: *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion* (Elsevier, Amsterdam, 2006).
- [170] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik* (Springer, Berlin, 6. Auflage, 2002).
- [171] E. Ahlswede, J. Hanisch und M. Powalla, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 163504 (2007).
- [172] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie* (Teubner, Stuttgart, 2. Auflage, 1996).
- [173] E. Riedel, *Anorganische Chemie* (de Gruyter, Berlin, 4. Auflage, 1999).
- [174] J. Hanisch, E. Ahlswede und M. Powalla, *Thin Solid Films* **516**, 7241 (2008).
- [175] J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion* (Teubner, Stuttgart, 1. Auflage, 2000).
- [176] R. Winkler und S. T. Pantelides, *J. Chem. Phys.* **106**, 7714 (1997).
- [177] K. M. Coakley und M. D. McGehee, *Chem. Mater.* **16**, 4533 (2004).
- [178] J. Hanisch, E. Ahlswede und M. Powalla, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **37**, 261 (2007).
- [179] G. Dennler, M. C. Scharber, T. Ameri, P. Denk, K. Forberich, C. Waldauf und C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **20**, 579 (2008).
- [180] K.-C. Liu, C.-W. Teng, Y.-H. Lu, Y.-C. Tsai und S.-H. Chou, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 2704 (2007).
- [181] M. P. de Jong, L. J. van IJzendoorn und M. J. A. de Voigt, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2255 (2000).
- [182] K. W. Wong, H. L. Yip, Y. Luo, K. Y. Wong, W. M. Lau, K. H. Low, H. F. Chow, Z. Q. Gao, W. L. Yeung und C. C. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2788 (2002).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Bindung Ethylen	14
2.2	Entstehung der Bandlücke	15
2.3	Energiekonversion	16
2.4	Semipermeable Membran	17
2.5	Ersatzschaltbild 1-Dioden-Modell	18
2.6	Strom-Spannungskennlinie	19
2.7	Aufbau einer Polymersolarzelle	20
2.8	Zweischicht und Bulk Heteroübergang	21
2.9	Energieniveaus	22
2.10	MIM-Bild	24
2.11	Leerlaufspannung maximal und nach MIM-Bild	25
2.12	Metall/Organik-Vakuumniveauverschiebung	28
2.13	Metall/Organik Bandverbiegung	30
2.14	Metall/Organik Injektion	32
2.15	Unkonventionelle Bandverbiegung	34
2.16	Injektion	36
2.17	Zwischenschicht	39
3.1	Rakel	44
3.2	Kathodenabscheidung	45
3.3	Sekundärteilchenmassenspektrometrie	47
3.4	EDX	49
3.5	Versuchsplanung	50
3.6	Vollständig faktorieller Versuchsplan	51
3.7	Boxplots	53
4.1	P3HT-Vergleich	59
4.2	QE in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses	60
4.3	Absorberkristallite	61
4.4	QE Absorbertrocknung	64
4.5	Elektrische Zellparameter Absorbertrocknung	65

5.1	REM Kathodenabscheidung	70
5.2	IU-Vergleich Thermisch/Sputtern	71
5.3	IU-Vergleich Kombinationen Thermisch/Sputtern	73
5.4	IU-Kennlinien für thermisch verdampftes Al + gesputtertem Al verschiedener Dicke	74
5.5	IU-Kennlinien für thermisch verdampftes Al verschiedener Dicke + gesputtertem Al	75
5.6	Wiederholtes Sputtern	76
5.7	SIMS Thermisch vs. Sputtern	77
5.8	SIMS Al (Grenzfläche) vs. Al (Bulk)	78
5.9	SIMS Al vs. O	79
5.10	Schema Zwischenschicht durch Sputtern	80
5.11	Banddiagramm der Simulation mit SCAPS	83
5.12	IU-Kennlinien Vergleich th/sp simuliert mit SCAPS	84
5.13	IU-Kennlinien mit S-Form simuliert mit SCAPS	85
6.1	Schematischer Aufbau mit Zwischenschicht	87
6.2	IU-Kennlinien Alkali-Fluoride	89
6.3	QE Alkali-Fluoride	90
6.4	IU-Kennlinien Alkali-Fluoride logarithmisch	91
6.5	SIMS Alkali-Fluoride dünne Schicht	93
6.6	SIMS Alkali-Fluoride 1,2 nm Schichtdicke	94
6.7	Negatives SIMS	96
6.8	SIMS bei RT und LN ₂ -T	97
6.9	SIMS Sputterkrater	98
6.10	Zellparameter mit reinen Alkali-Zwischenschichten	99
6.11	SIMS/SNMS Alkali-Metalle	100
6.12	Zellparameter mit LiCoO ₂ als Zwischenschicht	101
6.13	IU-Vergleich mit und ohne LiCoO ₂ als Zwischenschicht	102
6.14	SIMS LiCoO ₂ als Zwischenschicht	104
6.15	SIMS/SNMS mit und ohne LiCoO ₂ -Zwischenschicht	105
6.16	QE LiCoO ₂ als Zwischenschicht	105
6.17	IU-Kennlinien mit PEO-Zwischenschicht	106
6.18	IU-Vergleich mit PEO-Zwischenschicht	107
6.19	Wirkungsweise der Zwischenschichten	108
7.1	Transmission von semitransparenten Zellen und Kontakten	115
7.2	IU-Kennlinien einer transparenten Zelle nach Ausheizen	116
7.3	SNMS von transparenter Zelle	117
7.4	SIMS von transparenten Zellen	118
7.5	SIMS von ausgeheizter transparenter Zelle	119

8.1	Bestimmende Faktoren für die Leerlaufspannung	122
9.1	SCAPS-Zellaufbau	145
9.2	SCAPS-Parameter Transparenter Kontakt	146
9.3	SCAPS-Parameter PEDOT:PSS	147
9.4	SCAPS-Parameter PEDOT/Absorber-Grenzfläche	148
9.5	SCAPS-Parameter Absorber	149
9.6	SCAPS-Parameter Sputterschaden	150
9.7	SCAPS-Parameter Al-Kathode	151

Tabellenverzeichnis

6.1	Zellparameter verschiedener Kathoden mit gesputtertem Al	103
6.2	Eigenschaften der Alkali-Fluoride und Alkali-Metalle	109
7.1	Zellparameter transparenter Kathoden	114

Anhang: Parameter der SCAPS-Simulationen

Für die Modellierung des Banddiagramms (Abb. 5.11) und der Strom-Spannungskennlinien (Abb. 5.12 und 5.13) mit SCAPS (Version 2.7.03) in Abschnitt 5.3 wurde der Probenaufbau aus Abbildung 9.1 verwendet. Die Parametervariation zwischen den Strom-Spannungskennlinien bestand lediglich im Hinzufügen der Schicht „Sputterschaden“ (Abb. 5.12), bzw. in der Variation der Elektronen- und Löcherbeweglichkeit dieser Schicht (Abb. 5.13).

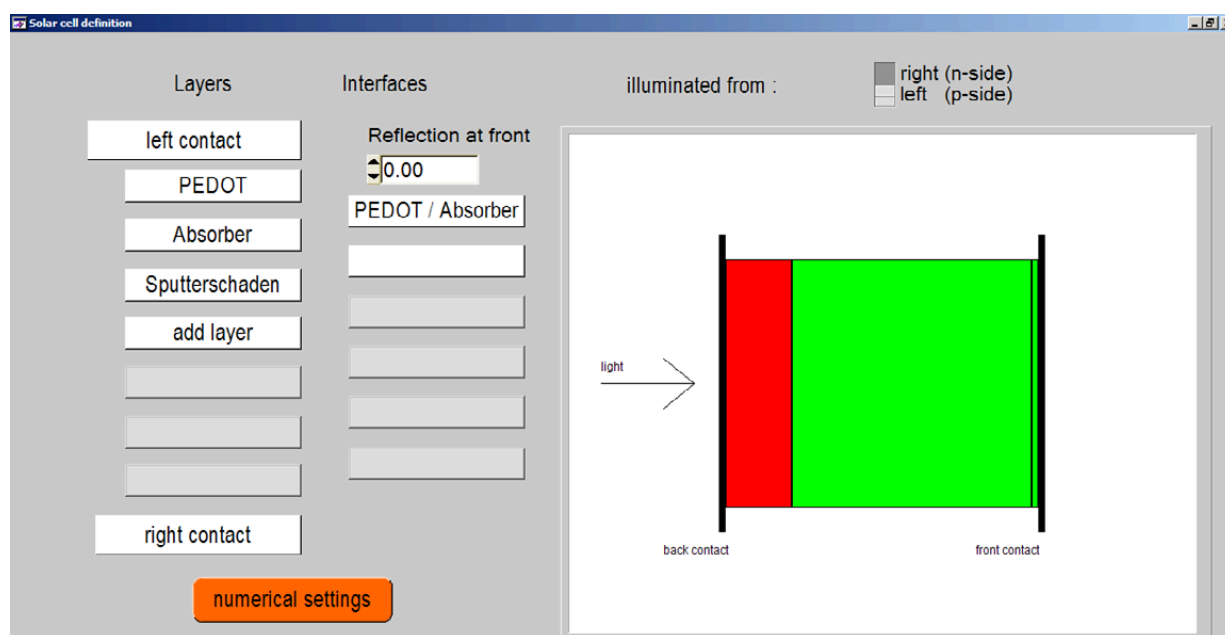


Abbildung 9.1: Zellaufbau mit den einzelnen Schichten und Grenzflächen und Wahl des Lichteinfalls von Links.

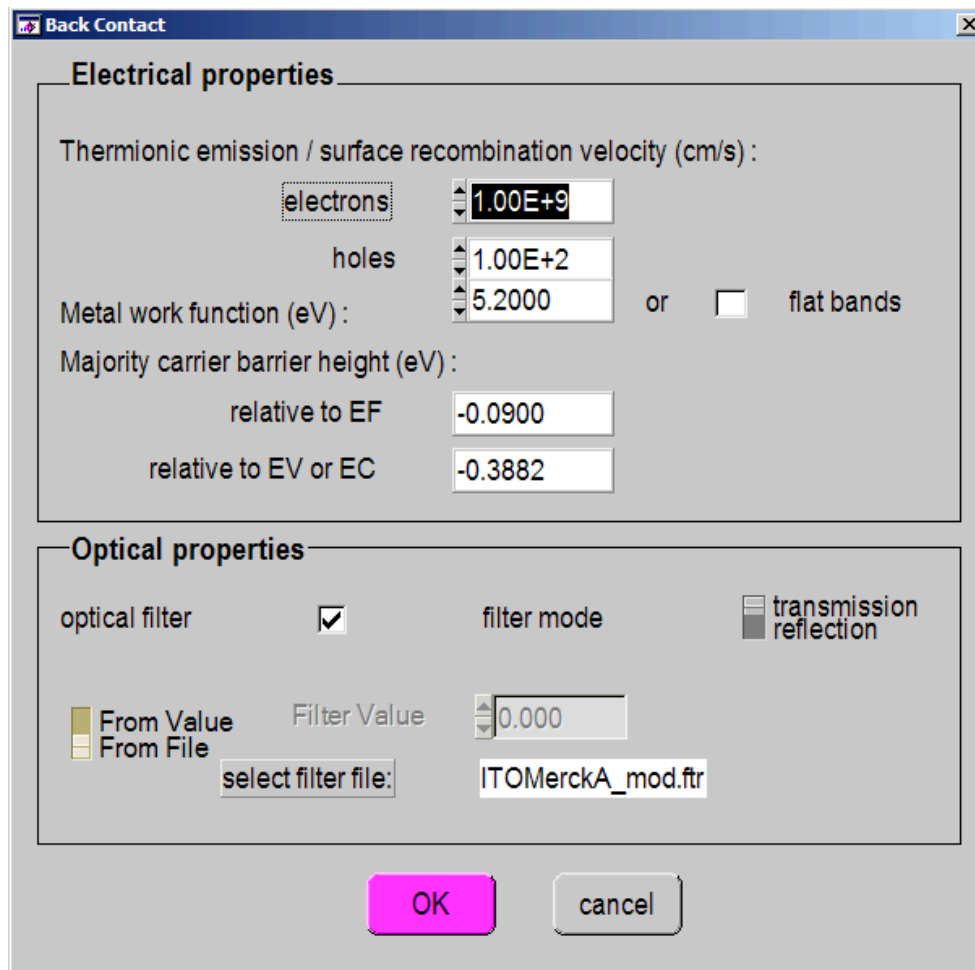


Abbildung 9.2: Der transparente Kontakt wird in SCAPS als Rückkontakt bezeichnet, da die Beschriftung des Zellaufbaus in SCAPS für anorganische Zellen entworfen wurde und deren Aufbau in umgekehrter Reihenfolge vorliegt. Die optischen Eigenschaften wurden aus einer Transmissionsmessung der verwendeten ITO-Substrate ermittelt.

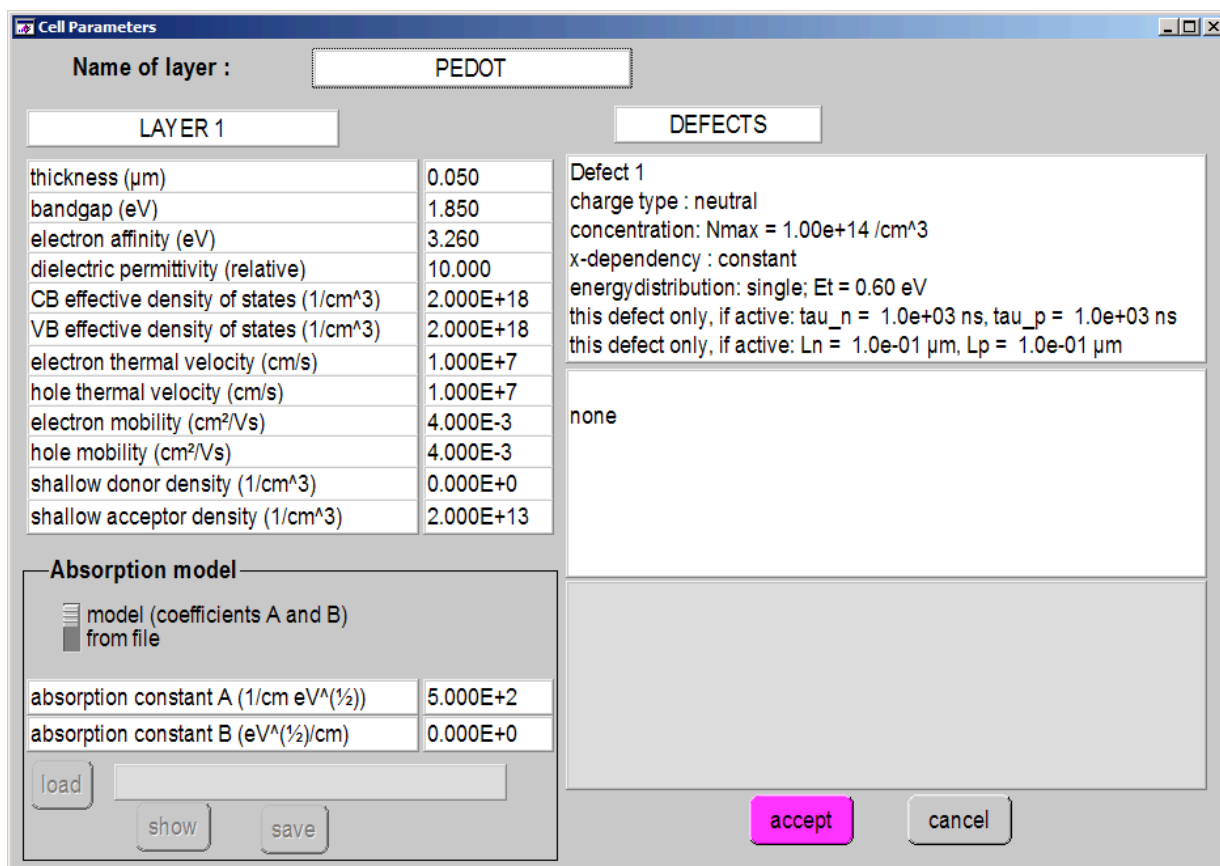


Abbildung 9.3: Eigenschaften der organischen PEDOT:PSS-Pufferschicht (links) inklusive der Störstellen (rechts).

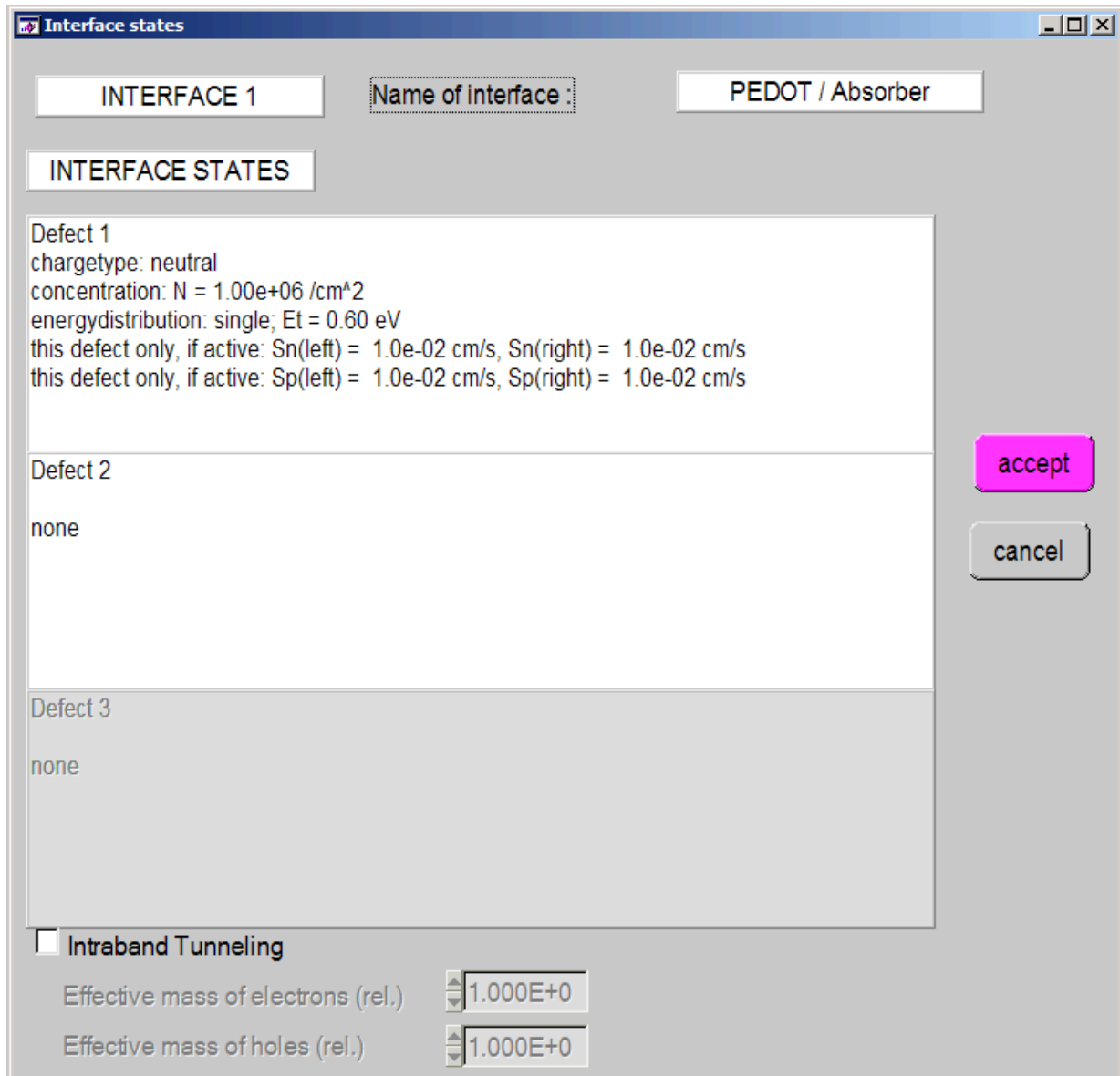


Abbildung 9.4: Störstellen der Grenzfläche zwischen der PEDOT:PSS-Schicht und der Absorberschicht.

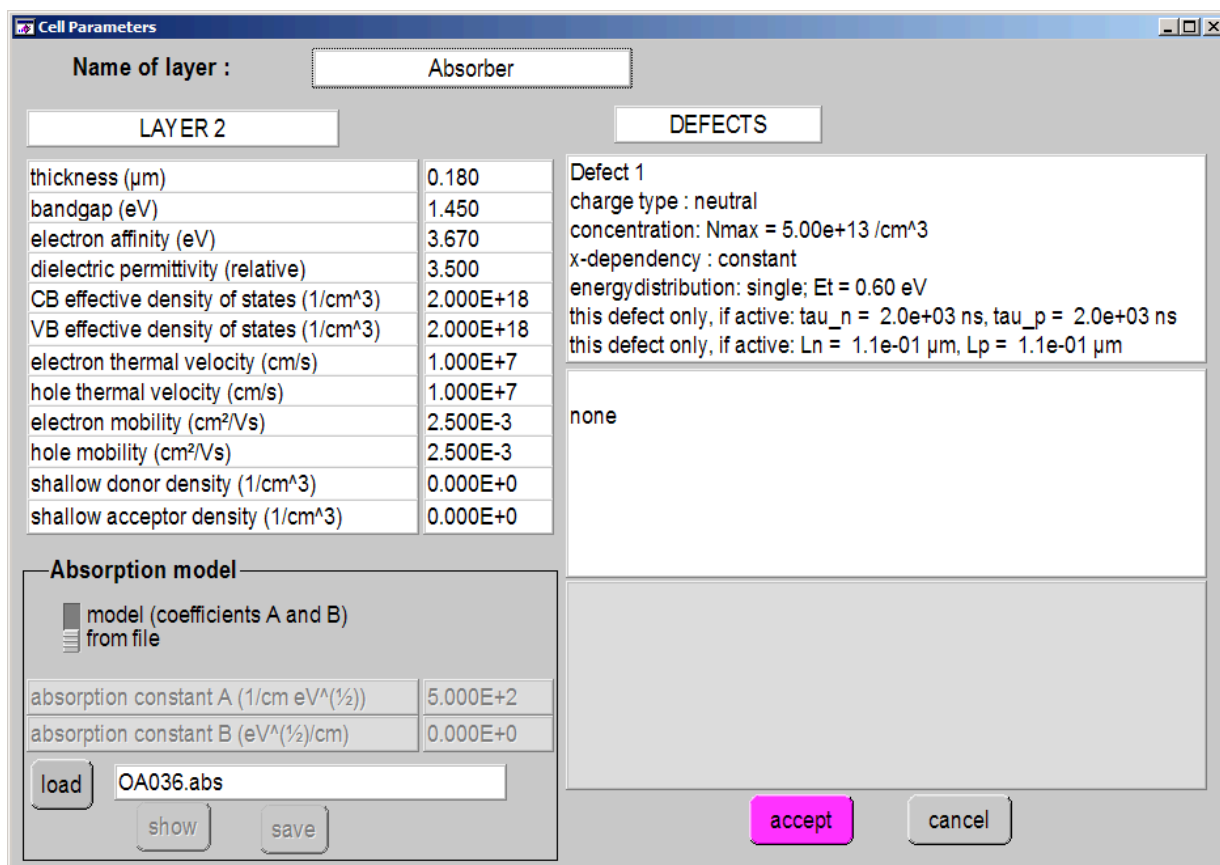


Abbildung 9.5: Die Absorberschicht wird als eine effektive Halbleiterschicht beschrieben (Effektives-Medium-Modell). Die Bandlücke berechnet sich damit aus der Differenz des LUMOs des Akzeptors und des HOMOs des Donators und ist deshalb kleiner als die Bandlücke des reinen Polymers. Um dennoch den richtigen Absorptionbereich und die realen Absorptionseigenschaften des Materials zu berücksichtigen, wurden diese aus einer Transmissionmessung bestimmt.

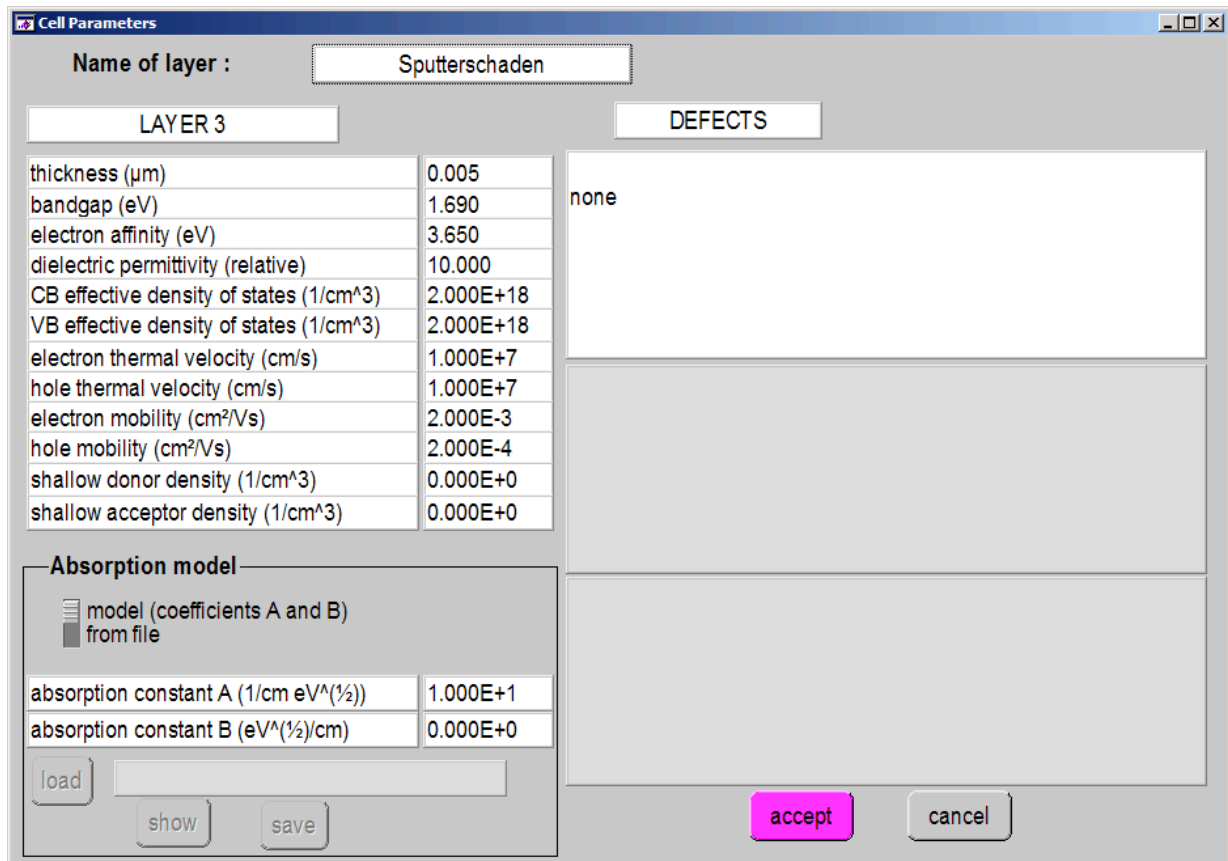


Abbildung 9.6: Zwischenschicht durch Sputtern. Diese dünne Schicht mit etwas verminderten Ladungsträgerbeweglichkeiten beschreibt im Modell den Einfluss des Sputterns bei der Kathodenabscheidung und führt zu denselben charakteristischen Eigenschaften der Strom-Spannungskennlinien (S-Form, Erhöhung der Leerlaufspannung) wie in den experimentell gewonnenen Daten.

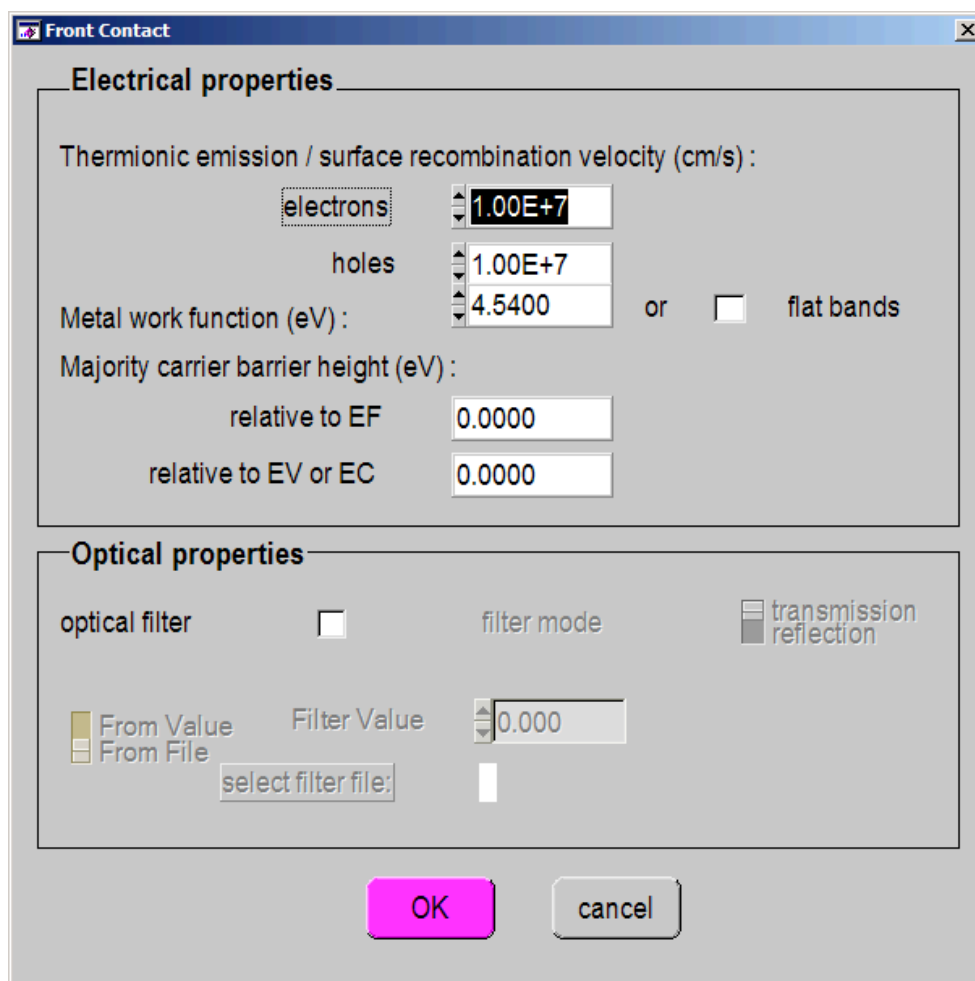


Abbildung 9.7: Die Aluminium-Kathode (Rückkontakt) wird hier als Frontkontakt bezeichnet, da die Beschriftung des Zellaufbaus in SCAPS für anorganische Zellen entworfen wurde und deren Aufbau in umgekehrter Reihenfolge vorliegt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen recht herzlich danken, die auf vielfältige Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Uli Lemmer für die Übernahme der Doktorvaterschaft und die unkomplizierte Betreuung. Herrn Dr. Michael Powalla danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und für die Möglichkeit in seinem Geschäftsbereich an diesem hochinteressanten Thema meine Dissertation anfertigen zu dürfen. Frau Prof. Ellen Ivers-Tiffée danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Mein größter Dank gilt Dr. Erik Ahlswede für die gute, geduldige Betreuung und die Einführung in die organische Photovoltaik. Unsere Diskussionen waren stets ein inspirativer Quell neuer Ideen.

Sehr herzlich möchte ich mich bei Dr. Robert Kniese für seine Hilfe bei der Simulation mit SCAPS, bei Quanteneffizienz-Messungen und bei Fragen zum tieferen physikalischen Verständnis der Solarzellen bedanken.

Dr. Axel Eicke danke ich für die Einweihung in die Geheimnisse der Sekundärteilchenmassenspektrometrie und die Unterstützung der Messungen.

Ein Dankeschön auch an Daniela Müller für die REM-Messungen, Tina Wahl für die gerakelten Proben und Veronika Haug für das Korrekturlesen der Zitate, sowie allen anderen Organikern und NeMalern für die exzellente Stimmung und freundschaftliche Atmosphäre in unserer Arbeitsgruppe.

Beim gesamten Fachgebiet Photovoltaik: Materialforschung unter der Leitung von Dr. Wiltraud Wischmann möchte ich mich für das stets gute Arbeitsklima und die jederzeit entgegengebrachte Hilfsbereitschaft bedanken.

Dr. Alexander Colsmann und dem Team der organischen Photovoltaik des LTIs der Universität Karlsruhe danke ich für die jahrelange Kooperation und die gemütlichen Stunden beim Abendprogramm auf diversen Konferenzen.

Der Geschwister-Heine-Stiftung danke ich für die unbürokratische finanzielle Unterstützung.

DANKSAGUNG

Meinen Eltern, Großeltern und Brüdern möchte ich für den Rückhalt und die Unterstützung über all die Jahre ganz herzlich danken.

Polymersolarzellen haben in jüngster Zeit aufgrund ihrer potentiell kostengünstigen Herstellung ein stark wachsendes Interesse in Forschung und Industrie hervorgerufen. Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluss der Kathode auf die Eigenschaften solcher Solarzellen. Neben der Untersuchung verschiedener Abscheidearten und der Entwicklung von alternativen Kontaktschichten mittels Kathodenzerstäubung liegt der Schwerpunkt vor allem auf der Optimierung und der Erforschung der Wirkungsweise von Zwischenschichten. Die detaillierte Charakterisierung der Bauteile, insbesondere durch Sekundärteilchenmassenspektrometrie (SIMS und SNMS) erlaubt Einblick in die dahinterliegenden Wechselwirkungen und Mechanismen der funktionellen Schichten. Die gewonnenen Kenntnisse werden in der Realisierung von semitransparenten Solarzellen eingesetzt, wodurch sich neue Anwendungsmöglichkeiten eröffnen.

ISBN 978-3-86644-462-1

