

**Untersuchung und Kontrolle der
Ladungsträgerrekombination in organischen
Solarzellen aus Kupferphthalocyanin und
Buckminsterfulleren**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

von

André Dragässer

vorgelegt dem Fachbereich 07
Mathematik und Informatik, Physik, Geographie
der Justus-Liebig-Universität Gießen

Februar 2014

Gutachter der Arbeit

Prof. Dr. Derck Schlettwein

Prof. Dr. Bruno K. Meyer

Zusammenfassung

Die erreichten Wirkungsgrade von organischen Solarzellen sind durch intensive Entwicklungsarbeit in den letzten Jahren stark gestiegen, so dass erste kommerzielle Anbieter die Technologie in den Markt einführen. Zur weiteren Optimierung der organischen Solarzellen ist ein tiefergehendes Verständnis der mikroskopischen Prozesse nötig, damit eine Maximierung des Fotostroms, des Füllfaktors, sowie der offenen Klemmspannung erreicht werden kann. Ungewünschte Ladungsträgerrekombinationsprozesse führen in den Bauteilen zu einer Erniedrigung des Füllfaktors und der offenen Klemmspannung. Um ein tiefergehendes Verständnis dieser Parameter zu erlangen, müssen diese Rekombinationsprozesse untersucht, sowie deren Auswirkung auf den Füllfaktor und die offene Klemmspannung verstanden und mit den Herstellungsparametern der organischen Solarzellen korreliert werden.

Dazu werden in dieser Arbeit organische Solarzellen aus der wohl etablierten Kombination des Donors PcCu und Akzeptors C₆₀ in Architekturen wie dem planaren Heteroübergang, dem Bulk Heteroübergang, einer Mischform aus planarem und Bulk Heteroübergang, sowie durch Einsatz einer Gradientenschicht mit verschiedenen Mischungsverhältnissen des Donors und Akzeptors hergestellt. Die Rekombination wurde mit intensitätsmodulierter Fotospannungsspektroskopie untersucht und mit den Solarzellenparametern aus Strom-Spannungskennlinien verglichen. Für die Architektur des planaren Heteroübergangs wurde dabei die höchste Ladungsträgerlebensdauer bzw. die niedrigste Rekombinationsrate bei allerdings kleinen Fotoströmen ermittelt. Der Bulk-Heteroübergang zeigt wegen seiner hohen inneren Grenzfläche einen höheren Strom, aber auch die niedrigste Lebensdauer. Es konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Ladungsträgerlebensdauer zu einer Erhöhung der offenen Klemmspannung und des Füllfaktors führt. Bei der Untersuchung verschiedener Mischungsverhältnisse von Donor und Akzeptor in einem Bulk-Heteroübergang kommt es mit der Erhöhung des Anteils von PcCu an der Mischschicht zu einem Anstieg der Lebensdauer und demzufolge auch zu einem Anstieg der offenen Klemmspannung und des Füllfaktors. Die Erhöhung der Lebensdauer wird auf die Verringerung der Anzahl von isolierten PcCu-Domänen in der Mischschicht zurückgeführt. Die höchste Kurzschlussstromdichte wird für ein Mischungsverhältnis von Donor und Akzeptor von 1:1 erreicht. Mit Hilfe von zusätzlichen Impedanzspektroskopiemessungen konnte die Rekombinationsordnung zu einem Wert größer als zwei ermittelt werden. Ein solcher Wert steht für die Rekombination an Ladungsträgerfallen wie z.B. isolierten Domänen. Durch die Präparation einer Solarzelle mit einer Gradientenschicht konnte die Lebensdauer und damit die offene Klemmspannung bei hohem Kurzschlussstrom weiter erhöht und so der in dieser Arbeit erreichte Wirkungsgrad auf 1,8% gesteigert werden.

Abstract

A high effort in research and development for organic solar cells lead to a steep increase in solar cell efficiencies in the recent years followed by a commercial launch of the technology. To further improve the organic solar cells, a deeper knowledge of the microscopic processes is invaluable. Besides the maximization of the photocurrent, an improvement of the fill factor, the open-circuit voltage plays an important role. Undesired charge carrier recombination processes lead to a lowering of the fill factor and the open-circuit voltage. To establish a better understanding of these parameters, the recombination processes and their connection to the fill factor and open-circuit voltage must be examined and correlated with the production parameters of the organic solar cells.

In this work, organic solar cells consisting of a combination of the well-established donor PcCu and acceptor C₆₀ are prepared in architectures like a planar heterojunction, bulk heterojunction, planar-mixed bulk heterojunction and using a concentration gradient by varying mixing ratio. The recombination was examined by using intensity-modulated photovoltage spectroscopy and compared to the solar cell parameters extracted from current-voltage measurements. The architecture of the planar heterojunction shows the highest charge carrier lifetime or lowest recombination rate while having low photocurrents. The bulk heterojunction exhibits the highest photocurrent but also the lowest charge carrier lifetime. This can be attributed to the higher interface area between donor and acceptor. It was shown, that an increase of the charge carrier lifetime leads to an increase of the open-circuit voltage and the fill factor. An increase of the PcCu-content in the blend of donor and acceptor in bulk heterojunction solar cells leads to a higher charge carrier lifetime and thus to a higher open-circuit voltage and fill factor. This can be explained by a reduction of isolated domains of PcCu and therefore less recombination. The highest short-circuit current is obtained for a 1:1 mixture of PcCu and C₆₀. By additional impedance spectroscopy measurements a recombination order higher than 2 is obtained. This result stands for a recombination at charge carrier traps, like isolated clusters. The preparation of a solar cell with a concentration gradient of PcCu and C₆₀ led to a further enhancement of the charge carrier lifetime and therefore of the open-circuit voltage while having a high short-circuit current. Thus, an efficiency of 1,8% could be obtained.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Themenstellung	11
2	Konzeptionelle Grundlagen	15
2.1	Organische Halbleiter	15
2.1.1	Organische Halbleiter	15
2.1.2	Angeregte Zustände in organischen Molekülen	16
2.1.3	Energie- und Ladungstransport	18
2.1.4	Kontaktverhalten von organischen Halbleitern	21
2.1.5	Verwendete Materialien	27
2.2	Organische Solarzelle	30
2.2.1	pn-Übergang und optimale Solarzellenstruktur	30
2.2.2	Funktionsprinzip einer organischen Solarzelle	33
2.2.3	Rekombinationsprozesse	36
2.2.4	Solarzellen aus PcCu und C ₆₀	43
2.3	Herstellungsverfahren	44
2.3.1	Fotolithografische Strukturierung	44
2.3.2	Präparation von organischen Dünnschichten	45
2.3.3	Präparation von Metallfilmen	45
2.4	Charakterisierungsverfahren	46
2.4.1	Strom-Spannungs-Charakterisierung	46
2.4.2	Intensitätsmodulierte Fotospannungsspektroskopie	49
2.4.3	Impedanzspektroskopie	56
2.4.4	Optische Absorptionsspektroskopie	58
2.4.5	Rasterkraftmikroskopie	58
2.4.6	Rasterelektronenmikroskopie	59
2.5	Software	60
2.5.1	LabVIEW	60
2.5.2	AutoHotkey	61
2.5.3	Origin	61
3	Experimentelle Durchführung	63
3.1	Verwendete Materialien	63
3.2	Probenherstellung	63
3.2.1	Strukturierung des Substrats	63
3.2.2	Spin-Coating von PEDOT:PSS	64
3.2.3	Aufdampfen der organischen Schichten und des Rückkontaktes	65
3.2.4	Verkapselung	67

3.3	Strom-Spannungs-Kennlinien	68
3.4	Intensitätsmodulierte Fotospannungsspektroskopie	68
3.5	Impedanzspektroskopie	69
3.6	Optische Absorptionsspektroskopie	70
3.7	Messung der externen Quanteneffizienz	70
3.8	Rasterkraftmikroskopie	71
3.9	Rasterelektronenmikroskopie	71
4	Etablierung der Solarzellenpräparation	73
4.1	Einfluss der Aufdampfrate auf die Kontakteinstellung	73
4.2	Stabilität der verkapselten Zellen	76
5	Intensitätsmodulierte Fotospannungsspektroskopie zur Untersuchung der Rekombination in Solarzellen aus kleinen Molekülen	79
6	Abhängigkeit der Lebensdauer von Mischungsverhältnis und Solarzellenarchitektur	91
6.1	Präparation und Überprüfung von selektiven Kontakten	91
6.2	Lebensdauer in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses	96
6.2.1	Abhängigkeit der Solarzellenparameter vom Mischungsverhältnis	96
6.2.2	Absorptionsspektren / Quanteneffizienz	99
6.2.3	Rekombination in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis	103
6.3	Lebensdauer in Abhängigkeit von der Solarzellenstruktur	110
6.3.1	Abhängigkeit der Solarzellenparameter von der Solarzellenarchitektur	110
6.3.2	Externe Quanteneffizienz	111
6.3.3	Rekombination in Abhängigkeit von der Solarzellenarchitektur	113
6.4	Zusammenfassung	116
7	Gradientenstruktur zur Erhöhung der Lebensdauer	117
7.1	Ausgangspunkte für eine optimierte Zellstruktur	117
7.1.1	Einfluss des Mischungsverhältnisses von Donor und Akzeptor	117
7.1.2	Einfluss der verschiedenen Solarzellenarchitekturen	119
7.2	Charakteristik von Solarzellen mit einer Gradientenschicht	122
7.2.1	Solarzellenparameter der Solarzellen mit einer Gradientenschicht	123
7.2.2	Externe Quanteneffizienz der Solarzellen mit Gradientenschicht	126
7.2.3	Lebensdauer der Solarzellen mit einer Gradientenschicht	127
7.3	Impedanzspektroskopie zur Bestimmung der Ladung und Rekombinationsordnung	129
8	Ausblick auf weiterführende Untersuchungen	133
9	Schlussfolgerung	135
A	Materialverzeichnis	137

B	Weitere Charakterisierung und Probentabelle	139
B.1	Details zu Tabelle 7.2	140
C	Bedienhinweise der Herstellungsanlage und der Softwarewerkzeuge	145
C.1	Nutzung des Verdampfungssystems	145
C.2	Auswertungssoftware LabVIEW	149
C.3	Automatisierung der Messdatenaufnahme mit dem Zahner Messsystem . .	152
D	Veröffentlichungen	155
E	Tagungsbeiträge	157
F	Danksagung	159
G	Abkürzungsverzeichnis	161
H	Symbolverzeichnis	163
I	Abbildungsverzeichnis	165
J	Tabellenverzeichnis	169
K	Literatur	171

1 Einleitung und Themenstellung

Aufgrund der Notwendigkeit der Deckung des stetig wachsenden weltweiten Energiebedarfs unter Erfüllung der gesetzten Klimaschutzziele sind die regenerativen Energien von großem Interesse [1]. Dabei wird ein Anstieg des globalen Energieverbrauchs im Zeitraum bis 2035 um mehr als ein Drittel prognostiziert, wobei 60 % der Zunahme auf China, Indien und den Nahen Osten entfallen [1]. In den OECD-Ländern dagegen nimmt der Energieverbrauch kaum zu. Bei diesen ist ein Trend weg von fossilen Brennstoffen hin zu Erdgas und regenerativen Energien zu beobachten [1]. In [2] wird für das Jahr 2035 ein Anteil der regenerativen Stromerzeugung von 35 % des Gesamtverbrauchs prognostiziert. Trotz verstärkter Nutzung von CO₂-armen Energiequellen bleiben fossile Brennstoffe jedoch weltweit vorherrschend. Dabei ist nach dem aktuellen IPCC Klimaschutzbericht [3] der Mensch selbst für die Klimaveränderung in Folge eines erhöhten Ausstoßes von Treibhausgasen in die Atmosphäre verantwortlich.

Neben regenerativen Energiequellen wie Wasser- und Windkraft, sowie die Nutzung von Biokraftstoffen, liefert die Photovoltaik einen steigenden Beitrag zur Energiegewinnung. Bis zum Ende des Jahres 2012 wurden 33 % der weltweit installierten Photovoltaikkapazität in Deutschland installiert [4]. Dabei lieferte die Photovoltaik 4,7 % des Energieverbrauchs in Deutschland, die regenerativen Energien hatten insgesamt einen Anteil von 23 % [4].

Die erste moderne Siliziumsolarzelle wurde in den Bell Laboratories im Jahr 1953 mit einem Wirkungsgrad von ca. 4 % hergestellt. Die Entwicklung bei einkristallinen Siliziumzellen schritt bis zum Erreichen eines Wirkungsgrades von 25 % im Labormaßstab im Jahr 1999 [5] voran, bis knapp unter den durch das Shockley-Queisser-Limit berechneten höchstmöglichen Wirkungsgrad von etwa 30 % für eine Siliziumsolarzelle aus einer einzelnen Schicht. Der mittlere Wirkungsgrad bei kommerziellen Modulen liegt aktuell bei etwa 15 % [4]. Im Rahmen der Wirtschaftlichkeit ist eine Balance von niedrigen Kosten und hohen Wirkungsgraden essenziell. Die energetische Amortisationszeit für Photovoltaik-Systeme liegt in Nordeuropa bei ca. 2,5 Jahren, für Systeme im Süden Europas bei 1,5 Jahren [4]. Durch eine Senkung der Energie, die zur Herstellung benötigt wird, sowie durch Steigerung der Wirkungsgrade der Module können diese Zeiten weiter verringert werden. Beispielsweise konnte der Materialverbrauch für Siliziumsolarzellen aufgrund höherer Wirkungsgrade und dünneren Wafern in den letzten fünf Jahren für die gleiche Nennleistung mehr als halbiert werden [4].

Durch die Möglichkeit der günstigen Massenproduktion schlägt die organische Photovoltaik einen anderen Weg ein. Organische Solarzellen bieten neben der Prozessierung auf Glas auch die Möglichkeit der Herstellung auf Folien oder Papier [6, 7], was die Materialkosten weiter senkt. Des Weiteren ist auf diesem Weg ein leichtes Recycling möglich

[8]. Zur Fertigung der organischen Solarzellen können Herstellungsverfahren wie Massendruck und Rolle-zu-Rolle-Verfahren eingesetzt werden, so dass keine energieintensiven Verfahren wie bei der Herstellung von Siliziumsolarzellen notwendig sind [9]. Durch die Massenherstellung sowie durch einen niedrigen Materialverbrauch aufgrund hoher Extinktionskoeffizienten [10] können organische Solarzellen bei sehr geringen Kosten hergestellt werden [11]. In [11] wird aufgrund der geringen Energie, die zur Herstellung benötigt wird, eine Amortisationszeit von weniger als zehn Tagen prognostiziert. Die kommerzielle Nutzung von organischen Leuchtdioden als ein den organischen Solarzellen ähnliches Materialsystem verspricht lange Lebensdauern, bei Nutzung von Folien als Substrat ist die Lebensdauer jedoch durch die schnellere Diffusion von Wasser und Sauerstoff wesentlich kürzer.

Die Nutzung von flexiblen Substraten und der Einsatz von unterschiedlichen Molekülen verschiedener Farben eröffnet für die organischen Solarzellen verschiedene Einsatzbereiche. So wird deren Einsatzgebiet an erster Stelle die Energieversorgung mobiler Kleingeräte sein [12]. Weitere mögliche Anwendungen sind die Versorgung energieautarker Mikrosysteme und Sensornetzwerke [12]. Durch die Herstellung auf Folien ist es außerdem möglich, LKW-Planen als Solarzellen zu nutzen. Weiterhin können organische Solarzellen auf geschwungenen Architekturelementen installiert werden, wo sie die Möglichkeit zur farblichen Gestaltung, passend zum Gebäudekonzept, bieten. In Form von semitransparenten Zellen können diese auch in Glasfassaden eingesetzt werden.

Die Entwicklung von organischen Solarzellen geht auf die Entdeckung des Fotoeffekts im Anthracen-Kristall zurück, wodurch die Herstellung einer ersten organischen Leuchtdiode in den 1960er Jahren möglich wurde [13]. Die Entdeckung der leitfähigen Polymere durch Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa wurde mit einem Nobelpreis im Jahr 2000 gewürdigt. Der erste Durchbruch der organischen Photovoltaik, basierend auf kleinen Molekülen, fand durch C. W. Tang im Jahr 1986 mit der ersten Zweischicht-Solarzelle aus organischen Molekülen in Form eines Donor-Akzeptor-Systems statt [14]. Mit diesem System konnte bereits ein Wirkungsgrad von ca. 1% erreicht werden [14]. Die Entdeckung des schnellen Ladungstransfers zwischen Donor- und Akzeptormolekülen mündete in die Entwicklung des so genannten Bulk-Heteroübergangs (BHJ), welcher die Grundlage der heute genutzten organischen Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden im Labormaßstab bildet [15–17]. Durch die kurze Exzitonendiffusionslänge in organischen Materialien im Bereich von unter 50 nm [18, 19] ist die Ladungsträgergeneration bei Zweischichtsystemen, wie dem von C. W. Tang, auf die Grenzfläche zwischen Donor- und Akzeptormolekülen begrenzt. Erreichen die Exzitonen diese Grenzfläche nicht innerhalb ihrer Lebensdauer, so liefern sie keinen Beitrag zur Ladungsträgergeneration. Die BHJ-Solarzelle zeichnet sich durch eine Mischung von Donor- und Akzeptormolekülen aus, in der Perkolationpfade in der Donor- und Akzeptorphase bestehen. Dieses vorhandene, interpenetrierende Netzwerk aus Donor und Akzeptor erhöht die Grenzfläche so stark, dass nahezu jedes Exziton eine Grenzfläche innerhalb seiner Lebensdauer erreichen und somit dissoziieren kann. Gleichzeitig steigt jedoch die Rekombinationsrate von freien Ladungsträgern, die aus der Trennung eines Exzitons entstanden sind, an, so dass durch Optimierung des Mischsystems eine Balance zwischen Exzitonenseparation und Ladungsträgerrekombination gefunden werden muss.

Die aktuell im Labormaßstab erreichten Wirkungsgrade der organischen Photovoltaik liegen bei 12 % für Solarzellen aus kleinen Molekülen [20] und 10,7 % für Solarzellen aus Polymeren [21]. Erste Studien zeigen Lebensdauern von 10 000 Stunden, entsprechend \approx 1,14 Jahren [22].

Zum Erreichen der hohen Wirkungsgrade wurden organische Solarzellen in der Struktur des planaren Heteroübergangs (PHJ), des Bulk Heteroübergangs (BHJ), sowie auch in gemischten Strukturen aus planarem und Bulk Heteroübergang (PM-BHJ) hergestellt. Bei Nutzung von verschiedenen Molekülen als Donor und Akzeptor ist eine Vielzahl an Bauteilen möglich [23–25]. Um die erreichten Wirkungsgrade weiter zu steigern, ist es von großem Interesse einen weiteren Einblick in mikroskopische Verlustmechanismen zu gewinnen [26–28]. In organischen Solarzellen aus kleinen Molekülen hat sich die Kombination aus dem Donormolekül PcCu und dem Akzeptormolekül C₆₀ als erfolgreich erwiesen [24, 25, 29]. Dabei werden bei der Herstellung der Solarzellen in einer PM-BHJ-Struktur Wirkungsgrade bis zu 5 % erreicht. Mit dem Aufbau als PM-BHJ-Struktur wird ein Kompromiss zwischen optimaler Exzitonendissoziation und Rekombination der freien Ladungsträger erreicht. Neben der geminalen Rekombination von Exzitonen hat die Rekombination der freien Ladungsträger nach erfolgreicher Dissoziation der Exzitonen einen großen Einfluss auf den Füllfaktor und die offene Klemmspannung [27, 30].

In dieser Arbeit wird der Einfluss der Solarzellenarchitektur und des Mischungsverhältnisses von Donor und Akzeptor auf die Ladungsträgerlebensdauer bzw. Rekombinationsrate mit dem Verfahren der intensitätsmodulierten Fotospannungsspektroskopie (IMVS), bekannt aus der Untersuchung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen, untersucht. Die unterschiedlichen Ladungsträgerlebensdauern werden mit den standardmäßig bestimmten Solarzellenparametern, vor allem mit der offenen Klemmspannung und dem Füllfaktor, korreliert. Weiterhin wird der Einfluss von selektiven oder nicht-selektiven Kontakten auf die Lebensdauer und offene Klemmspannung untersucht. Dazu wurde ein Verkapselungsverfahren der Solarzellen etabliert, so dass diese an Umgebungsluft vermessen werden konnten. Zur Durchführung von IMVS-Serienmessungen wurde das vorhandene Messsystem mit AutoHotkey automatisiert und Skripte zur schnellen Analyse entwickelt. Die Analyse der Strom-Spannungskennlinien erfolgte mit einer eigens dafür entworfenen LabVIEW-Software.

2 Konzeptionelle Grundlagen

Dieses Kapitel behandelt die konzeptionellen Grundlagen zur Herstellung einer organischen Solarzelle. Dazu werden im ersten Abschnitt generelle Eigenschaften organischer Festkörper besprochen. Im zweiten Abschnitt wird die Funktionsweise einer organischen Solarzelle erörtert, sowie auf Verlustmechanismen eingegangen. Weiterhin werden verschiedene Methoden, die zur Herstellung der dünnen Filme benötigt werden, sowie verschiedene Charakterisierungsverfahren als auch die verwendete Software vorgestellt.

2.1 Organische Halbleiter

In diesem Kapitel werden die Grundlagen organischer Halbleiter beschrieben. Dazu gehören der Ursprung der halbleitenden Eigenschaften, Lichtabsorption, sowie der Energie- und Ladungstransport in organischen Halbleitern. Schließlich wird der Kontakt von organischen Halbleitern zu Metallen diskutiert.

2.1.1 Organische Halbleiter

Der Ursprung der halbleitenden Eigenschaften organischer Moleküle ist in deren konjugiertem π -Elektronensystem zu finden. Ein konjugiertes π -Elektronensystem entsteht, wenn bei der Bindung von Kohlenwasserstoffen nicht nur eine Einfach-, sondern auch Doppel- oder Dreifachbindungen vorhanden sind. Im Falle einer Doppelbindung liegen

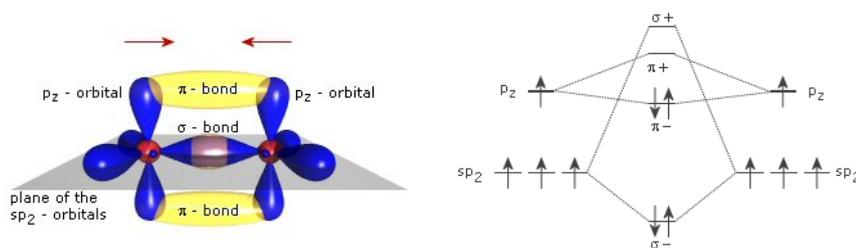


Abbildung 2.1: Darstellung der σ - und π -Orbitale zweier sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome (links), sowie deren Energieschema (rechts) (aus [31])

die Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert vor. Als einfachstes Beispiel dient hier Ethen. Diese Hybridorbitale liegen dabei koplanar bei einem Bindungswinkel von 120° in einer Ebene. Die Kohlenstoffatome sind durch Überlappung je eines der sp^2 -Hybridorbitale kovalent mit einer σ -Bindung gebunden. Eine Darstellung der Orbitale sowie ein Schema

der Energieniveaus ist in Abbildung 2.1 zu finden. Über das senkrecht zur Ebene der sp^2 -Hybridorbitale stehende p_z -Orbital gehen die Kohlenstoffatome neben der σ -Bindung noch eine π -Bindung ein, welche verantwortlich für die halbleitenden Eigenschaften ist. Dabei ist entscheidend, dass die Energielücke zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) kleiner ist als bei der σ -Bindung. Notwendige Voraussetzung zur Ausbildung eines konjugierten π -Elektronensystems ist die seitliche Überlappung der p_z -Orbitale mehrerer Kohlenstoffatome, die in einer Ebene liegen. Durch diese seitliche Überlappung π -Bindungen kommt es zur Ausbildung des konjugierten π -Elektronensystems, in dem die Elektronen delokalisiert sind. Mit Erhöhung der Ausdehnung des π -Elektronensystems kommt es zu einer weiteren Verkleinerung der Energielücke zwischen dem HOMO und dem LUMO. Als

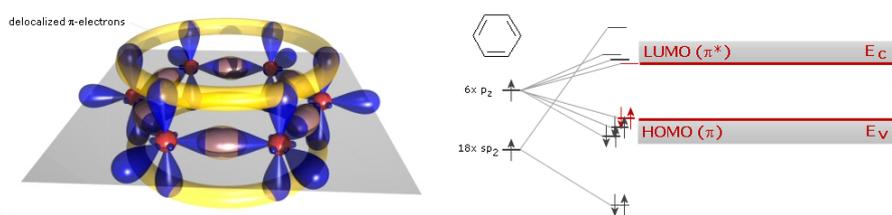


Abbildung 2.2: Darstellung der Orbitale eines Benzolrings (links) mit den in einer Ebene liegenden σ -Bindungen (blau) und des π -Elektronensystems (gelb), sowie deren Energieniveaus (rechts) (aus [31])

Beispiel dient dazu Benzol C_6H_6 (siehe Abbildung 2.2). Im Fall von Benzol sind sechs Kohlenstoffatome über σ -Bindungen mit sp^2 -Hybridorbitalen zu einem Ring verbunden. Aus den senkrecht dazu ausgerichteten p_z -Orbitalen ergeben sich durch seitliche Überlappung sechs π -Orbitale, mit unterschiedlichen Energien, abhängig von der Überlagerung der p -Orbitale. Diese spalten sich dabei zu gleichen Teilen in besetzte (HOMO) und unbesetzte Zustände (LUMO) des Benzols auf. Dies ist vergleichbar mit dem Valenzband E_V und dem Leitungsband E_C anorganischer Halbleiter (siehe Abbildung 2.2). Die Delokalisierung der Elektronen in den π -Orbitalen wird auch als Konjugation bezeichnet. Durch die Delokalisierung ist ein elektrischer Ladungstransport entlang des π -Elektronensystems möglich. [32, 33]

2.1.2 Angeregte Zustände in organischen Molekülen

Durch Absorption von Licht kann ein Elektron aus dem HOMO eines organischen Moleküls in das LUMO oder ein höher liegendes Energieniveau angeregt werden. Dabei muss die Energie des Lichtes höher sein als die Differenz der HOMO und LUMO-Energien und der Übergangsenergie zwischen zwei Energieniveaus entsprechen. Der Übergang vom HOMO in das LUMO ist der einfachste Fall. Die verschiedenen Absorptions- und Relaxationsprozesse sind im Jablonski-Diagramm (Abbildung 2.3) gezeigt.

Im Jablonski-Diagramm sind die Zustände mit Hilfe der Multiplizität $2S + 1$ charakterisiert. Dies ist aufgrund der in diesen Molekülen schwach ausgeprägten Spin-Bahn-Kopplung möglich. Zustände mit einer Multiplizität von 1 entsprechen einem Gesamtspin

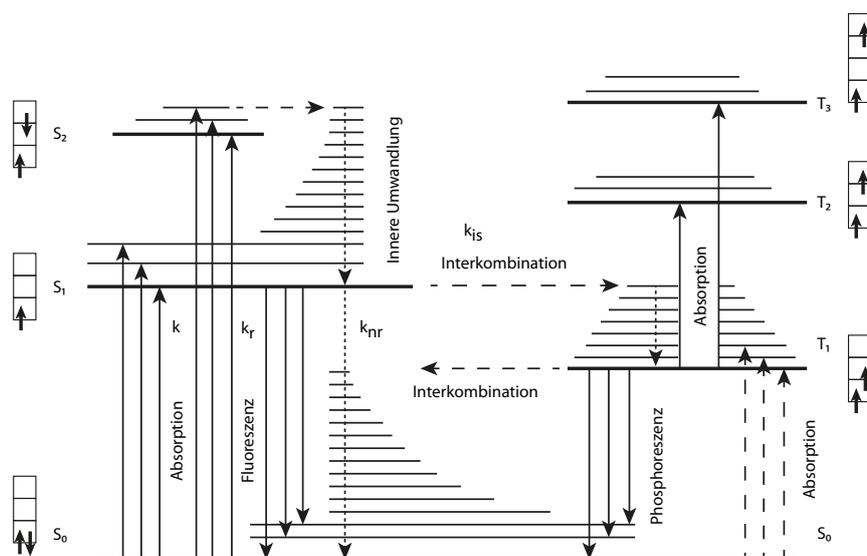


Abbildung 2.3: Jablonski Diagramm eines Moleküls oder eines Molekülkristalls. Dargestellt sind die Singulett-Energierterme S_0 , S_1 , etc. und die Triplet-Energierterme T_1 , T_2 , etc. Durch Absorption kann ein Elektron vom Grundzustand S_0 in einen angeregten Singulett-Zustand, Triplet-Zustand oder vibronischen Term des jeweiligen elektronischen Zustandes angeregt werden. Das Elektron kann über innere Umwandlung in niedrigere Zustände relaxieren. Vom Singulett-Zustand S_1 oder Triplet-Zustand T_1 kann das Elektron in den Grundzustand relaxieren. Dies wird als Fluoreszenz oder Phosphoreszenz bezeichnet. Übergänge zwischen Triplet und Singulett werden Interkombination genannt und sind verboten. (nach [10, 34])

von 0 und werden als Singulett-Zustände S_n bezeichnet. Dies ist die Regel bei Molekülen mit einer geraden Anzahl an Elektronen im Grundzustand. Triplet-Zustände T_n haben eine Multiplizität von 3 und einen Gesamtspin von 1.

Wie in Abbildung 2.3 gezeigt, sind die elektronischen Zustände S_n und T_n mit vibronischen Termen, also Molekülschwingungen, überlagert.

Von einem angeregten Zustand kann das Molekül in einen niedrigeren Zustand über innere Umwandlung (IC) (Englisch: internal conversion) durch Abgabe von Wärme an das umgebende Gitter oder die umgebenden Moleküle strahlungslos relaxieren.

Vom ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 bzw. angeregten Triplet-Zustand T_1 kann das Elektron strahlend in den Grundzustand S_0 oder einen vibronischen Zustand von S_0 übergehen. Der Übergang vom ersten angeregten Zustand S_1 in den Grundzustand S_0 unter Emission eines Photons wird als Fluoreszenz bezeichnet. Der Spin bleibt dabei erhalten. Phosphoreszenz findet zwischen dem ersten angeregten Triplet-Zustand T_1 und dem Grundzustand S_0 statt. Übergänge zwischen Triplet-Zuständen und Singulett-Zuständen werden als Interkombination (ISC) (inter system crossing) bezeichnet. Diese sind aufgrund der nicht erhaltenen Multiplizität verboten und daher typischerweise in realen Systemen schwach ausgeprägt.

Bei der Anregung eines Elektrons vom HOMO in das LUMO entsteht im HOMO ein Loch. Elektron und Loch sind über die Coulomb-Wechselwirkung verbunden. Dieses gebundene Elektronen-Loch-Paar bezeichnet man als Exziton (siehe Abbildung 2.4).

Ist dieses Exziton auf einem Gitterplatz lokalisiert, so spricht man von einem Frenkel-Exziton. Durch die in organischen Kristallen ausgeprägteren intramolekularen Kräfte, verglichen mit den intermolekularen Kräften, treten Frenkel-Exzitonen häufig bei organischen Molekülen auf. Mott-Wannier Exzitonen treten im Falle anorganischer Materialien auf. Bei diesem Exziton ist der Abstand von Elektron und Loch eine Größenordnung höher als der Abstand zwischen den Gitterbausteinen. In einem Charge-Transfer-Exziton sind das Elektron und das Loch auf benachbarten ionisierten Molekülen lokalisiert. Dies wird auch als Charge-Transfer-Zustand bzw. Ladungstransferzustand bezeichnet.

In Anbetracht der Tatsache, dass organische Moleküle nur schwach über die van-der-Waals Kräfte wechselwirken, ähnelt sich das Absorptionsspektrum der Moleküle mit dem Absorptionsspektrum der Kristalle im Fall von tiefen Temperaturen. Anregungszustände eines Kristalls gehen wegen der schwachen intermolekularen Wechselwirkung aus den Wechselwirkungen der Moleküle hervor.

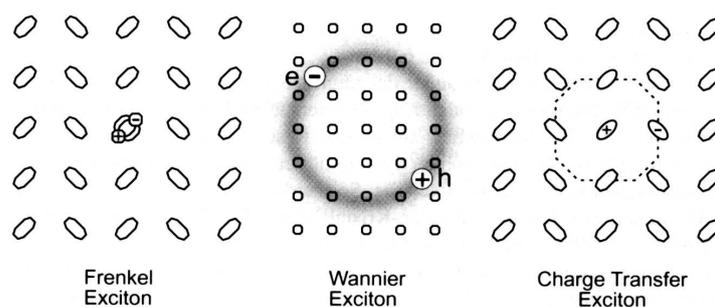


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der verschiedenen Exzitonentypen (aus [10])

2.1.3 Energie- und Ladungstransport

2.1.3.1 Exzitonentransport

Energietransport von angeregten Zuständen kann in organischen Festkörpern über Exzitonendiffusion stattfinden. Die Energie wird dabei von einem Donormolekül zu einem Akzeptormolekül, welches sich in der Nähe des Donors befindet, übertragen. Dazu gibt es zwei Mechanismen, die durch unterschiedliche Wechselwirkungen gekennzeichnet sind. Beim Dexter-Mechanismus findet ein Ladungsaustausch statt, beim Förster-Mechanismus ein Austausch von Energie über die Coulomb-Wechselwirkung der beteiligten Moleküle.

Der Förster-Mechanismus (Abbildung 2.5 (a)) wird auch als Fluorescence Resonance Energy Transfer bezeichnet, da der Energieübertrag durch eine Interaktion der Übergangsdipolmomente von Donor- und Akzeptormolekül stattfindet. Dabei wird die Energie vom angeregten Donor-Molekül auf das Akzeptor-Molekül mit gleicher oder niedrige-

rer Energie übertragen. Voraussetzung für den Prozess ist eine Überlappung des Emissionsspektrums des Donors und des Absorptionsspektrums des Akzeptormoleküls. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist proportional zum Überlapp. Die Transferrate als Maß für die Wechselwirkung ist wegen der Dipol-Dipol-Kopplung proportional zum Abstand r^{-6} . Der Abstand von Donor- und Akzeptor kann also das Mehrfache der Summe der van-der-Waals Radien betragen. Da die Exzitonendiffusionslängen für organische Halbleiter etwa 5 nm bis 40 nm [19] betragen, ist der dafür dominante Transfermechanismus der Förster-Mechanismus. Aufgrund der Erhaltung des Spins beim Förster-Mechanismus kann der Transfer nur zwischen Zuständen mit gleichem Spin stattfinden. [10, 34, 35]

Im Fall des Dexter-Mechanismus (Abbildung 2.5 (b) und (c)) findet ein Ladungstransfer zwischen Donor und Akzeptor in beide Richtungen statt. Man kann sich den Austausch als simultan ablaufend vorstellen. Dabei wird ein Elektron des angeregten Chromophors auf das sich im Grundzustand befindende Akzeptor-Molekül übertragen. Gleichzeitig findet ein Ladungsübertrag vom Akzeptor-Molekül zum Donor-Molekül statt. Durch den Austausch von Ladung ist dieser Mechanismus auf einen Abstand von der Summe der einzelnen van-der-Waals Radien beschränkt. In diesem Fall ergibt sich die Abhängigkeit der Transferrate vom Abstand r zu e^{-r} . Damit findet der Energietransfer im Falle des Dexter-Mechanismus im Vergleich zum Förster-Mechanismus nur über kurze Distanzen in der Größenordnung von den van-der-Waals Radien der beteiligten Moleküle statt. Beim Förster-Mechanismus kann der Abstand der Moleküle das mehrfache der Summe der van-der-Waals Radien betragen, damit eine Wechselwirkung zustande kommt. In konjugierten organischen Molekülen findet Triplett-Diffusion hauptsächlich über den Dexter-Mechanismus statt.

Beobachtet und gemessen werden kann der Exzitonentransport über sensibilisierte Fluoreszenz [10, 34, 35].

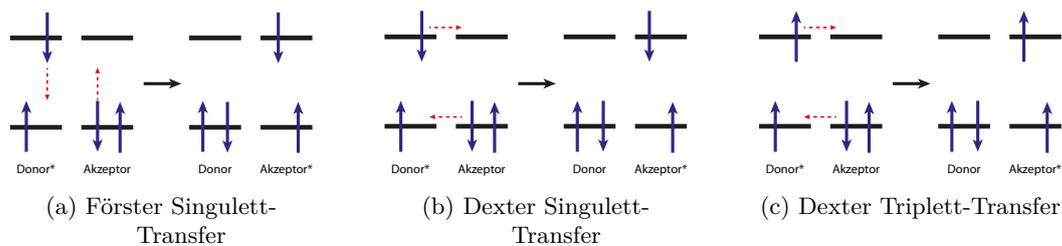


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung von Förster- und Dexter-Mechanismus.

2.1.3.2 Ladungstransport

Allgemein wird die Leitfähigkeit σ als Produkt aus der Ladung q^* ($q^* = -q$ für Elektronen, $q^* = +q$ für Löcher), der Ladungsträgerkonzentration n und der Ladungsträgerbeweglichkeit μ beschrieben: $\sigma = q^*n\mu$. Die Beweglichkeit μ ist definiert über die mittlere Driftgeschwindigkeit \vec{v}_D der Ladungsträger bei der elektrischen Feldstärke \vec{E} mit dem Zusammenhang $\vec{v}_D = \mu\vec{E}$. Für verschiedene Ladungsträger ergibt sich die Leitfähigkeit

aus der Addition der jeweiligen Leitfähigkeiten zu $\sigma = \sigma_n + \sigma_p$. Die Ladungsträgerkonzentrationen von Elektronen und Löchern sind in intrinsischen Halbleitern gleich, für extrinsische Halbleiter kann im Falle der n-Dotierung (p-Dotierung) die Lochleitung (Elektronenleitung) vernachlässigt werden. Damit erhält man für n-Halbleiter $\sigma_n = qn\mu_n$ und entsprechend für p-Halbleiter $\sigma_p = qp\mu_p$, wobei n und p die Ladungsträgerkonzentration für Elektronen und Löcher angibt, sowie μ_n und μ_p die Beweglichkeiten [36, 37].

Für den Ladungstransport in organischen Halbleitern gibt es verschiedene Modelle, bei denen Kriterien wie die Überlappung der Wellenfunktionen, Kopplung von Ladungsträgern mit Phononen und die Präsenz von Defekten eine große Rolle spielen. Abhängig von der Überlappung der Wellenfunktionen unterscheidet man Band- und Hüpftransport, wobei es bei einer starken Überlappung der Wellenfunktionen zum Bandtransport kommt, bei schwacher Überlappung zum Hüpftransport. Für ultrareine organische Kristalle kommt es zum Bandtransport bei dem die Ladungsträger einen Quasiimpuls $\hbar\vec{k}$ besitzen (mit dem Wellenvektor \vec{k} der Elektronen- oder Lochwelle) und an Phononen gestreut werden. Die Streuwahrscheinlichkeit nimmt bei abnehmender Temperatur durch eine Verringerung der Phonondichte ab und damit die Beweglichkeit zu. Bei ungeordneten organischen Festkörpern sind die Ladungsträger auf den Molekülen lokalisiert und müssen zum Weitertransport thermisch aktiviert werden. Die notwendige thermische Aktivierung führt zu einer Erhöhung der Beweglichkeit mit steigender Temperatur. Dies wird als Hüpftransport bezeichnet. Der Übergang zwischen Bandtransport und Hüpftransport ist nicht abrupt. Der Transport ist allerdings ein Hüpfprozess wenn die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger von der Größenordnung einer Gitterkonstanten ist [13].

Zur Beschreibung des Ladungstransports in ungeordneten organischen Festkörpern wurden in der Vergangenheit verschiedene Modelle entwickelt und weiterentwickelt. Bekannte Modelle sind das Multiple Trapping and Release-Modell (MTR) und das Gaussian Disorder Model, auch Bässler-Modell genannt [13, 38].

Beim MTR-Modell wird davon ausgegangen, dass Ladungsträger in Fallen gefangen sind und zum Weitertransport erst thermisch aktiviert werden müssen. Damit findet ein sogenannter Hüpftransport statt. Die Tiefe der Fallen ist auf ein Niveau festgelegt.

Das Bässler-Modell dient der Beschreibung der Beweglichkeit in organischen Festkörpern. Auch hier müssen die Ladungsträger zum Transport thermisch aktiviert werden. Die lokalisierten Transportzustände der Löcher und Elektronen sind jedoch über eine Gaußverteilung statistisch verteilt. Diese Annahme resultiert aus der stochastischen Verteilung der Polarisierung. Die Energie E der Elektronen- oder Lochtransportzustände ist durch eine Gaußsche Verteilungsfunktion $G(E)$ der Zustandsdichte definiert:

$$G(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_v^2}} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma_v^2}\right) \quad (2.1)$$

Alle diese Zustände sind lokalisiert. σ_v gibt die Breite der Verteilung an.

Im Bässler-Modell wird angenommen, dass die Ladungsträger nach Photoanregung oder Injektion von einzelnen lokalisierten Zuständen über einen Random Walk geleitet werden. Die energetische Verteilung wird als diagonale Unordnung bezeichnet. Eine räumliche Un-

ordnung der einzelnen Transportzustände wird als nicht-diagonale Unordnung bezeichnet. Die Hüpftrate wird über den Miller/Abrahams Ansatz [10, 38] bestimmt:

$$v_{ij} = v_0 \exp\left(2\gamma a \frac{\Delta R_{ij}}{a}\right) \begin{cases} \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{k_B T}\right); & E_j > E_i \\ 1; & E_j < E_i \end{cases} \quad (2.2)$$

Dabei ist v_0 ein Frequenzfaktor. Die erste Exponentialfunktion beschreibt den Überlapp der Wellenfunktionen der Transportzustände, der vorhanden sein muss, damit überhaupt ein Ladungstransfer stattfinden kann. a ist der mittlere Abstand der Transportstellen, ΔR_{ij} der Abstand der beiden Stellen i, j des Übergangs, γ der inverse Bohrsche Radius. Die zweite Exponentialfunktion stellt den Übergang zu einem höheren Energieniveau da und entspricht einem Boltzmann-Faktor für den Sprung zu höheren Energien. 1 steht für einen Sprung zu niedrigeren Energien. Im Falle des Sprungs zu niedrigeren Energien wird keine thermische Aktivierung benötigt.

Da keine analytische Lösung für das komplexe System möglich ist, hat Bässler dies mit einer Monte-Carlo Simulation simuliert. Diese stellt sozusagen das ideale Experiment dar. Dazu wurden ein kubisches Gitter mit $70 \times 70 \times 70$ Transportstellen in einem Abstand von 0,6 nm gewählt und über die Simulation ein Random-Walk nach Photoanregung oder Ladungsträgerinjektion simuliert.

Die Ladungsträger starten in der Simulation bei einer beliebigen Energie innerhalb einer Gaußschen Zustandsdichte aus einem System von Transportzuständen und relaxieren in einem dynamischen Gleichgewicht in Randzuständen [38]. Die Gleichgewichtsenergie $\langle E_\infty \rangle$ eines relaxierten Ladungsträgers ergibt sich für $t \rightarrow \infty$ zu:

$$\langle E_\infty \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle E(t) \rangle = -\frac{\sigma_v^2}{k_B T}, \quad (2.3)$$

Ein Ladungsträger, der zu dieser Energie $E = \langle E_\infty \rangle$ relaxiert ist, kann nur nach einer thermischen Aktivierung mit einer Aktivierungsenergie von $\frac{\sigma_v^2}{k_B T}$ wieder am Transport teilnehmen.

Die Beweglichkeit ergibt sich zu

$$\mu = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^2\right], \quad T_0 = \frac{2\sigma_v}{3k_B} \quad (2.4)$$

2.1.4 Kontaktverhalten von organischen Halbleitern

Bei organischen Solarzellen ist das Kontaktverhalten von organischen Halbleitern zum Metall sowie von Halbleiter zu Halbleiter von großer Bedeutung, da in den dort vorhandenen Multischichtsystemen mehrere Kontakte vorhanden sind und damit zur Funktionalität beitragen. Dabei wirkt sich die Differenz der HOMO-Energie des Donormoleküls zur LUMO-Energie des Akzeptors im Idealfall eines isoenergetischen Kontakts unmittelbar auf die zu erreichende Klemmspannung aus. Abhängig von der Kontakteinstellung

zum absorbierenden Materialsystem kann der selektive Ladungstransport für entweder Elektronen oder Löcher sichergestellt werden. Dazu ist eine Ausbildung einer Barriere für den jeweils anderen Ladungsträger notwendig (siehe auch 2.2.1).

Abhängig vom Verhältnis der Austrittsarbeiten des organischen Halbleiters und des Metalls entsteht ein ohmscher oder nicht-ohmscher Kontakt. Im Fall des nicht-ohmschen Kontaktes treten zwei verschiedene Grenzfälle auf, der Schottky-Grenzfall und der Bardeen-Grenzfall. Im Schottky-Grenzfall bildet sich bei Kontakt des Metalls mit dem organischen Halbleiter eine Raumladungszone und eine Bandverbiegung aus. Im Bardeen-Grenzfall bildet sich am Übergang des Halbleiters zum Metall ein Grenzflächendipol aus, der zu einer abrupten Änderung des Vakuumniveaus führt, wodurch es nicht zu Ausbildung einer Raumladungszone und Bandverbiegung kommt. An einer realen Grenzfläche gibt es verschiedene Einflussfaktoren, die zu einer Mischung aus beiden Grenzfällen führen. Diese sind schematisch in Abbildung 2.6 dargestellt. Durch einen Ladungstransfer an der Grenzfläche von Molekül zu Metall oder umgekehrt kann die Ausbildung einer Dipolschicht an der Grenzfläche beeinflusst werden (Fall a). Weiterhin kann eine Verschiebung der Elektronendichte im Adsorbat durch die Bildladung im Metall zu einer Erniedrigung des Vakuumniveaus auf der Vakuumseite des Adsorbats führen (Fall b). Eine andere Erklärung für die Phänomene, die mit Fall (b) beschrieben wurden, ist eine Beeinflussung der Elektronenwolke an der Metalloberfläche (Fall c) [39–41]. Dieses Verhalten wird in der Literatur auch als „push-back“- oder „cushion“-Effekt bezeichnet [40, 41]. Durch die an der Metalloberfläche physisorbierten Moleküle wird die Elektronendichte, die aus der Metalloberfläche in das Vakuum ragt, zurückgedrängt. Daraus folgt eine Absenkung der Austrittsarbeit des Metalls. Eine starke chemische Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und dem Adsorbat kann zu einer Neuordnung der Elektronenwolke und der Molekül- und Oberflächengeometrie führen (Fall d). Diese chemische Interaktion kann auch zur Erhöhung der Austrittsarbeit führen [39, 40]. Bei den in dieser Arbeit hergestellten Solarzellen kann zum Beispiel eine chemische Reaktion an der BCP/Al-Grenzfläche stattfinden, da die Metallatome bei der Deposition in die BCP-Schicht diffundieren und dort reagieren können [24, 42]. Die Ausbildung eines Grenzflächendipols kann durch das Vorhandensein von Grenzflächenzuständen, die als Ladungsträgerpuffer dienen, beeinflusst werden (Fall e). Durch alle diese Grenzflächenzustände (Fall a bis f) kann es zu einem sogenannten „Fermilevelpinning“ kommen. Dies wird im weiteren Verlauf dieses Abschnitts beschrieben. Bei Adsorption von polaren Molekülen kann es durch die Orientierung des Dipolmoments dazu führen, dass an der Grenzfläche ein Grenzflächendipol induziert wird (Fall f).

Im Folgenden wird anhand des Schottky-Mott-Modells, d.h. ohne die Ausbildung eines Grenzflächendipols und unter Annahme der Angleichung der Vakuumniveaus von Metall und organischem Halbleiter, genauer auf die unterschiedlichen Kontaktvarianten anhand eines n-Halbleiters eingegangen. Die Überlegungen folgen analog für den Kontakt eines p-Halbleiters mit einem Metall und behalten abgeschwächt ihre Gültigkeit auch in Fällen von partiellem Fermilevelpinning.

Ein ohmscher Kontakt wird erhalten, wenn die Austrittsarbeit Φ_m des Metalls kleiner ist als die des n-Halbleiters Φ_s . Der Ausgleich der Fermienergien findet über eine La-

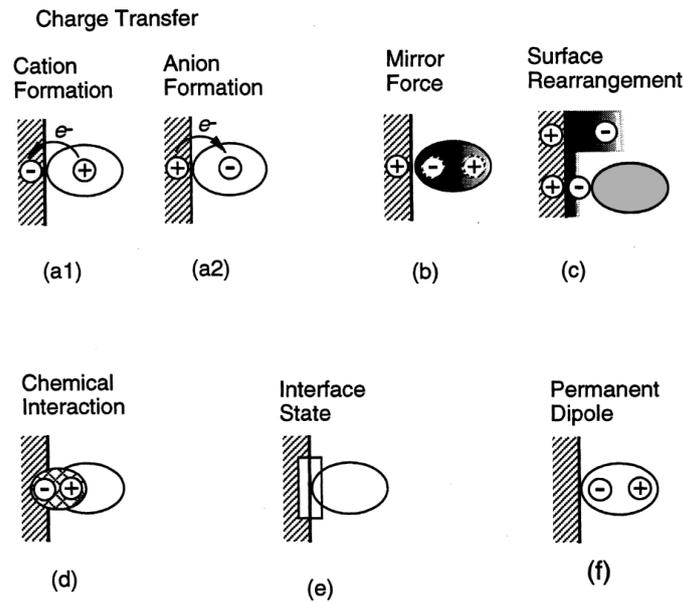


Abbildung 2.6: Möglichkeiten zur Ausbildung eines Grenzflächendipols. a1 und a2: Ladungstransfer über die Grenzfläche, b: Ansammlung von Elektronen im Adsorbat führt durch Bildladung zu positiver Aufladung des zum Vakuum gerichteten Bereichs, c: Umordnung der Elektronenwolke an der Metalloberfläche führt zu einer Verringerung der Ausbreitung dieser Elektronenwolke in das Vakuum, d: starke chemische Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und dem Adsorbat führt zu einer Neuordnung der Elektronenwolke und der Molekül- und Oberflächengeometrie, e: Grenzflächenzustände können als Ladungsträgerpuffer dienen, f: Orientierung von polaren Molekülen oder funktionellen Gruppen (aus [39])

dungsträgerdiffusion vom Metall in den Halbleiter statt. Durch die Ladungsträgeranreicherung im Halbleiter entsteht keine Barriere. Demzufolge ist ein Ladungsträgerfluss in beide Richtungen möglich. Über eine hohe Dotierung an der Grenzfläche kann ein nicht ohmscher Kontakt in einen ohmschen Kontakt umgewandelt werden. Durch die hohe Ladungsträgerkonzentration wird eine schmale Potentialbarriere erzeugt, die von Elektronen durchtunnelt werden kann. Für kleine Spannungen erhält man bei einem ohmschen Kontakt eine lineare Strom-Spannungskurve. Dies ist jedoch nicht zu verwechseln mit einem ohmschen Widerstand [36, 43, 44].

Ein Schottky-Kontakt wird erhalten, wenn die Austrittsarbeit des Halbleiters kleiner ist als die des Metalls $\Phi_s < \Phi_m$. Abbildung 2.7a zeigt ein Metall und einen n-Halbleiter ohne Kontakt zueinander. Dabei sind die Fermienergien noch nicht ausgeglichen. Erst mit dem Kontakt von Metall und Halbleiter stellt sich bei genügend freien Ladungsträgern durch Ausgleich dieser ein thermodynamisches Gleichgewicht ein, so dass die Fermienergien angeglichen werden. Die Situation nach dem Angleich ist in Abbildung 2.7b dargestellt. Im Falle, dass die Austrittsarbeit des n-Halbleiters kleiner ist als die des Metalls $\Phi_s < \Phi_m$ werden Majoritätsladungsträger vom n-Halbleiter in das Metall übertragen. Es bleiben die Minoritätsladungsträger in Form von Atomrümpfen zurück und es kommt

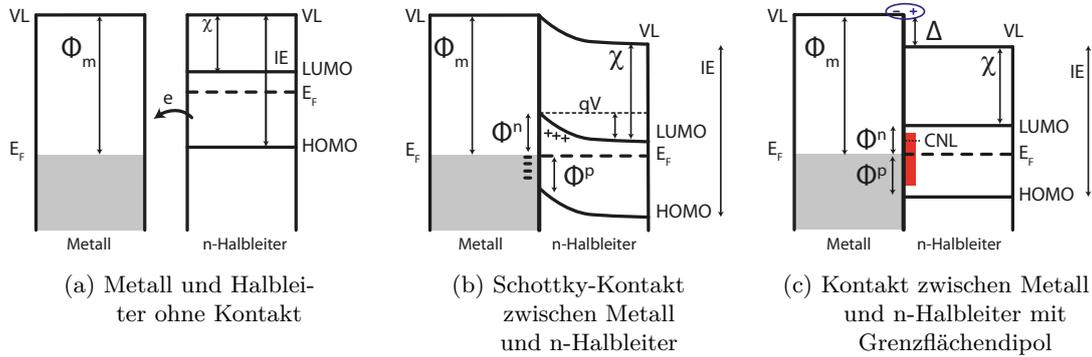


Abbildung 2.7: VL ist das Vakuumniveau auerhalb der Oberflaeche der Materialien, E_F bezeichnet die Fermienergie, Φ_m die Austrittsarbeit des Metalls, χ die Elektronenaffinitaet des Halbleiters, IE die Ionisierungsenergie des Halbleiters, Φ^n die Barriere bei einem Uebergang von einem Elektron in den Halbleiter, eV die Barriere fuer ein Elektron beim Uebergang vom Halbleiter in das Metall, rot gekennzeichnet sind moegliche Grenzflaechenzustaende, CNL entspricht dem Charge-neutrality Level

zur Ausbildung einer Raumladungszone und damit zu einer Bandverbiegung. Im Falle der organischen Halbleiter besteht die Bandverbiegung aus einer diskreten Veraenderung der einzelnen lokalisierten Energieniveaus. Nur in bestimmten organischen Kristallen, wie z.B. reinem Anthracen kommt es zur Ausbildung von Baendern [10]. Die vorher hoeher liegenden Energieniveaus wurden um die Differenz der Austrittsarbeiten erniedrigt, wodurch es zur Ausbildung der Schottky-Barriere mit dem Kontaktpotential Φ_d kommt, welches sich aus der Differenz der beiden Austrittsarbeiten $\Phi_d = \Phi_m - \Phi_s$ bestimmt. Dieses muss von einem Elektron beim Uebergang vom Halbleiter in das Metall ueberwunden werden. Fuer den Uebergang von einem Elektron vom Metall zum n-Halbleiter ergibt sich $qV = q\Phi_m - \chi$ entsprechend der Hoehe der Barriere. χ ist die Elektronenaffinitaet des Halbleiters.

Je nach Polaritaet der angelegten Spannung zeigt der Kontakt wegen seiner Asymmetrie ein unterschiedliches Verhalten. Fuer negatives Potential am Halbleiter (Durchlassrichtung) werden die Energieniveaus der Elektronen angehoben, wodurch diese die verkleinerte Barriere leichter ueberwinden koennen. Dabei steigt der Strom exponentiell mit der angelegten Spannung V . Bei umgekehrter Polaritaet (Sperrichtung) flieuet nur ein kleiner Strom aufgrund des Tunneleffekts durch die Barriere oder aufgrund thermischer Anregung, unabhaeufig von der angelegten Spannung [36, 43, 44]. Der Strom ueber einen solchen Kontakt kann durch eine Diodengleichung beschrieben werden, die fuer positive Potentiale $V > 0$ in Durchlassrichtung, fuer negative Potentiale $V < 0$ in Sperrichtung geschaltet ist:

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right] \quad (2.5)$$

Zusaetzlich zum idealen Modell des Schottky-Kontaktes sind noch verschiedene Effekte an Grenzflaechen zu beachten, die zur Ausbildung eines Grenzflaechendipols fuehren (siehe Abbildung 2.6)[39, 45]. Ein Grenzflaechendipol fuehrt zu einer abrupten Aenderung des Vakuumniveaus am Uebergang von Metall zum Halbleiter [39, 45]. Im Bardeen-Grenzfall

ist die Ausbildung des Grenzflächendipols so stark, dass es zu keiner Bandverbiegung analog des Schottky-Grenzfalles kommt [46]. Eine Möglichkeit (Abbildung 2.6, Fall e) für diesen Grenzfall ist das Vorhandensein von Oberflächenzuständen, welche die Position der Fermienergie bestimmen, und diese damit festhalten. Dieses, als „Fermilevelpinning“ bezeichnete Verhalten, wird in Abbildung 2.7c schematisch dargestellt.

Im Realfall findet man meist Mischfälle aus dem Schottky- und Bardeen-Grenzfall. Dabei kann die Einstellung eines Kontaktes von einem Metall und einem organischen Halbleiter über den sogenannten Slope-Parameter S beschrieben werden:

$$S = \frac{d\Phi^n}{d\Phi_m} \quad (2.6)$$

Dieser gibt an, inwieweit sich die Schottky-Barriere mit der Änderung der Austrittsarbeit des Metalls ändert [39]. Für $S = 0$ erhält man den Bardeen-Grenzfall, für $S = 1$ den Schottky-Grenzfall. Der Slope-Parameter kann für einen Halbleiter durch Messungen der Kontakteinstellung dieses Halbleiters mit Metallen verschiedener Austrittsarbeiten bestimmt werden.

Ein Beispiel für den Bardeen-Grenzfall ist der Kontakt von PEDOT:PSS zu Indium-Zinn-Oxid (ITO). Die Austrittsarbeit von PEDOT:PSS stellt sich unabhängig von der Austrittsarbeit des darunter liegenden ITO-Substrates ein, da die Ladungsträgerdichte im PEDOT:PSS hoch genug ist, so dass sich das PEDOT:PSS immer durch Ladungstransfer der Fermienergie des Substrates anpasst [47]. Dadurch kommt es zu einem Sprung im Vakuumniveau. Eine solche Zwischenschicht zwischen ITO und p-Leiter führt zu zwei Effekten. Zum einen wird die Lochinjektionsbarriere durch die höhere Austrittsarbeit des PEDOT:PSS zum ITO erniedrigt, zum anderen wird diese unabhängig von der Austrittsarbeit des ITO und hängt nur von PEDOT:PSS ab. Weiterhin kann durch die Zwischenschicht die Oberflächenrauigkeit des ITO ausgeglichen und so der Shunt-Widerstand verringert werden [48].

Zur Beschreibung und Vorhersage der Kontakteinstellung zwischen organischen Halbleitern und Metallen wurden das Integer Charge Transfer-Modell (ICT) und das Induced Density of States-Modell (IDIS) entwickelt [41, 49–51].

Das ICT-Modell gilt für eine vernachlässigbare Hybridisierung der molekularen π -Orbitale und der Substratwellenfunktion und kann unter dieser Voraussetzung für organische Moleküle auf Metallen und Oxiden, die auch mit einer dünnen Kohlenwasserstoffschicht kontaminiert sein können, eingesetzt werden. Dabei führt der oben genannte „push-back“-Effekt in Folge adsorbierter Kohlenwasserstoffe zu einer Entkopplung der Substratwellenfunktion und der π -Orbitale, so dass eine Hybridisierung verhindert wird und kein teilweiser Ladungstransfer stattfindet (z.B. Abbildung 2.6, Fall a). Ein Elektronentransfer kann jedoch durch den Tunneleffekt stattfinden so lange die Kontaminations- oder Passivierungsschicht dünn genug ist. Das Tunneln impliziert, dass nur eine ganzzahlige Anzahl an Ladung in klar definierte Zustände transferiert werden kann, wodurch das Modell seinen Namen erhält. Im Modell wird die Energie eines positiven ganzzahligen Ladungstransferzustandes $E_{\text{ICT}+}$ als die Energie definiert, die benötigt wird um ein Elektron vom Polymer oder organischen Molekül zu entfernen und damit einen vollständig

relaxierten Zustand zu erzeugen. Dabei sind elektronische und geometrische Relaxierung, sowie die Abschirmung vom Substrat enthalten. Die Energie eines negativen ganzzahligen Ladungstransferzustandes E_{ICT^-} wird als der Energiegewinn definiert, wenn ein Elektron zum Polymer oder Molekül hinzugefügt wird, um einen vollständig relaxierten Zustand zu erreichen. Durch die in organischen Molekülen verursachte geometrische Beeinflussung in Folge einer zusätzlichen Ladung, werden zusätzliche polaronische Zustände in der Lücke zwischen HOMO und LUMO generiert, welche die Angleichung der Energieniveaus bestimmen. Die Energien E_{ICT^+} und E_{ICT^-} können aus einer Darstellung der Austrittsarbeit $\Phi_{\text{ORG/SUB}}$, also der Austrittsarbeit des organischen Moleküls auf dem jeweiligen Substrat, gegenüber der Austrittsarbeit des Substrates Φ_{SUB} bestimmt werden [41]. Die Kontakteinstellung findet über folgende Fallunterscheidung statt:

$\Phi_{\text{SUB}} > E_{\text{ICT}^+}$: Das Fermilevel wird an der Position des positiven ganzzahligen Ladungstransferzustandes gepinnt. Die Austrittsarbeit $\Phi_{\text{ORG/SUB}}$ ist dabei unabhängig von der Austrittsarbeit des Metalls Φ_{SUB} .

$E_{\text{ICT}^-} < \Phi_{\text{SUB}} < E_{\text{ICT}^+}$: In diesem Bereich kommt es zur Angleichung der Vakuumniveaus, d.h. zur Gültigkeit des Schottky-Mott-Modells mit einem Slope-Parameter von $S = 1$. Die Austrittsarbeit $\Phi_{\text{ORG/SUB}}$ hängt dabei von der Austrittsarbeit des Metalls oder Substrates Φ_{SUB} ab.

$\Phi_{\text{SUB}} < E_{\text{ICT}^-}$: Das Fermilevel wird an der Position des negativen ganzzahligen Ladungstransferzustandes gepinnt. Die Austrittsarbeit $\Phi_{\text{ORG/SUB}}$ ist dabei unabhängig von der Austrittsarbeit des Metalls Φ_{SUB} .

Das IDIS-Modell gilt für leichte bis moderate chemische Wechselwirkungen zwischen den organischen Molekülen und dem Substrat und kann daher etwas stärkere Interaktionen beschreiben als das ICT-Modell. Im IDIS-Modell findet ein Ladungstransfer über die Grenzfläche zwischen dem organischen Molekül und dem Metall so statt, dass sich das Fermi-niveau des Metalls mit dem so genannten „Charge-neutrality Level“ (CNL) des Moleküls angleicht. Entspricht das Charge-neutrality Level der Fermienergie E_F , dann liegt eine neutrale Oberfläche bzw. Grenzfläche vor. Die Stärke der Angleichung wird über einen Slope-Parameter S^* beschrieben, der im Gegensatz zum oben eingeführten Slope-Parameter S über die Austrittsarbeiten des Metalls und der organischen Moleküle im Kontakt mit dem Metall definiert ist. Die Grundidee des Modells ist die Wechselwirkung der molekularen Zustände mit den Zuständen im Metall, durch die es zu einer Verschiebung und Verbreiterung der molekularen Zustände kommt. Damit kommt es insbesondere zu einer Hybridisierung des HOMO und LUMO. Die Summe der individuellen molekularen Zustände transformiert die ursprünglich diskrete Verteilung in eine kontinuierliche Zustandsdichte mit nicht vernachlässigbaren Zuständen in der früheren Energielücke zwischen HOMO und LUMO. Durch das Auffüllen dieser induzierten Zustandsdichte durch die Ladung des isolierten und neutralen Moleküls oder Polymers erhält man die Position des Charge-neutrality Levels. Die relative Position des Charge-neutrality Levels und der Austrittsarbeit des Substrates Φ_{SUB} bestimmt den Umfang und die Richtung eines Ladungstransfers. Dabei wird die initiale Differenz des Charge-neutrality Levels und der Austrittsarbeit des Substrates (CNL - Φ_{SUB}) durch den Slope-Parameter S^* reduziert, so dass die resultierende Austrittsarbeit der Organik/Metall-Grenzfläche $\Phi_{\text{ORG/SUB}}$, sowie

der Grenzflächendipol Δ über folgende Gleichungen bestimmt sind

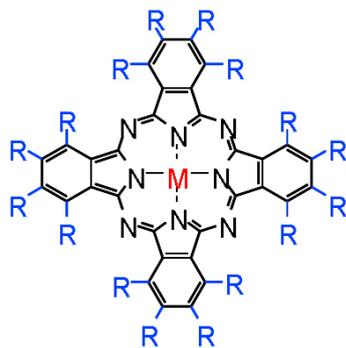
$$\Phi_{\text{ORG/SUB}} - \text{CNL} = S^*(\Phi_{\text{SUB}} - \text{CNL}) \quad (2.7)$$

$$\Delta = (1 - S^*)(\Phi_{\text{SUB}} - \text{CNL}) \quad (2.8)$$

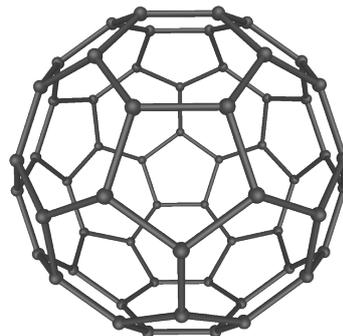
$$S^* = \frac{d\Phi_{\text{ORG/SUB}}}{d\Phi_{\text{SUB}}} = \frac{1}{1 + 4\pi q^2 \text{DOS}(E_F) \frac{d'}{A'}} \quad (2.9)$$

Dabei ist $\text{DOS}(E_F)$ die (kontinuierliche) Zustandsdichte der Grenzflächenmoleküle am Fermi-niveau E_F , d' der Abstand zwischen den Molekülen und dem Metallsubstrat und A' die Grenzfläche zwischen Molekül und dem Substrat. Nach Gleichung (2.7) führt eine Differenz der Austrittsarbeit des Substrates Φ_{SUB} und des Charge-neutrality Levels (CNL) abhängig vom Slope-Parameter S^* zur Ausbildung eines Grenzflächendipols Δ [41].

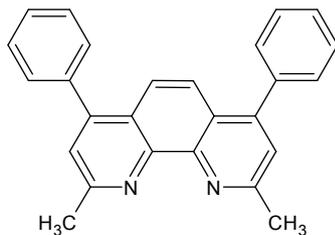
2.1.5 Verwendete Materialien



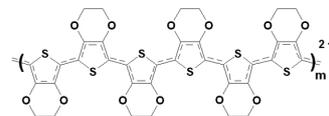
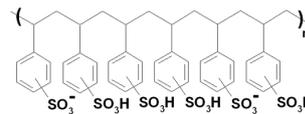
(a) Phthalocyanin



(b) Fulleren-C₆₀



(c) Bathocuproin



(d) PEDOT:PSS [47]

Abbildung 2.8: Strukturformeln der verwendeten Moleküle

2.1.5.1 PcCu

Phthalocyanine sind wegen ihrer elektrischen und fotoelektrischen Eigenschaften trotz niedriger Ladungsträgerbeweglichkeit von großem Interesse. Phthalocyanine können durch

den Einsatz verschiedener Zentralatome, sowie einer Substitution der äußeren C-H-Gruppe leicht in ihren Eigenschaften modifiziert werden. Die Moleküle sind in den meisten Fällen planar und bilden Einkristalle oder dünne (poly)kristalline Filme [52–54].

Sehr häufig werden Phthalocyanine als Farbstoffe und Pigmente eingesetzt [55, 56]. Wegen ihrer halbleitenden Eigenschaften [57] werden sie auch in organischen Leuchtdioden [58] und organischen Solarzellen eingesetzt [59, 60].

Die metallfreien Phthalocyanine wurden zuerst durch Braun im Jahr 1907 entdeckt [61]. 1928 synthetisierte de Diesbach zum ersten Mal Kupferphthalocyanine [57, 62]. Die Struktur der Phthalocyanine wurde 1933 durch Linstead ermittelt [63] und durch Robertson 1937 bestätigt [64–66].

Das Phthalocyanin ist ein planares Molekül, bestehend aus vier Isoindoleinheiten, welche in 1,3-Stellung über Aza-Brücken miteinander verbunden sind. In der systematischen Nomenklatur heißen Phthalocyanine Tetrabenzotetraazaporphyrine und gehören zu den N_4 -Chelaten. Als Abkürzung wird meistens Pc verwendet [67–69].

Es erhält seine interessanten optischen Eigenschaften mit hohem Extinktionskoeffizienten durch das delokalisierte dianionische 18 π -Elektronensystem, welches sich über die inneren 16 Atome aufbaut [67, 69].

PcCu hat in der α -Form die Gitterkonstanten $a = 25,9 \text{ \AA}$, $b = 3,8 \text{ \AA}$ und $c = 24,7 \text{ \AA}$. Die dazugehörigen Winkel der Einheitszelle betragen $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 95,6^\circ$ [54]. Die darüber berechnete Dichte beträgt $\rho_{\text{PcCu}} = 1,58 \text{ g/cm}^3$.

Die Energieniveaus von PcCu liegen bei 5,2 eV (HOMO) und 3,2 eV (LUMO) [70]. Die Lochbeweglichkeit wurde für PcCu-Filme im Vakuum durch die Messung von raumladungsbegrenzten Strömen zu $7,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt [71]. Aus Feldeffektmessungen ergibt sich eine Lochbeweglichkeit von ca. $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [72]. Die Permittivität liegt bei $\epsilon_r = 3,5$ bis 4 [73, 74].

2.1.5.2 C_{60}

Das Buckminsterfulleren (IUPAC: $(C_{60-I_h})[5,6]$ Fulleren) wurde 1985 von Kroto zum ersten Mal entdeckt [75]. Seine Struktur kann als Ikosaederstumpf, bestehend aus 20 Sechsecken und 12 Fünfecken beschrieben werden. Diese sieht aus wie ein Fußball und wurde nach Buckminster Fuller wegen seiner geodätischen Strukturen in der Architektur als Buckminsterfulleren benannt. Es bildet eine geschlossene Molekülstruktur von höchster Symmetrie [75]. Durch die Fünf- und Sechsecke sind die Bindungen jedoch unterschiedlich innerhalb des Moleküls [75–77].

Im Kristall bildet C_{60} eine kubisch-flächenzentrierte Struktur mit einer Gitterkonstanten von ca. 1,4 nm [78–80]. Die intermolekularen Kräfte sind die van-der-Waals Kräfte [80].

Die Elektronenaffinität von C_{60} beträgt 4,5 eV, die Ionisierungsenergie ca. 6,2 eV [81]. Seine Dichte wurde zu ca. $1,68 \text{ g/cm}^3$ bestimmt [77]. Dünne Kristallfilme aus C_{60} haben eine Leitfähigkeit im Bereich von $1 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ bis $1 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$ im Vakuum [82, 83]. Durch Messung von raumladungsbegrenzten Strömen im Vakuum wurden Elektronenbe-

weglichkeiten von $5,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt [71]. Aus Feldeffektmessungen ergeben sich Elektronenbeweglichkeiten von $1 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [72]. Die Permittivität liegt bei $\varepsilon_r = 3,5$ bis 4 [73, 74].

Wegen seiner hohen Elektronenaffinität ist C_{60} ein guter Elektronenakzeptor. Aus diesem Grund und auch wegen der hohen Leitfähigkeit wird es gerne und oft in organischen Solarzellen verwendet [79].

2.1.5.3 BCP

Bathocuproin (BCP) oder 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin ist eine oft eingesetzte Zwischenschicht in organischen Solarzellen [42]. Zwischen- oder Pufferschichten werden als optische Spacer, zur Optimierung des Kontaktverhaltens oder als Exzitonblockierschichten eingesetzt, um den Wirkungsgrad der Solarzellen zu steigern [42]. BCP ist wegen seiner großen Bandlücke transparent bis leicht gelblich in seiner Kristallform und kann somit als optischer Spacer dienen [84] (siehe Abschnitt 2.2.1).

BCP wurde als erstes in organischen Leuchtdioden als Elektronentransport- bzw. Lochblockiermaterial eingesetzt. Weiterhin wurden ihm exzitonblockierende Eigenschaften nachgewiesen [85].

Gommans *et al.* haben 2008 gezeigt, dass BCP an erster Stelle als Schutzschicht für das C_{60} unter dem Aluminium-Kontakt dient. Bei direkter Deposition von Aluminium auf C_{60} werden dort während der Metalldeposition Ladungstransferzustände durch den Einbau von Aluminium generiert. Durch Hinzufügen einer Zwischenschicht aus BCP zwischen C_{60} und Aluminium von ausreichender Dicke (ca. 10 nm) wird die Erzeugung dieser Donorzustände in C_{60} verhindert [42, 84]. An zweiter Stelle dient BCP als Material mit großer Bandlücke dazu Exzitonendiffusion von C_{60} zum C_{60} /Aluminium-Kontakt zu verhindern, da die Exzitonen an diesem Kontakt gequenchet werden können [42, 84] (siehe auch Abschnitt 2.2.2). Dies führt zu einer höheren Exzitonenausbeute in der aktiven Schicht.

2.1.5.4 PEDOT:PSS

PEDOT:PSS ist eine leitfähige Polymermischung aus PEDOT (Poly (3,4-Ethylendioxythiophen)) oxidiert mit PSS (Poly(4-Styrensulfonat)) [47]. Seine chemische Struktur ist in Abbildung 2.8d gezeigt. PEDOT:PSS liegt als Dispersion in Wasser vor. Die Polymermischung findet in verschiedenen Bereichen Anwendung wie z.B. als antistatische Beschichtung für z.B. fotografische Filme, als leitfähige Schichten in organischen Feldeffekttransistoren oder als Lochinjektionsschicht in organischen Solarzellen [86].

PEDOT:PSS zeichnet sich durch eine hohe Transmission und hohe thermische Stabilität aus. Es kann in unterschiedlichen Leitfähigkeiten von 10^{-5} S/cm bis 150 S/cm hergestellt werden. Die Leitfähigkeit ist mit der Größe der in der Dispersion vorhandenen Partikel derart verknüpft, dass sich bei kleinerer gemittelter Partikelgröße eine niedrigere Leitfähigkeit und Viskosität einstellt [47]. In dieser Arbeit werden zwei verschiedene PEDOT:PSS Formulierungen benutzt, Clevios PH 1000 und Clevios VP AI 4083. Für Clevios

PH 1000 kann mit der Nutzung von 5 vol-% DMSO eine Leitfähigkeit von 900 S/cm bis 1000 S/cm erreicht werden [87]. Bei Clevios VP AI 4083 liegt die Leitfähigkeit im Bereich von $2 \cdot 10^{-3}$ S/cm bis $2 \cdot 10^{-4}$ S/cm [88].

PEDOT:PSS wird durch oxidative Polymerisation von Ethylendioxythiophen (EDT) in wässriger Dispersion unter Benutzung von PSS als Oxidationsmittel hergestellt. Das PSS hat in der Dispersion neben der Funktion als ladungsausgleichendes Gegenion, ohne dies sich ein monomolekulares Oxidationsprodukt bilden würde, die Funktion, dass die PEDOT Partikel unter Anwesenheit von PSS in Wasser dispersiert bleiben. Trotz der Wasserunlöslichkeit von PEDOT:PSS bildet sich eine stabile tiefblaue Mikrodispersion [47].

2.2 Organische Solarzelle

In diesem Abschnitt wird die Funktionsweise einer organischen Solarzelle, ausgehend von einem klassischen pn-Übergang und einer idealen Solarzellenstruktur, beschrieben. Darauf aufbauend wird die Funktionsweise einer organischen Solarzelle anhand der dabei ablaufenden Prozesse, sowie mögliche Verlustprozesse beschrieben. Der Abschnitt schließt ab mit einem kurzen Überblick über Solarzellen aus den Molekülen P₆₀Cu und C₆₀.

2.2.1 pn-Übergang und optimale Solarzellenstruktur

Der pn-Kontakt ist das klassische Modell einer Solarzelle. Dieser Kontakt wird durch Erzeugung unterschiedlich dotierter Regionen in einem gegebenen Halbleitermaterial (z.B. Si, GaAs) hergestellt, so dass eine Grenzfläche zwischen n- und p-Regionen entsteht. Durch die unterschiedlichen jeweiligen Ladungsträgerkonzentrationen in der n- bzw. p-dotierten Region kommt es zu einem Diffusionsstrom von Elektronen (Löchern) aus der n-dotierten (p-dotierten) Schicht in die p-dotierte (n-dotierte) Schicht. Die Diffusion der Ladungsträger findet so lange statt, bis sich ein Gleichgewicht aus der Diffusion und dem entstehenden elektrischen Feld in Folge der Raumladung aus verbleibenden positiven Donatorrümpfen und negativen Akzeptorrümpfen einstellt. Die resultierende ladungsträgerverarmte Zone stellt eine Barriere für Majoritätsladungsträger und einen Leitungspfad für Minoritätsladungsträger dar. Ein beispielhaftes Banddiagramm eines solchen Übergangs ist in Abbildung 2.9 gezeigt. Durch das vorhandene elektrische Feld oder Diffusionspotential am Übergang migrieren in der Raumladungszone fotogenerierte Elektronen in Richtung des n-dotierten Materials und Löcher in Richtung des p-dotierten Materials. Damit bestimmt das Diffusionspotential die Einsammlung von Minoritätsladungsträgern, die in der p- und n-Schicht fotogeneriert werden, und die Raumladungszone durch Diffusion erreichen. Ladungsträger, die in den p- oder n-dotierten Schichten fotogeneriert werden, können nur dann an den Elektroden eingesammelt werden, wenn sie die Raumladungszone innerhalb ihrer Lebensdauer τ erreichen.

Eine Variation des pn-Übergangs ist der pin-Übergang. Dieser stellt einen pn-Übergang dar, in den ein intrinsischer Halbleiter zwischen n- und p-Bereich eingebracht wird bzw.

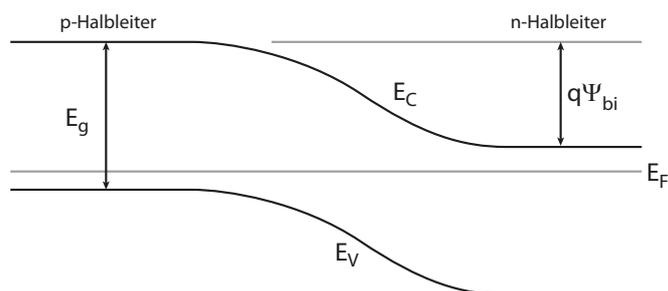


Abbildung 2.9: Darstellung des Banddiagramms eines pn-Übergangs (aus [44]). E_g Energielücke, E_C Leitungsbandkante, E_V Valenzbandkante, Ψ_{bi} Diffusionspotential, E_F Fermienergie

undotiert bleibt. Das Diffusionspotential wird analog zum pn-Übergang aufgebaut, jedoch breitet sich das elektrische Feld über einen größeren Bereich aus. Dabei diffundieren Elektronen (Löcher) aus der n-dotierten (p-dotierten) Schicht in die intrinsische Schicht bis sich ein Gleichgewicht mit dem sich aufbauenden elektrischen Feld zwischen n- und p-Bereich einstellt, welches sich über die intrinsische Schicht erstreckt. Dieser Aufbau ist in Materialien mit einer kurzen Diffusionslänge der Minoritätsträger (z.B. a-Si) vorteilhaft. Ladungsträger, generiert im i-Bereich, migrieren aufgrund des elektrischen Feldes in Richtung der Kontakte und können eine größere Distanz überwinden als im dotierten Material, da der intrinsische Bereich eine niedrigere Defektdichte aufweist als der dotierte Bereich. Nachteilig ist in der pin-Struktur, dass der intrinsische Bereich einen höheren Beitrag zum Serienwiderstand liefert und die Rekombinationswahrscheinlichkeit im i-Bereich unter Durchlassrichtung oder bei hoher Belichtung steigt, da das elektrische Feld im intrinsischen Bereich durch die hohe Raumladungsdichte in Folge der starken Generation aufgehoben wird. Dadurch können die Ladungsträger nicht mehr effizient eingesammelt werden und rekombinieren. Ein weiterer Nachteil der pin-Struktur bei z.B. a-Si-Solarzellen ist die Verringerung des elektrischen Feldes durch geladene Verunreinigungen, die durch nicht abgesättigte Bindungen im Material entstehen.

Beide, pn- und pin-Struktur, können auch als Heterokontakt, d.h. als Kontakt zweier Materialien mit einer unterschiedlichen Bandlücke, hergestellt werden. Ein Heterokontakt kann vorteilhaft für die Ladungsträgerkollektion sein. Durch die Diskontinuität der Leitungs- und Valenzbandkanten aufgrund der unterschiedlichen Bandlücke entstehen unterschiedliche elektrische Felder für Elektronen und Löcher, die den Ladungstransport beeinflussen.

Durch die niedrige Permittivität in organischen Materialien im Bereich von $\epsilon_r \approx 2 - 4$ im Vergleich zu ≈ 15 bei anorganischen Halbleitern werden in organischen Molekülen nicht direkt freie Ladungsträger nach Lichtabsorption generiert, sondern gebundene Elektronen-Loch-Paare oder Exzitonen (vgl. Abschnitt 2.1.2) [89]. Vor allem in amorphen organischen Festkörpern oder Polymeren dominieren die intra-molekularen Kräfte, so dass die Exzitonen stark gebunden sind. Die Exzitonenbindungsenergie liegt im Bereich von 0,25 eV bis 1 eV [90], so dass eine thermische Energie von $k_B T$ nicht ausreicht, um das Elektronen-Loch-Paar zu trennen. Das elektrostatische Feld durch die Differenz

der Austrittsarbeiten der Kontaktmaterialien reicht nicht aus, um diese Exzitonen zu trennen. Die Exzitonen müssen damit zu einem Donor-Akzeptor-Heteroübergang diffundieren, an dem sie dissoziieren können, sonst rekombinieren sie vorher. Dies wird genauer in Abschnitt 2.2.2 diskutiert.

Aufgrund der kurzen Diffusionslängen im Bereich von wenigen 10 nm [19] ist die Ausbeute an Ladungsträgern in einem planaren Übergang schlecht, da die Schichtdicken, die zur optimalen Absorption benötigt werden größer als die Exzitonendiffusionslänge sind. Zur Vermeidung dieser Beschränkung wurden sogenannte Bulk-Heteroübergänge (siehe Abbildung 2.12) entwickelt, die durch Mischung von Donor- und Akzeptormolekülen entstehen und eine hohe Ladungsträgerausbeute bieten, da das Exziton diese Grenzfläche innerhalb seiner Lebensdauer erreichen kann. Die Lebensdauer τ ist über den Diffusionskoeffizienten D mit der Diffusionslänge L über $L = \sqrt{D\tau}$ verknüpft. Organische Solarzellen können analog zu anorganischen Solarzellen als pn- oder pin-Struktur hergestellt werden. Die in einer organischen Solarzelle ablaufenden Prozesse sind in Abschnitt 2.2.2 detailliert dargestellt. [36, 44, 91, 92]

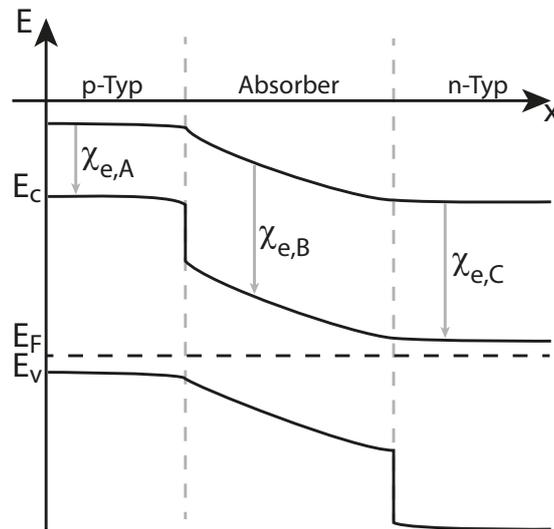


Abbildung 2.10: Darstellung einer Realisierungsmöglichkeit von selektiven Kontakten, \mathcal{E}_C : Leitungsbandkante, \mathcal{E}_V : Valenzbandkante, $\chi_{e,A/B/C}$: Elektronenaffinität der Materialien A, B oder C (nach [93])

Wie im pn-Übergang müssen in organischen Solarzellen generierte Elektronen und Löcher in verschiedene Richtungen abtransportiert werden. Damit dieser gerichtete Transport stattfinden kann, müssen die Kontakte die Eigenschaften einer semipermeablen Membran aufweisen, die den Abtransport bzw. die Kollektion des einen Ladungsträgers zulässt, jedoch für den anderen Ladungsträger eine Barriere darstellt [93, 94]. Eine mögliche Realisation dieses selektiven Verhaltens ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Dabei werden die Löcher (Elektronen) am Übergang vom Absorber in das n-leitende (p-leitende) Material durch eine Barriere im Valenzband (Leitungsband) geblockt. Diese Variationen in den Energien von Leitungs- und Valenzband werden durch Unterschiede in der Elektro-

nenaffinität χ_e und der Bandlücke $E_C - E_V$ verursacht [93, 94]. Die in Abbildung 2.10 gezeigte Variante kann durch den Einsatz der gleichen Moleküle wie in der Mischschicht hergestellt werden, in dem an den Kontakten eine Reinschicht eingesetzt wird. Dazu wird am Anoden-Kontakt eine Reinschicht des Donors, am Kathodenkontakt eine Reinschicht des Akzeptors eingefügt (siehe Abbildung 3.3d und 3.3c). Die in Abbildung 3.3a gezeigte planare Struktur enthält implizit die Selektivität. Eine andere Möglichkeit bieten spezielle Elektronen- und Lochtransportschichten mit großer Bandlücke [60]. Um das Kontaktverhalten dieser Materialien zum eingesetzten Absorber entsprechend der Struktur in Abbildung 2.10 einzustellen, können diese mit speziellen Molekülen dotiert werden, so dass eine Barriere, die am Kontakt entsteht, vermieden werden kann [60]. In Folge der Transparenz dieser Materialien können sie zusätzlich als Spacer-Schicht zur Einstellung der optimalen Interferenz durch Reflexion am Rückkontakt im Bauteil dienen [60].

2.2.2 Funktionsprinzip einer organischen Solarzelle

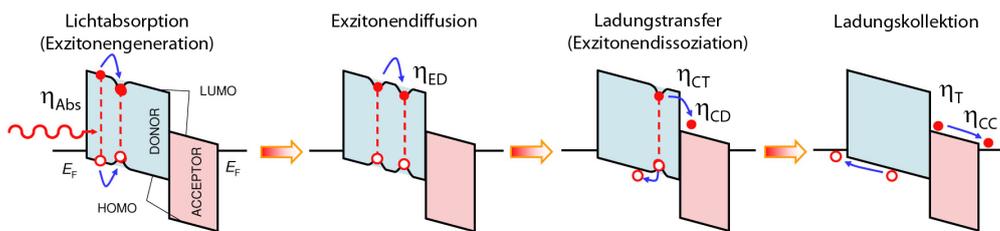


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der grundlegenden Prozesse in einer organischen Solarzelle aus einem Donor-Akzeptor-System (nach [95])

In Abbildung 2.11 sind die grundlegenden ablaufenden Prozesse in einer organischen Solarzelle schematisch dargestellt. Dazu gehören die Lichtabsorption und damit verbundene Exzitonengeneration, die Diffusion der Exzitonen zur Grenzfläche, an der es zur Exzitonendissoziation und zum Ladungstransfer kommt. Nach Migration und Diffusion der Ladungsträger zu den Kontakten werden die Ladungsträger dort eingesammelt. Die Prozesse werden im Folgenden genauer beschrieben.

Absorption / Exzitonengeneration Durch Absorption von Licht kann in den organischen Halbleitern ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO oder ein höher liegendes Energieniveau angeregt und somit ein Exziton generiert werden (vgl. Kapitel 2.1.2). Die Effizienz dieses Prozesses η_{Abs} hängt vom Absorptionsspektrum des Absorbers, in diesem Fall PcCu und C₆₀, sowie auch von möglichen Reflexionen an der Oberfläche des Substrates und der Transmission, Reflexion und/oder Streuung von Pufferschichten und inneren Grenzflächen ab. Durch die Reflexion am Rückkontakt kommt es zur Interferenz, so dass man das Schichtsystem derart optimieren kann, dass das Interferenzmaximum innerhalb der Absorberschicht liegt.

Energietransport (Exzitonendiffusion) Ist die Exzitonenbindungsenergie gering im Bereich von $k_B T$ (im Fall anorganischer Halbleiter), so kann diese durch den Einfluss der thermischen Energie direkt überwunden werden. Dadurch kommt es direkt zur Generation von freien Ladungsträgern und die Schritte der Exzitonendiffusion und -dissoziation werden übersprungen. In organischen Halbleitern liegt die Exzitonenbindungsenergie im Bereich von 0,25 eV bis 1 eV [90], so dass eine thermische Energie von $k_B T$ nicht ausreicht, um das Elektronen-Loch-Paar zu trennen.

Nach der Generation der Exzitonendiffundieren diese innerhalb ihrer Lebensdauer mit einer Effizienz η_{ED} zur Donor-Akzeptor-Grenzfläche. Die Diffusion findet in den organischen Solarzellen in der Regel über den Förster-Mechanismus statt (vgl. Kapitel 2.1.3.1). Typische Diffusionslängen von Exzitonendiffusionen bei organischen Solarzellen liegen im Bereich von 5 nm bis 40 nm. Für PcCu liegt die Diffusionslänge bei 10 nm, für C₆₀ bei 40 nm [19]. Der Konkurrenzprozess zur Exzitonendiffusion ist die geminale Rekombination. Diese wird in Kapitel 2.2.3 beschrieben.

Die ersten organischen Solarzellen wurden in einem planaren Schichtsystem (PHJ) aufgebaut (vgl. Abbildung 2.12a und b), so dass die Exzitonendiffusion bis zur nächsten Grenzfläche einen Weg größer als ihre Diffusionslänge (z.B. 20 nm nach Absorption in PcCu in einer Solarzelle mit PcCu und C₆₀ [96]) überwinden mussten. Die geminale Rekombination ist demzufolge ausgeprägt, so dass das Exziton die Grenzfläche innerhalb seiner Lebensdauer nur schwer erreichen kann.

Durch die Entwicklung des Bulk-Heteroübergangs (eng: bulk heterojunction, BHJ) konnte der Weg von der Exzitonengeneration zur Grenzfläche stark verkürzt werden [16, 17]. Bei der BHJ liegt eine Mischung von Donor- und Akzeptorphase (analog zu Fall f in Abbildung 2.12) vor. In dieser Mischung bilden sich statistisch verteilte Perkolationenpfade aus, über die der Ladungstransport stattfinden kann. Das Optimum eines solchen interpenetrierenden Netzwerkes entspricht Abbildung 2.12c. Als Kompromiss zwischen Exzitonendiffusion und Ladungsträgerrekombination liegt die optimale Größe der Donor- und Akzeptorphase im Bereich der jeweiligen Exzitonendiffusionslängen, so dass eine hohe Ausbeute gewährleistet werden kann. Die Phasenseparation kann durch unterschiedliche Aufdampfpräparationsraten sowie Heizen des Substrates während des Aufdampfens beeinflusst werden. Dabei kann z.B. auch ein Konzentrationsgefälle innerhalb der Mischschicht von Donor und Akzeptor verwendet werden (vgl. Abbildung 2.12d). Bulk-Heteroübergänge können weiterhin durch Mischung von Polymeren oder löslichen kleinen Molekülen in einer Lösung durch z.B. Spin-Coating hergestellt werden [17] (vgl. Abschnitt 2.3.2).

Ladungstransfer und Exzitonendiffusion Erreicht ein Exziton nach Generation z.B. in der Donorphase durch Diffusion eine Donor-Akzeptor-Grenzfläche, so findet ein Ladungstransfer mit einer Effizienz von η_{CT} vom Donor auf den Akzeptor statt [98]. Damit der Ladungstransfer stattfinden kann, muss ein Offset der Elektronenaffinitäten von Donor und Akzeptor für einen Elektronentransfer und ein Offset in der Ionisierungsenergie für einen Lochtransfer vorhanden sein [89].

Nach dem Ladungstransfer befinden sich Elektron und Loch auf unterschiedlichen Molekülen, sind jedoch noch über die Coulomb-Wechselwirkung gebunden. Erst nach Überwin-

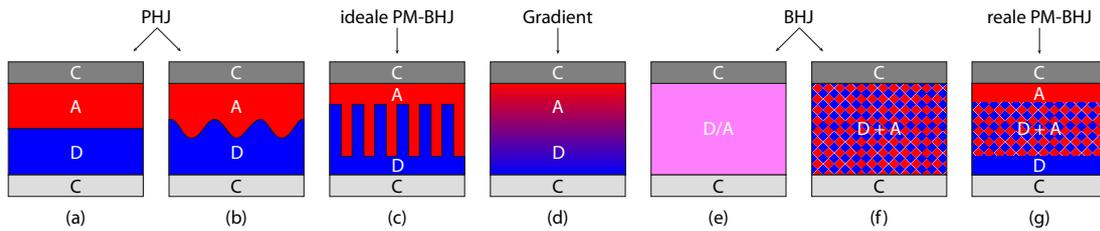


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung verschiedener Grenzfälle einer pn-Heterostruktur: (a) Einfacher Heterokontakt aus zwei Schichten, (b) Heterokontakt aus zwei Schichten mit einer rauhen (vergrößerten) Grenzfläche, (c) verzahnte Struktur zwischen Donor- und Akzeptorphase, (d) verlaufendes Konzentrationsgefälle innerhalb der Mischschicht aus Donor und Akzeptor, (e) Mischschicht in Form einer Molekularen Mischung, (f) phasenseparierte Mischung aus Donor und Akzeptor, (g) Kombination aus Fall a und f (PM-BHJ) C: Kontakt, D: Donor, A: Akzeptor (nach [97])

den dieser und damit erreichter Dissoziation liegen freie Ladungsträger vor. Dieser Dissoziationsmechanismus ist jedoch noch nicht vollständig verstanden und unterliegt starker Diskussion [89, 99]. Nach dem Ladungstransfer an der Grenzfläche können entweder ein gebundener Charge-Transfer-Zustand oder direkt freie Ladungsträger über ein angeregtes Exziton gebildet werden [89]. Die Dissoziation dieses Charge-Transfer-Zustandes wird oft unterstützt durch ein lokales elektrisches Feld [100, 101], welches durch unterschiedliche Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten von Donor und Akzeptor entsteht. Dies kann weiterhin durch Dotierung an der Grenzfläche beeinflusst werden [102]. Der Übergang in freie Ladungsträger entweder direkt oder nach Dissoziation des Charge-Transfer-Zustandes wird hier mit der Effizienz η_{CD} beschrieben. Der Konkurrenzprozess ist die geminale Rekombination. Der Prozess der Bildung freier Ladungsträger an der Grenzfläche wird oft mit dem Braun-Onsager-Modell (vgl. Kapitel 2.2.3) beschrieben.

Eine Exzitonendissoziation kann nicht nur an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche stattfinden, sondern auch an Störstellen durch z.B. Verunreinigungen. Dadurch entsteht ein freier und ein eingefangener Ladungsträger. Dies kann z.B. auch an isolierten Domänen aus Molekülen der Donor- oder Akzeptorphase stattfinden [103].

An einer Grenzfläche zu einem Material mit einer für die Exzitonendissoziation ungünstigen Position der HOMO- und LUMO-Niveaus, kann eine Dissoziation gehemmt werden. Diese exzitonblockierende Funktion erfüllt z.B. BCP (siehe Abschnitt 2.1.5.3) als Material mit sehr großer Bandlücke.

Ladungstransport oder Rekombination Nach erfolgreicher Dissoziation kommt es zum Ladungstransport (vgl. Kapitel 2.1.3.2) zu den Sammelelektroden. Der Konkurrenzprozess ist die Rekombination von Elektron und Loch, entweder als direkte bimolekulare Rekombination oder Rekombination über Fallenzustände (vgl. Kapitel 2.2.3). Die Effizienz des Ladungstransports wird mit η_T angegeben. Bei einem planaren Heteroübergang findet Rekombination im Idealfall nur an einer Grenzfläche oder an Störstellen statt. Da-

durch, dass bei dem Bulk-Heteroübergang die Phasen gemischt auftreten und eine hohe Grenzfläche vorhanden ist, kann hier Rekombination stärker auftreten. Ein Optimum zwischen einer hohen Exzitonendissoziationseffizienz und niedriger Rekombination der freien Ladungsträger ist erstrebenswert.

Ladungskollektion Die Ladungskollektion findet mit einer Effizienz η_{CC} statt. Liegen in der Zellstruktur keine selektiven Kontakte vor, so können Elektronen an der Anode, sowie Löcher an der Kathode eingesammelt werden (siehe auch 2.1.4). Dieser Prozess entspricht der Kontaktrekombination. Befindet sich eine Barriere an den Kontakten, so kommt es zur Ansammlung von Ladungsträgern an der Elektrode und zur Bildung einer Raumladungszone, die zu einem Bereich erhöhter bimolekularer Rekombination führen kann, was dann η_T reduziert [104]. Eine Durchtunnelung einer Barriere am Kontakt durch die Ladungsträger wirkt sich positiv auf die Effizienz η_{CC} aus.

Interne und externe Quanteneffizienz Die externe Quanteneffizienz (EQE) ergibt sich aus den oben beschriebenen Prozessen zu

$$\text{EQE} = \eta_{\text{Abs}} \eta_{\text{ED}} \eta_{\text{CT}} \eta_{\text{CD}} \eta_{\text{T}} \eta_{\text{CC}} \quad (2.10)$$

Die EQE wird auch als Incident Photon to Current Efficiency (IPCE) bezeichnet.

Die interne Quanteneffizienz (IQE) ergibt sich durch

$$\text{IQE} = \text{EQE} / \eta_{\text{Abs}} \quad (2.11)$$

und wird auch als Absorbed Photon to Current Efficiency (APCE) bezeichnet.

2.2.3 Rekombinationsprozesse

In Abbildung 2.13 sind die in Abschnitt 2.2.2 diskutierten Prozesse und verschiedene mögliche Rekombinationsprozesse schematisch dargestellt und sollen hier detaillierter diskutiert werden.

Geminale Rekombination

Nach der Generation eines Exzitons durch Absorption kann dieses entweder nach Diffusion zu einer Grenzfläche dissoziieren oder aber geminal rekombinieren. Ein Elektronen-Loch-Paar wird dann als geminales Paar bezeichnet, wenn es aus der Absorption eines Photons entstanden ist. Bei der geminalen Rekombination geht das Exziton vor der Dissoziation wieder in seinen Grundzustand über. Des Weiteren kann der Charge-Transfer-Zustand oder Ladungstransferzustand, der aus einem Exziton entstanden ist, auch in seinen Grundzustand übergehen.

Die geminale Rekombination wurde 1938 von Onsager untersucht [107] und 1984 von Braun erweitert [108]. Das Onsager-Modell berechnet die Wahrscheinlichkeit, dass ein angeregtes coulombgebundenes Elektronen-Loch-Paar, welches durch Photonenabsorption

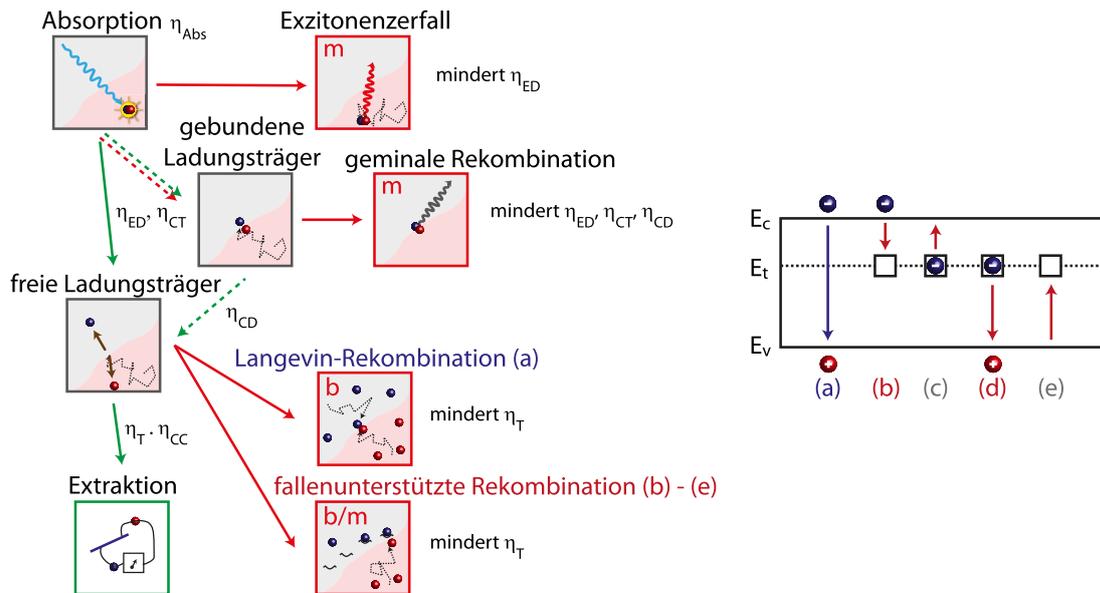


Abbildung 2.13: Links: Darstellung der Prozesse nach Absorption eines Photons. Grüne Pfeile zeigen die effizientesten Pfade, rote Pfeile und Boxen Verlustmechanismen. m kennzeichnet monomolekulare Verlustmechanismen, die unabhängig von der Ladungsträgerkonzentration sind. b kennzeichnet bimolekulare Rekombinationsmechanismen, die von der Ladungsträgerkonzentration abhängen. Die Boxen des gebundenen und freien Paares stehen für das „stabile“ Produkt direkt (1 ps) nach der Reaktion. Der gestrichelte grüne Pfeil zum gebundenen Paar zeigt an, dass in manchen Systemen direkt freie Ladungsträger generiert werden, in anderen, wo dieser Pfad nicht möglich ist, der Umweg über ein gebundenes Paar mit verzögerter Separation gegangen werden muss.

Rechts: Schematische Darstellung von bimolekularer Langevinrekombination (a) und fallenunterstützter Rekombination mit den Fällen (b) Elektroneneinfang, (c) Elektronenemission, (d) Locheinfang, (e) Lochemission; (c) und (e) sind die den jeweiligen Effekt dämpfenden Rückreaktionen (nach [105, 106])

entstanden ist und in einem Elektrolyten unter Brownscher Molekularbewegung thermalisiert, seine Coulombanziehung überwindet und dadurch freie Ladungsträger generiert. Der resultierende Zustand wird als Charge-Transfer-Zustand bezeichnet. Ob der Charge-Transfer-Zustand dissoziiert oder rekombiniert hängt von der Stärke der Coulombanziehung ab. Onsager ging davon aus, dass die Rekombination eines Exzitons stattfindet, wenn der Abstand von Elektron und Loch Null beträgt. Falls der Abstand von Elektron und Loch, die Thermalisierungslänge a größer ist als der sogenannte Coulombeinfangradius

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0k_B T}, \quad (2.12)$$

so wird das Elektron-Loch-Paar als vollständig dissoziiert betrachtet. q ist dabei die Ladung eines Elektrons, ϵ_r die relative Permittivität des umgebenden Mediums, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Falls der Abstand von Elektron und Loch kleiner ist als der Coulombeinfangradius, so findet die Dissoziation mit einer Wahrscheinlichkeit von $P(E)$ statt.

Für niedrige Feldstärken ist die Dissoziationswahrscheinlichkeit gegeben durch

$$P(E) = \exp\left(\frac{-r_c}{a}\right) \left(1 + \frac{qr_c}{2k_B T} E\right) \quad (2.13)$$

Dabei ist a , die ursprüngliche Separation der thermalisierten Ionen (Thermalisierungslänge), r_c der Coulombeinfangradius, q die Elektronenladung, k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und E die elektrische Feldstärke. Nach [89] sind die Werte für a und r_c für organische Halbleiter experimentell schwer zu bestimmen. Über Gleichung (2.12) kann r_c für organische Halbleiter zu $\approx 13,9$ nm abgeschätzt werden ($T = 300$ K, $\epsilon_r = 4$).

Braun erweiterte das Onsager-Modell derart, dass Charge-Transfer-Zustände eine begrenzte Lebensdauer haben, da die Thermalisierungslänge a meist falsch vorhergesagt wurde. Weiterhin kann sich nach Braun aus einem dissoziierten Zustand auch wieder ein Charge-Transfer-Zustand bilden. Die Dissoziationswahrscheinlichkeit nach Braun bestimmt sich zu

$$P(E) = \frac{k_d(E)}{k_f + k_d(E)} = k_d(E)\tau(E) \quad (2.14)$$

Dabei sind k_d die Geschwindigkeitskonstante für die feldinduzierte Dissoziation in freie Ladungsträger und k_f die Ratenkonstante für die geminale Rekombination in den Grundzustand. $\tau(E)$ ist die Lebensdauer des Charge-Transfer-Zustandes. [89]

Nicht-geminale Rekombination

Langevin-Rekombination Bei der bimolekularen Rekombination, auch Langevin Rekombination ((siehe Abbildung 2.13 rechts (a))), rekombiniert ein freies Elektron mit einem freien Loch, die jeweils aus verschiedenen Exzitonen hervorgegangen sind. Der begrenzende Schritt in diesem Rekombinationsmodell ist die Diffusion der Elektronen und Löcher zueinander in ihrem gemeinsamen Coulombfeld und nicht die Rekombination selbst [109]. Dies ist charakteristisch für Materialien, bei denen die freie Weglänge

der Ladungsträger kleiner ist als ein kritischer Abstand $r_C = q^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T$, bei dem die Coulombbindungsenergie der thermischen Energie $k_B T$ entspricht. Da der Ladungstransport in organischen Halbleitern ein Hüpfprozess mit Sprüngen im Bereich von 1 nm bis 2 nm ist und der kritische Abstand ca. 13,9 nm beträgt ($T = 300\text{ K}$ und $\epsilon_r = 4$ für PcCu und C₆₀, siehe Abschnitt 2.1.5.1 und 2.1.5.2), wird dieser Rekombinationstyp in organischen Halbleitern erwartet und auch bestätigt [106, 110]. Der kritische Abstand liegt damit im Bereich der Exzitonendifusionslänge L_{Ex} (vgl. Abschnitt 2.2.2), so dass bei einer Phasenseparation von Donor und Akzeptor, die eine gute Exzitonendissoziation ermöglicht, auch immer verstärkt Langevin-Rekombination auftritt. Für die bimolekulare Rekombinationsrate R_L ergibt sich

$$R_L = B_L(np - n_1p_1) \quad (2.15)$$

Dabei sind n und p die Elektronen- und Lochkonzentrationen, sowie

$$n_1p_1 = N_{nv} \exp[-E_g/k_B T] = n_i^2 \quad (2.16)$$

ihr Produkt unter Gleichgewichtsbedingungen. n_i ist die intrinsische Ladungsträgerkonzentration im Material. Der Vorfaktor B_L ist gegeben durch

$$B_L = \frac{q}{\epsilon_r\epsilon_0}(\mu_e + \mu_h) \quad (2.17)$$

Dabei ist q die Elementarladung, ϵ_r die relative Permittivität, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, sowie μ_n und μ_p die Elektronen- und Lochbeweglichkeiten [106].

Der Langevinmechanismus ist weitgehend anerkannt, jedoch schlagen verschiedene Gruppen Modifikationen der Langevingleichung [111] aufgrund von z.B. bipolaren Beweglichkeiten [112], Fluktuationen in der Potentiallandschaft während des Ladungstransports [111] oder seitlichen Sprüngen beim Ladungstransport [113] vor. Koster *et al.* führen im Falle von BHJ-Zellen für den Vorfaktor B_L das Minimum der Beweglichkeiten als

$$B_L = \frac{q}{\epsilon} \min(\mu_e, \mu_h), (\epsilon = \epsilon_r\epsilon_0) \quad (2.18)$$

ein [114], was in weiteren Studien wieder aufgegriffen wird [115]. Dies wird dadurch begründet, dass sich das Elektron auf dem Akzeptormaterial und das Loch sich auf dem Donormaterial maximal bis zur Grenzfläche bewegen und diese dann durch die Energiebarriere zwischen den Materialien eingegrenzt sind (siehe Abbildung 2.14a). Im Falle von $\mu_e \gg \mu_h$ erreicht das Elektron die Grenzfläche wesentlich schneller als das Loch, so dass die Gesamtzeit zum Erreichen der Grenzfläche von beiden Ladungsträgern vom Loch begrenzt wird. Erst, wenn sich beide Ladungsträger an der Grenzfläche treffen, kommt es zu Rekombination.

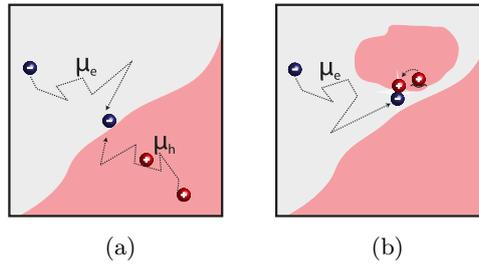


Abbildung 2.14: a) Schematische Darstellung der Langevin-Rekombination nach Koster et al. Die Rekombinationsrate wird dabei vom Ladungsträger mit kleinerer Beweglichkeit bestimmt. Im Fall von $\mu_e \gg \mu_h$ erreicht das Elektron, wie im Schema angedeutet, die Grenzfläche schneller als das Loch, so dass ein Rekombinationsereignis erst bei Erreichen der Grenzfläche durch das Loch stattfindet. (b) Schematische Darstellung der Shockley-Read-Hall-Rekombination an einer isolierten Donor-Domäne. Das Loch ist eingefangen und trägt nicht aktiv zum Rekombinationsprozess bei. Die Rekombinationsrate ist von der Elektronenbeweglichkeit bestimmt.

Shockley-Read-Hall Rekombination Ein weiterer wichtiger Rekombinationsprozess ist die fallenerunterstützte Rekombination. Diese wird auch als indirekte Rekombination bezeichnet. Diese Rekombination ist ein Zweischrittprozess, bei dem ein Ladungsträger in einem Fallenzustand (z.B. einer ionisierten Störstelle) gefangen wird und damit ein Rekombinationszentrum bildet, so dass der Ladungsträger im Fallenzustand mit einem Ladungsträger anderen Vorzeichens aufgrund der Coulombinteraktion rekombiniert. Der Fallenzustand kann durch Abweichungen oder Verunreinigungen in der Kristallstruktur herrühren, die ein Energieniveau in der verbotenen Energielücke erzeugen [106]. Bei organischen Solarzellen können sich Fallenzustände als Grenzflächenzustände an der Donor/Akzeptor-Grenzfläche ausbilden in denen Ladungsträger eingefangen werden können. Weiterhin können diese aus flachen Randzuständen resultieren [116].

Dieser Rekombinationsmechanismus wurde zuerst von Shockley, Read und Hall (SRH) beschrieben [117, 118]. Die vier grundlegenden Prozesse bei diesem Rekombinationsmodell sind der Elektroneneinfang aus dem Leitungsband in einem Fallenzustand, das Wiederfreilassen eines Elektrons im Fallenzustand in das Leitungsband, die Rekombination eines Elektrons im Fallenzustand mit einem Loch im Valenzband und die Anregung eines Elektrons vom Valenzband in den Fallenzustand (siehe Abbildung 2.13 rechts (b) - (e)). Für diese vier Prozesse wurde von Shockley, Read und Hall die resultierende Rekombinationsrate unter der Annahme des thermischen Gleichgewichts der vier Prozesse berechnet. Damit ergibt sich

$$R_{\text{SRH}} = B_{\text{SRH}}(np - n_1p_1) \quad (2.19)$$

mit

$$B_{\text{SRH}} = \frac{C_n C_p N_t}{C_n(n + n_t) + C_p(p + p_t)} \quad (2.20)$$

und

$$p_t = N_V \exp[(E_v - E_t)/kT] \text{ und } n_t = N_C \exp[(E_t - E_c)/kT] \quad (2.21)$$

Dabei ist C_n die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, dass ein Elektron im Leitungsband in einem leeren Fallenzustand eingefangen wird. Entsprechend steht C_p für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Loch von einer mit einem Elektron besetzten Falle eingefangen wird. N_t ist die Dichte der Fallenzustände, E_v die Energie der Valenzbandkante, E_c die Energie der Leitungsbandkante, E_t das Fallenniveau, N_v die effektive Zustandsdichte im Leitungsband, N_v die effektive Zustandsdichte im Valenzband [118].

Für dotierte Halbleiter ergibt sich im Fall von p-dotierten Materialien ($p \gg n$):

$$R_{\text{SRH,p}} \approx C_n N_t (n - n_1) \quad (2.22)$$

und analog für die n-Dotierung ($n \gg p$)

$$R_{\text{SRH,n}} \approx C_p N_t (p - p_1) \quad (2.23)$$

Für organische Halbleiter schlugen Kuik *et al.* [106] die Betrachtung eines Spezialfalls der Shockley-Read-Hall Rekombination vor, da Löcher und Elektronen nicht nur in Fallenzuständen, die durch Verunreinigungen entstehen, eingefangen werden können, sondern auch in einer isolierten Domäne in der Donor- oder Akzeptorphase. Ist beispielsweise ein Elektron in einer Akzeptor-Domäne räumlich gefangen, so wird die Rekombination eines freien Lochs mit diesem gefangenen Elektron durch die Diffusion des Lochs zum Elektron bestimmt. Kuik *et al.* unterscheiden dabei zwei Spezialfälle. Für $C_p \ll C_n$ ist die Einfangwahrscheinlichkeit C_p eines Lochs viel kleiner als die eines Elektrons C_n . Danach ist die Zeit, dass ein Loch ein gefangenes Elektron einfängt (Abbildung 2.13 Fall d), viel größer als die Zeit, dass ein Elektron in einer leeren Falle eingefangen wird (Abbildung 2.13 Fall b). Unter der Annahme, dass $np \gg n_1 p_1$ und $n \approx p$ ergibt sich aus den Gleichungen (2.19) und (2.20)

$$R_{\text{SRH}} = C_p N_t p \quad (2.24)$$

Analog dazu ergibt sich im Fall von $C_p \gg C_n$, also für den Einfang von Löchern

$$R_{\text{SRH}} = C_n N_t n \quad (2.25)$$

Diese beiden Gleichungen ähneln der Gleichung für Langevin-Rekombination (2.15), wenn man B_L durch C_n oder C_p ersetzt. Im ersten Fall ($C_p \ll C_n$) ist der begrenzende Schritt die Rekombination eines eingefangenen Elektrons mit einem frei beweglichen Loch. Dieser Prozess ist ähnlich zur Langevin-Rekombination mit dem Unterschied, dass das eingefangene Elektron sich nicht bewegen kann und damit $\mu_e = 0$ gilt. In diesem Fall wäre der Koeffizient C_p für die Rekombination eines Lochs mit einem eingefangenen Elektron:

$$C_p = \frac{q}{\varepsilon} \mu_p \quad (2.26)$$

In [106] wird damit die Schlussfolgerung gezogen, dass die Rekombinationsrate im Shockley-Read-Hall Mechanismus von der Diffusion des freien Ladungsträgers zum gefangenen Ladungsträger bestimmt wird und die Shockley-Read-Hall Rekombination auch als bimolekularer Mechanismus gesehen werden kann (siehe Abbildung 2.14b).

Kontakt-Rekombination / Oberflächenrekombination Die fallenunterstützte Rekombination kann vor allem auch an Grenz- und Oberflächen stattfinden, da in Materialien an dieser Stelle die meisten Defekte auftreten können. Dazu zählen lokalisierte Oberflächenzustände, Kristalldefekte, extrinsische Verunreinigung, u.a. [91].

Die Fallenzustände konzentrieren sich in diesem Fall auf einen zweidimensionalen Bereich. Aus der Shockley-Read-Hall Gleichung (2.19) und (2.20) kann eine Gleichung für die Oberflächenrekombination oder Kontaktrekombination für die Minoritätsladungsträger abgeleitet werden (hier für Elektronen im p-dotierten Bereich):

$$R_{\text{surf}} = S_n(n_s - n_0) \quad (2.27)$$

S_n ist die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit, n_1 die Gleichgewichtskonzentration der Elektronen und n_s die Elektronenkonzentration am Kontakt bzw. der Oberfläche. Dies gilt analog für Löcher im n-dotierten Bereich.

Bei nicht vorhandenen selektiven Kontakten führt dies zu einem Lochstrom von der Anode zur Kathode, bzw. von einem Elektronenstrom von der Kathode zur Anode.

$$J_{\text{dunkel, Kontakt}} = qS[n(0) - n_0(0)] + qS[p(d) - p_0(d)] \quad (2.28)$$

Der erste Term beschreibt Elektronenrekombination an der Anode (mit der Position $x = 0$), der zweite Term Lochrekombination an der Kathode (mit der Position $x = d$, d ist die Schichtdicke) [91, 116].

Einfluss der Rekombination auf den Idealitätsfaktor Der Idealitätsfaktor n_{id} in einer Dunkelkennlinie (siehe auch Abschnitt 2.4.1.1) beschreibt Veränderungen vom Idealfall der Rekombination in der Raumladungszone. Dadurch können Informationen über den Rekombinationsmechanismus gewonnen werden.

Im Fall der Langevin-Rekombination ergibt sich für den Idealitätsfaktor der Dunkelkennlinien (vgl. Abschnitt 2.4.1) ein Wert von eins [116, 119, 120]. Ist fallenunterstützte Rekombination der dominante Rekombinationsmechanismus, so ergibt sich für den Idealitätsfaktor (vgl. Abschnitt 2.4.1) ein Wert von zwei [116, 119–121]. Für den Idealitätsfaktor der Dunkelkennlinie (vgl. Abschnitt 2.4.1) ergibt sich für dominierende Kontakt- oder Oberflächenrekombination ein Wert von eins, da die Ladungsträgerkonzentration am Kontakt proportional zu $\exp[(qV)/(k_B T)]$ (vgl. Gleichung (2.34)) ist [116].

Experimentelle Bestimmung der Rekombinationsordnung Die Rekombinationsordnung $\lambda + 1$ der nicht-geminalen Rekombination kann nach [122] über

$$R = \frac{dn}{dt} = \frac{n}{\tau} = -k_\lambda n^{\lambda+1} \quad (2.29)$$

bestimmt werden. Daraus erhält man eine nichtlineare Abhängigkeit der Lebensdauer τ von der Ladungsträgerkonzentration n zu $\tau \propto n^{-\lambda}$. λ entspricht demzufolge der Steigung in einer doppeltlogarithmischen Darstellung der Lebensdauer τ über die Ladungsträgerkonzentration n .

Für die Langevin-Rekombination folgt gemäß Gleichung (2.15) mit $p \approx n$ für die Rekombinationsrate $R \approx B_L \cdot n^2$. D.h. für die Langevin-Rekombination wird die Rekombinationsordnung als $\lambda + 1 \approx 2$ erwartet.

Im Fall der Shockley-Read-Hall Rekombination ergibt sich anhand der Gleichungen (2.22) und (2.23) eine Rekombinationsordnung von $\lambda + 1 = 1$. In der Literatur werden jedoch auch Rekombinationsordnungen $\lambda + 1 > 2$ gefunden [123, 124], was durch den Einfluss von Fallenzuständen erklärt wird, ohne dass die gefangenen Ladungsträger aktiv am Rekombinationsprozess teilnehmen [122, 125, 126]. Dies wird zurückgeführt auf das Einfangen von Ladungsträgern in isolierten Domänen von Donor oder Akzeptor.

Eine hohe Rekombinationsordnung lässt sich erklären, wenn der Vorfaktor B_L oder B_{SRH} zusätzlich abhängig von der Ladungsträgerkonzentration n (für $p \approx n$) (vgl. Gleichung (2.19) und (2.20)) ist, wodurch sich eine höhere Ordnung als 2 ergibt. Eine solche Abhängigkeit des Vorfaktors $B_L = B_L(n)$ ergibt sich beispielsweise aus den Gleichungen (2.15) und (2.26) mit $C_p = B_L$ und einer Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit von der Ladungsträgerkonzentration: $\mu = \mu(n)$. Dann ist $R \approx \frac{q}{\varepsilon} \mu_p(n) n^2 \propto n^{(\text{Wert} > 0)} \cdot n^2$.

Weiterhin können in Fallenzustände eingefangene Ladungsträger die experimentell bestimmte Rekombinationsrate reduzieren, wenn diese in ihrem Fallenzustand nicht von einem anderen Ladungsträger zugänglich sind mit dem sie rekombinieren können. Diese gefangenen Ladungsträger stehen erst nach dem zeitlich verzögerten Freilassen wieder zur Rekombination zur Verfügung. Neben einer Reduktion der Rekombinationsrate kann dies weiter zu einem Anstieg der Rekombinationsordnung führen [126].

2.2.4 Solarzellen aus PcCu und C₆₀

Das Materialsystem aus PcCu oder PcZn und C₆₀ ist im Bereich der organischen Solarzellen gut etabliert und wurde in verschiedenen Architekturen eingesetzt [24, 25, 60, 92, 96]. Dabei werden Wirkungsgrade in PM-BHJ-Struktur von bis zu 5% unter Belichtung mit einem simulierten AM 1.5-Spektrum und einer Intensität von 100 mW/cm² bis 400 mW/cm² [24] erreicht. Bei einer Intensität von 100 mW/cm² beträgt der Kurzschlussstrom 15 mA cm⁻², die offene Klemmspannung 0,54 V, sowie der Füllfaktor 60%. Eine schematische Darstellung der Energieniveaus dieses Systems ist in Abbildung 2.15 gezeigt. Andere Forschungsgruppen berichten über Wirkungsgrade von 3% bis 4% [96, 97, 104, 127]. Dabei wurden PHJ-Strukturen [96, 127], BHJ-Strukturen [97, 128, 129], PM-BHJ-Strukturen [24] und Gradienten in der Mischung mit dotierten Kontaktschichten [104] präpariert. Bei Nutzung zweier hintereinander geschalteter PM-BHJ Strukturen als Tandemstruktur werden Wirkungsgrade von bis zu 5,7% erzielt [24].

Zum Erreichen dieser Wirkungsgrade wurden Schichtsysteme aus ITO, PcCu oder PcZn und C₆₀ mit unterschiedlichen Zwischenschichten hergestellt. Oft kam PEDOT:PSS als Oberflächenmodifikation und Lochtransportschicht am Anoden-Kontakt zum Einsatz, in [24] wurde jedoch keine spezielle Lochtransportschicht verwendet. Eine andere Möglichkeit ist die Nutzung von z.B. dotiertem MeO-TPD [104] oder Molybdänoxid [130] als Lochtransportschicht. Als Elektronentransport und Exzitonenblockierschichten dienen Moleküle wie Lithiumfluorid, Bathocuproin und Bathophenanthroline [24, 97, 104].

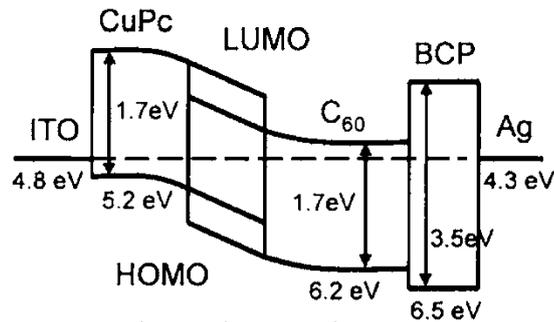


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Energieniveaus in einer PM-BHJ (aus [24])

2.3 Herstellungsverfahren

2.3.1 Fotolithografische Strukturierung

Generell werden mikrotechnische Strukturierungsverfahren dann verwendet, wenn die Bauelemente nicht mehr mit klassischen mechanischen Verfahren hergestellt werden können. In der Regel wird bei allen lithografischen Verfahren ein Relief durch Ätzen unter Verwendung einer Maske erzeugt [131].

Die Übertragung des Urbildes auf die Maskenschicht findet dabei mittels Fotolithografie, UV-Lithografie, Röntgen- oder Elektronenstrahlolithografie statt. Mittels additiver Strukturierung wie dem Lift-Off Prozess oder subtraktiver Strukturierung durch Nass- oder Trockenätzverfahren wird das Urbild auf die Maskenschicht auf dem Substrat übertragen.

Da in dieser Arbeit die Fotolithografie zur groben Strukturierung der Indiumzinnoxidsubstrate verwendet wird, soll dieses Verfahren kurz beschrieben werden.

Bei der Fotolithografie wird das Substrat zuerst mit einem Fotolack beschichtet und in einem zweiten Schritt durch eine Maske mittels UV-Licht belichtet. Im Falle eines Positivlacks depolymerisiert, im Falle eines Negativlacks polymerisiert der belichtete Bereich in Folge der Veränderung der chemischen Eigenschaften. Der depolymerisierte Lack kann durch eine geeignete Entwicklerlösung abgelöst werden. Durch diesen Prozess wird das Urbild auf die Maskenschicht auf dem Substrat übertragen.

Durch nasschemisches, isotropes Ätzen wird der freiliegende, nichtgeschützte Bereich des Substrates entfernt. Grundsätzlich können alle Materialien durch Ätzschritte strukturiert werden. Dabei muss jedoch der entsprechende Ätzprozess mit den passenden Materialien unter Berücksichtigung der Eigenschaften des abzutragenden Materials und der chemischen Beständigkeit des Lacks ausgewählt werden. Beim Ätzprozess wird das Material in Form einzelner Atome oder Moleküle oder Clustern eben dieser von der festen Phase in die flüssige oder auch Gasphase überführt [131].

2.3.2 Präparation von organischen Dünnschichten

Organische Dünnschichten können aus Lösung oder über Sublimation im Vakuum mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) hergestellt werden. Für Polymere wird aufgrund ihrer Löslichkeit meist die Deposition aus Lösung gewählt, kleine Moleküle werden meist über Sublimation abgeschieden. In dieser Arbeit wird z.B. PEDOT:PSS aus Lösung präpariert, wohingegen die kleinen Moleküle P₆Cu, C₆₀ und BCP über PVD aufgedampft werden.

Präparation aus Lösung: Für die Präparation aus Lösung stehen Verfahren wie Spin-Coating, Dip-Coating und Druckverfahren zur Verfügung. Generell wird das Substrat mit einem in Lösung befindlichen Polymer oder kleinem Molekül beschichtet und danach das Lösungsmittel durch Erhitzen verdunstet, so dass der Film polymerisiert oder aushärtet. Beim in dieser Arbeit verwendeten Spin-Coating oder auf deutsch Rotationsbeschichtung wird das Substrat auf einem Drehteller befestigt und mit der Polymer- oder Moleküllösung betropft. Durch die Rotation wird die Lösung weggeschleudert. Dabei bestimmt die Viskosität der Lösung, sowie die Beschleunigung, Enddrehzahl und Dauer die erhaltene Schichtdicke. Zum Erhalt einer festen Schicht wird das Substrat bis zum vollständigen Verdunstung des Lösungsmittels auf eine bestimmte Temperatur erhitzt. Durch Mischung zweier verschiedener Materialien wie z.B. P3HT und PCBM können sogenannte Bulkheterojunctions hergestellt werden [17, 132].

Präparation über Sublimation im Vakuum: Zur Deposition von kleinen Molekülen wird in der Regel die Sublimation im Vakuum als Verfahren gewählt. Selten werden auch Polymere über dieses Verfahren auf das Substrat aufgebracht. Bei diesem Verfahren wird das sich in einem widerstandsbeheizten Tiegel befindende Material bis zu seiner Sublimationstemperatur erhitzt. Durch die hohe mittlere freie Weglänge im Vakuum können sich die sublimierten Moleküle stoßfrei im Vakuum ausbreiten und kondensieren auf dem Substrat. Die Schichtdicke wird mittels einer Quarzkristall-Mikrowaage bestimmt und über die Sauerbrey-Gleichung berechnet [133]. Darüber kann eine genaue Schichtdickenkontrolle während des Wachstums stattfinden. Durch Koverdampfung ist bei diesem Verfahren die Herstellung sogenannter Bulkheterojunctions, also Mischschichten aus zwei verschiedenen Molekülen, möglich [16].

2.3.3 Präparation von Metallschichten

Metallschichten können über physikalische Gasphasenabscheidung im Vakuum abgeschieden werden. Dazu zählen unter anderem das thermische Verdampfen, die Elektronenstrahlverdampfung und die Sputterdeposition. In dieser Arbeit werden die Sputterdeposition, sowie die Elektronenstrahlverdampfung zur Herstellung von Metallschichten verwendet.

Elektronenstrahlverdampfung: Bei der Elektronenstrahlverdampfung wird ein Elektronenstrahl über die Elektronenemission eines Filaments erzeugt, mittels einer Hochspannung von 10-20 kV beschleunigt und über elektrische und magnetische Felder

fokussiert und auf das zu verdampfende Material gelenkt [134]. Die Elektronen führen mit dem zu verdampfenden Material inelastische Stöße aus, wodurch es zum Übertrag von thermischer Energie kommt. Mit diesem Verfahren können neben Metallen auch Keramiken verdampft werden. Durch die direkte Heizung des zu verdampfenden Materials kommt es zu einer verringerten Verunreinigung durch das Tiegelmaterial. Mit Hilfe mehrerer Elektronenstrahlverdampfer oder dem schnellen Hin- und Herschalten des Elektronenstrahls zwischen zwei Tiegeln können auch Legierungen erzeugt werden [134].

Sputterdeposition: Bei der Sputterdeposition werden Atome und Atomcluster aus einem Festkörper, dem sogenannten Target, durch Beschuss mit hochenergetischen Ionen ausgelöst. Die ausgelösten Atome gehen damit in die Gasphase über. Bei der Sputterdeposition gibt es verschiedene Varianten wie z.B. das DC-Sputtern, RF-Sputtern, Magnetronsputtern und das reaktive Sputtern. Beim DC-Sputtern wird zwischen Substrat und Target eine Hochspannung angelegt. Die durch Stoßionisation erzeugten Ionen des Inertgases (z.B. Argon) bilden ein Plasma und werden zum negativ geladenen Target beschleunigt, wodurch dort durch einen Impulsübertrag Atome ausgelöst werden. Diese bewegen sich dann in alle vom Target ausgehenden Richtungen, sowie auch in Richtung des Substrates, wo sie kondensieren. Beim Hochfrequenzsputtern (RF-Sputtern) werden die Ionen und Elektronen wechselnd in beide Richtungen beschleunigt. Durch Oszillation der Elektronen im Plasma kommt es zur Erhöhung der Stoßzahl mit Argonatomen und demzufolge zu einer höheren Ionisationsrate. Dies ermöglicht eine Drucksenkung bei gleicher Sputterrate und die Herstellung von dünnen Schichten mit besseren Eigenschaften. Durch eine Überlagerung des Wechselfeldes mit einer Offsetspannung werden die Ionen weiterhin auf das Target beschleunigt, wodurch wie beim DC-Sputtern Atome ausgelöst werden. Wird zusätzlich ein reaktives Gas wie z.B. Sauerstoff eingeleitet, so spricht man vom reaktiven Sputtern [134]. In dieser Arbeit werden Kontaktstrukturen mittels RF-Sputtern auf die Indiumzinnoxidschicht aufgebracht.

2.4 Charakterisierungsverfahren

2.4.1 Strom-Spannungs-Charakterisierung

Über die Messung von Strom-Spannungs-Charakteristika werden spezifische Kenngrößen von Solarzellen bestimmt. Dazu zählen die Kurzschlussstromdichte J_{sc} , Klemmspannung V_{oc} , Wirkungsgrad η , Füllfaktor FF, sowie der Punkt maximaler Leistung (MPP) (eng: maximum power point). Zur Bestimmung dieser Parameter wird die Solarzelle unter Standardbedingungen mit einem AM 1.5 Spektrum unter 100 mW/cm^2 („1 Sonne“) vermessen.

In dieser Arbeit werden die Bezeichnungen für „Anode“ und „Kathode“ folgendermaßen verwendet: Wird die Solarzelle im Dunkeln als Diode betrieben, so werden in Vorwärtsrichtung Elektronen an der Kathode und Löcher an der Anode in das Bauteil injiziert. In diesem Fall sind die Definitionen der Begriffe im Einklang mit denen, die für LEDs oder

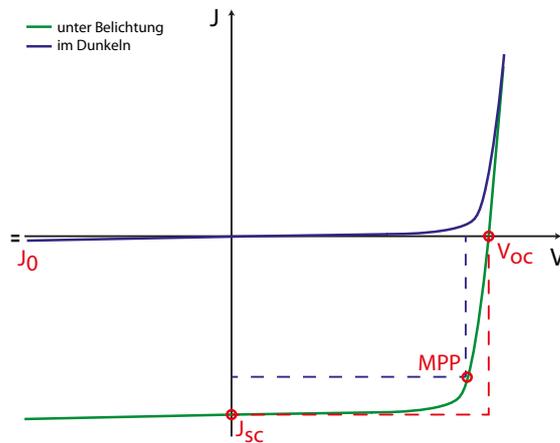


Abbildung 2.16: Exemplarische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle unter Belichtung und im Dunkeln

in der Elektrochemie verwendet werden. Durch das Belichten der Solarzelle wird jedoch ein Strom generiert, der die Funktion der äußeren Kontakte umkehrt, was dazu führt, dass eine unterschiedliche Bezeichnung für den physikalischen Kontakt je nach Situation (belichtet oder dunkel) verwendet werden müsste. In dieser Arbeit wird unabhängig von der Belichtungssituation der Begriff Anode für den transparenten ITO-Kontakt und der Begriff Kathode für den aufgedampften Aluminiumkontakt im Einklang mit dem Betrieb des Bauteils im Dunkeln verwendet. Diese Begriffe werden in der Literatur für organische Solarzellen nach dieser Konvention verwendet.

Eine Strom-Spannungs-Kennlinie unter Standardbedingungen ist in Abbildung 2.16 exemplarisch gezeigt. Für $V < 0$ wird die Zelle in Rückwärtsrichtung betrieben, d.h. der Minuspol liegt an der Anode, der Pluspol an der Kathode an. Dabei werden alle generierten Ladungsträger aus dem Bauteil extrahiert, da diese durch das externe Feld zu den Elektroden migrieren. Für $V = 0$ wird die Zelle im Kurzschluss betrieben. Das interne elektrische Feld wird nur durch die Differenz der Austrittsarbeiten erzeugt. Im Bereich zwischen Kurzschluss und offenen Klemmen erzeugt die Solarzelle elektrische Energie. Für $V = V_{oc}$ wird die Solarzelle bei offenen Klemmen betrieben. Da in diesem Fall keine Ladungsträger extrahiert werden, rekombinieren alle Ladungsträger. Wird die offene Klemmspannung überschritten, so werden Löcher an der Anode, sowie Elektronen an der Kathode injiziert. Diese rekombinieren innerhalb der Zelle und es fließt ein Rekombinationsstrom.

Der Kurzschlussstrom J_{sc} kann über den y-Achsenabschnitt, die offene Klemmspannung V_{oc} über den x-Achsenabschnitt unter Belichtung bestimmt werden. Der Arbeitsbereich einer Solarzelle ist durch den Spannungsbereich von 0 V bis zur Klemmspannung definiert. Hier wird die Leistung $P = J \cdot V$ erbracht. Die maximale Leistung definiert den MPP zu $P_{max} = J_m \cdot V_m$. Der optimale Lastwiderstand ist gegeben durch V_m/J_m . Im alltäglichen Einsatz der Solarzellen muss über Verfahren wie MPP-Tracking sichergestellt werden, dass diese möglichst viel Leistung an den Verbraucher abgeben.

Der Füllfaktor einer Solarzelle ist definiert als

$$\text{FF} = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad (2.30)$$

Dieser ist ein Maß für die Qualität der Solarzelle und beschreibt die „Rechteckigkeit“ der Kennlinie unter Belichtung.

Der Wirkungsgrad ist gegeben durch

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} = \frac{\text{FF} J_{sc} V_{oc}}{P_{\text{in}}} \quad (2.31)$$

P_{\max} gibt die Leistungsdichte unter optimaler Last, P_{in} die einfallende Leistungsdichte der Belichtung an [91, 135].

Der Serienwiderstand R_s kann über

$$R_s = \left. \frac{dV}{dJ} \right|_{J=0} \quad (2.32)$$

der Parallelwiderstand („shunt“) über

$$R_{\text{sh}} = \left. \frac{dV}{dJ} \right|_{V=0} \quad (2.33)$$

aus der Kennlinie abgeschätzt werden. Im Idealfall ist $R_s = 0$, sowie $R_{\text{sh}} = \infty$.

Ursachen für einen hohen Serienwiderstand sind schlechte Leitfähigkeit der Materialien oder hohe Kontaktwiderstände an den Grenzflächen. Ein niedriger Parallelwiderstand resultiert aus dem Verlust von Ladungsträgern an Leckpfaden. Dazu zählen Kurzschlüsse zwischen den Kontaktelektroden durch strukturelle Defekte oder auch Rekombinationszentren aufgrund von Verunreinigungen (siehe auch 2.2.3), welche in realen Zellen nicht vermeidbar sind [135].

2.4.1.1 Beschreibung mit dem Eindiendenmodell

Die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Solarzelle kann unter anderem mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes beschrieben werden. Dazu ist in Abbildung 2.17 ein Ersatzschaltbild des Eindiendenmodells dargestellt. Im Idealfall wird der Dunkelstrom der Solarzelle unter Vernachlässigung von Widerständen durch eine Diode modelliert, der (Foto)Strom durch eine Stromquelle (Abbildung 2.17a). Im Realfall wird ein Serienwiderstand und Parallelwiderstand in das Modell eingebracht (Abbildung 2.17b) [135]. Der Serienwiderstand beinhaltet Parameter wie die endliche Leitfähigkeit des halbleitenden Materials, den Kontaktwiderstand zwischen Halbleiter und Elektroden, sowie den Widerstand in Folge der Anschlüsse und Verbindungen. Aus diesem Grund muss der Serienwiderstand minimiert werden. Der Parallelwiderstand dahingegen muss maximiert werden, da dieser für einen Ladungsträgerverlust durch Leckpfade in Folge von strukturellen Defekten, wie Löcher im Film oder Verunreinigungen, steht [135].

Voraussetzung für dieses Modell ist die Gültigkeit der Shockley-Gleichung für den Dunkelstrom J_{dark} der Solarzelle. Diese wurde für die Rekombination in der Raumladungszone bei anorganischen pn-Solarzellen berechnet, kann aber auch für BHJ-Solarzellen verwendet werden [94, 135]:

$$J_{\text{dark}} = J_0 \exp\left(\frac{qV}{n_{\text{id}}k_B T}\right) \quad (2.34)$$

Dabei ist J_0 der Dunkelsättigungsstrom, k_B der Boltzmann-Faktor, T die Temperatur, n_{id} der sogenannte Idealitätsfaktor.

Der Photostrom J_{photo} kann im Idealfall über die Diodengleichung nach Shockley berechnet werden:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{qV}{n_{\text{id}}k_B T}\right) - J_{\text{photo}} \quad (2.35)$$

Der Idealitätsfaktor beschreibt Veränderungen bzw. Abweichungen vom Idealfall in der Rekombination in der Raumladungszone. D.h. über diesen können Informationen über den Rekombinationsmechanismus gewonnen werden (siehe auch Abschnitt 2.2.3).

Für den Realfall ergibt sich mit den zusätzlichen Widerständen R_s und R_{sh} :

$$J = \frac{1}{1 + R_s/R_{sh}} \left[J_0 \left\{ \exp\left(\frac{V - JR_s A}{n_{\text{id}}k_B T/q}\right) - 1 \right\} - \left(J_{\text{photo}} - \frac{V}{R_{sh} A} \right) \right] \quad (2.36)$$

Der Einfluss von Serien- und Parallelwiderstand auf den Verlauf der Strom-Spannungs-Charakteristik ist in Abbildung 2.18 gezeigt. Beides, eine Erhöhung des Serienwiderstandes, sowie eine Erniedrigung des Parallelwiderstandes, führt zu einer Verringerung des Füllfaktors. Ein hoher Serienwiderstand führt weiter zur Verringerung des Kurzschlussstromes, dagegen führt ein niedriger Parallelwiderstand zu einer verringerten offenen Klemmspannung. Damit haben diese Größen einen direkten Einfluss auf den Wirkungsgrad der Solarzelle.

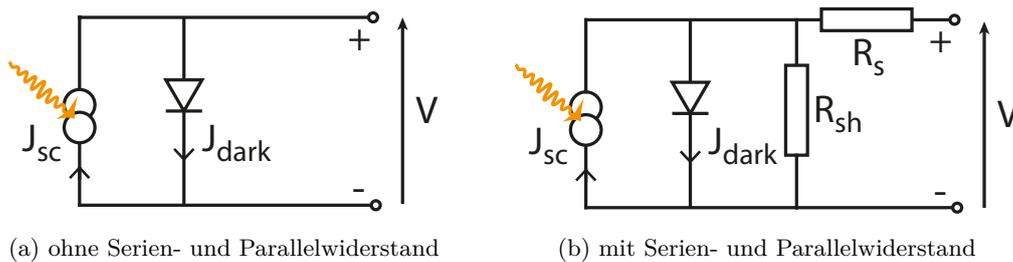


Abbildung 2.17: Darstellung des Ersatzschaltbildes des Eindiodenmodells (aus [91])

2.4.2 Intensitätsmodulierte Fotospannungsspektroskopie

Die IMVS (eng: intensity modulated photovoltage spectroscopy) wurde 1997 von Schlichthörl et al. entwickelt, um Bandkantenverschiebungen, sowie Rekombinationsmechanismen in farbstoffsensibilisierten Solarzellen zu untersuchen [136]. Diese Methode ist für

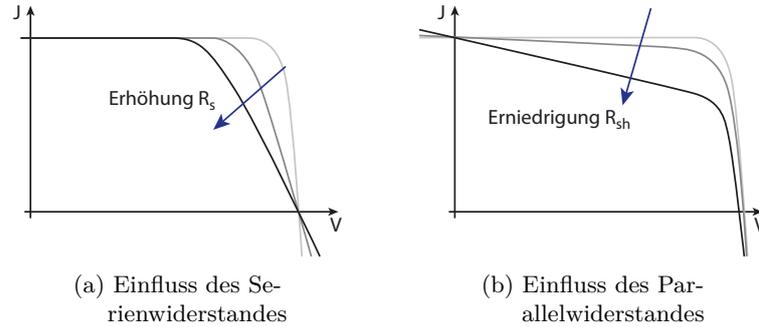


Abbildung 2.18: Einfluss von Serien- und Parallelwiderstand auf den Verlauf der Strom-Spannungs-Charakteristik (aus [91])

farbstoffsensibilisierte Solarzellen (DSSC) gut etabliert [136–138], hat bis heute jedoch wenig Anwendung in der Diskussion von BHJ-Solarzellen gefunden [27]. Für Polymer-Solarzellen wurde die IMVS gemeinsam mit intensitätsmodulierter Fotostromspektroskopie genutzt, um Rekombinationsmechanismen und Veränderungen in Folge eines Alterungsprozesses zu untersuchen [27].

Bei der IMVS wird die Probe mit einem festen Photonenfluss I_0 belichtet, welcher mit einer sinusoidalen Modulation I_M überlagert wird. Dadurch ergibt sich die zeitabhängige Lichtintensität zu

$$I(t) = I_0 + I_M(\omega, t) = I_0 + I_m \cdot \exp(i\omega t), \quad (2.37)$$

wobei I_m die Amplitude, ω die Kreisfrequenz des modulierten Lichtes und t die Zeit darstellt.

Die IMVS wird bei festem Zellstrom, also galvanostatisch, durchgeführt und dabei das Spannungssignal $V(t)$, welches durch die modulierte Belichtung der Zelle verursacht wird, gemessen

$$V(t) = V_0 + V_M(\omega, t) = V_0 + V_m \cdot \exp(i\omega t + \varphi_V), \quad (2.38)$$

wobei V_0 der konstante Anteil der Spannung ist, V_M die aus der Lichtmodulation resultierende Änderung der Photospannung, V_m die Amplitude der Spannungsmodulation, sowie φ_V die entstehende Phasenverschiebung.

Dieses wird der Lichtmodulation gegenübergestellt, woraus sich die Transferfunktion ergibt [139]:

$$F_{\text{IMVS, Zelle}}^*(\omega) = \frac{V_M(\omega, t)}{qI_M(\omega, t)} \quad \text{bei galvanostatischer Kontrolle} \quad (2.39)$$

Dabei ist q die Elementarladung. Für kleine Modulationsamplituden verhält sich die Messung linear, so dass die Gleichung (2.39) der komplexen Transferfunktion in der Frequenzdomäne entspricht [139]. Prinzipiell kann eine IMVS Messung an jeder Stelle der Strom-Spannungs-Kennlinie durchgeführt werden. Schlichthörl et al. haben die Methode jedoch auf den Fall beschränkt, dass kein Strom im externen Schaltkreis fließt, d.h. bei

offenen Klemmen. Als Lichtquelle wird oft eine Leuchtdiode eingesetzt, da diese den nicht modulierten, sowie den modulierten Anteil der Lichtintensität bereitstellen kann [140].

Im Folgenden soll die entwickelte Theorie von Schlichthörl et al. nachvollzogen und anhand einfacher Überlegungen gezeigt werden, dass diese auch für organische Solarzellen eingesetzt werden kann.

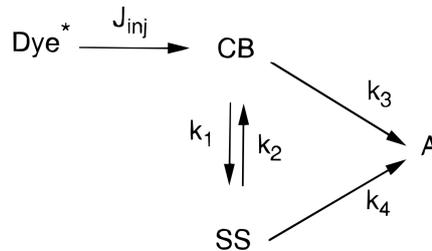


Abbildung 2.19: Schema der Elektronentransferkinetik für DSSC nach Schlichthörl et al. J_{inj} ist der Elektroneninjektionsstrom vom angeregten Farbstoffmolekül in das Halbleiterleitungsband CB. k_1 und k_2 sind Geschwindigkeitskonstanten für Elektroneneinfang über Oberflächenzustände (SS) und die thermische Rückemission in das Leitungsband. k_3 und k_4 sind die Geschwindigkeitskonstanten für einen Elektronentransfer vom Leitungsband oder Oberflächenzuständen auf einen Elektronenakzeptor am Halbleiter/Elektrolytkontakt (aus [136]).

Eine optische Anregung der Farbstoffmoleküle führt zu einem Elektroneninjektionsstrom J_{inj} in das Leitungsband des Halbleiters. Bei offenen Klemmen müssen alle injizierte Ladungsträger am Halbleiter/Elektrolytkontakt rekombinieren. In Abbildung 2.19 ist ein Schema der Elektronentransferkinetik für DSSC gezeigt. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 entsprechen dem Einfangen und Freilassen von Ladungsträgern in Oberflächenzuständen, die Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_4 der Rekombination von Ladungsträgern am Halbleiter/Elektrolytkontakt über das Leitungsband oder Oberflächenzustände. Bei offenen Klemmen und konstanter Lichtintensität entspricht der Rekombinationsstrom J_r dem Injektionsstrom J_{inj} , da an diesem Punkt alle Ladungsträger rekombinieren. Diese Ströme können nicht direkt gemessen werden, jedoch über eine Messung des Kurzschlussstromes J_{sc} bestimmt werden. Bei organischen Solarzellen jedoch, kann der Kurzschlussstrom J_{sc} gegebenenfalls wegen einer vom elektrischen Feld abhängigen Exzitonendissoziation [141] nicht unbedingt als Maß für die Generationsrate bei offenen Klemmen J_{inj} genutzt werden, wird jedoch auch als gültige Annahme und gute Näherung genutzt [142]. Zur genaueren Diskussion sollte die Ladungsträgerkonzentration in den absorbierenden Schichten als Maß für die Generationsrate bestimmt werden. Dies wird in Abschnitt 7.3 durchgeführt und diskutiert.

Für den Injektions- und Rekombinationsstrom ergibt sich:

$$q\phi I_0 = J_{inj} = J_{sc}/IQE = -J_r, \quad (2.40)$$

wobei q die Elementarladung, IQE die interne Quanteneffizienz, I_0 den einfallenden Photonfluss und ϕ das Verhältnis von injizierten Elektronen zu einfallenden Photonen darstellt.

Aus dem Schema in Abbildung 2.19 können mehrere Differentialgleichungen zur Beschreibung des Reaktionsmechanismus abgeleitet werden:

$$\frac{dQ_{cb}}{dt} = q\phi I_0 - Q_{cb}(k_1 + k_3) + Q_{ss}k_2 = 0 \quad (2.41)$$

$$\frac{dQ_{ss}}{dt} = Q_{cb}k_1 - Q_{ss}(k_2 + k_4) = 0 \quad (2.42)$$

Für organische Solarzellen kann die Reaktionskinetik unter Vernachlässigung der Exzitonendiffusion und Exzitonendissoziation analog dargestellt werden. Unter der Annahme, dass die Exzitonendissoziation quasi-instantan stattfindet, werden die einfallenden Photonen I_0 direkt in freie Ladungsträger umgewandelt, so dass sich ein Elektron im LUMO des Akzeptors und ein Loch im HOMO des Donators befindet. Diese Annahme ist gültig, da die Exzitonendauer für PcCu bei $1 \cdot 10^{-8}$ s und für C₆₀ bei $1 \cdot 10^{-6}$ s [19] liegt, sowie die Zeitkonstante für den Ladungstransfer an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche im Bereich von unter 100 fs liegt [143]. Für die Ladungsträgerlebensdauer nach Dissoziation des Exzitons werden in Polymer-Solarzellen Zeiten im Bereich von $1 \cdot 10^{-4}$ s [144], sowie Zeiten im Bereich von $1 \cdot 10^{-5}$ s [26] für Solarzellen aus kleinen Molekülen erwartet. Damit generieren die einfallenden Photonen I_0 den Injektionsstrom J_{inj} . Den Oberflächenzuständen (SS) entsprechen verschiedene Fallenzustände, wie z.B. Einfang in isolierten Molekülverbänden oder Grenzflächenzuständen. Demzufolge können Elektronen und Löcher in Fallenzuständen gefangen werden. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 entspricht dem Einfang, k_2 dem Freilassen der Ladungsträger. Die Geschwindigkeitskonstante k_3 entspricht einer direkten Rekombination von Elektron und Loch an einer Grenzfläche, die Geschwindigkeitskonstante k_4 der Rekombination über einen Fallenzustand. Mit diesen Analogieüberlegungen können die Resultate von Schlichthörl et al. [136] zur Analyse der Rekombinationsmechanismen in organischen Solarzellen übernommen werden.

Als Lösung der obigen Differentialgleichungen für einen festen Photonenfluss I_0 erhält man nach [136]:

$$Q_{cb} = \frac{q\phi I_0(k_2 + k_4)}{k_1k_4 + k_2k_3 + k_3k_4} \quad (2.43)$$

$$Q_{ss} = \frac{q\phi I_0k_1}{k_1k_4 + k_2k_3 + k_3k_4}, \text{ sowie für die Summe aus } Q_{cb} \text{ und } Q_{ss} \quad (2.44)$$

$$Q = Q_{cb} + Q_{ss} = \frac{q\phi I_0(k_1 + k_2 + k_4)}{k_1k_4 + k_2k_3 + k_3k_4} \quad (2.45)$$

Für modulierte Belichtung ist der Strom J_{inj} zusammengesetzt aus den Strömen für das Laden und Entladen des Halbleiters J_{ch} , dem Fotostrom im externen Stromkreis J_{ph} , sowie dem Rekombinationsstrom J_r

$$J_{inj} = J_{ch} + J_{ph} + J_r \quad (2.46)$$

wobei $J_{ph} = 0$ mA/cm² bei offenen Klemmen gilt.

Für eine kleine sinusoidal modulierte Belichtung bei einer festen Hintergrundbelichtung (Gleichung (2.37)) und $I_m \ll I_0$ ändern sich die Geschwindigkeitskonstanten k_1 bis k_4

nicht mit der Modulation. Damit erhält man aus Gleichung (2.41) unter offenen Klemmen folgendes Differentialgleichungssystem:

$$\frac{dQ_{cb}}{dt} = q\varphi I_0 + q\varphi I_M \sin(\omega t) - Q_{cb}(k_1 + k_3) + Q_{ss}k_2 \quad (2.47)$$

$$\frac{dQ_{ss}}{dt} = Q_{cb}k_1 - Q_{ss}(k_2 + k_4) \quad (2.48)$$

mit der Lösung

$$Q_{cb} = \bar{Q}_{cb} + A_1 \sin(\omega t) + B_1 \cos(\omega t) \quad (2.49)$$

$$Q_{ss} = \bar{Q}_{ss} + A_2 \sin(\omega t) + B_2 \cos(\omega t) \quad (2.50)$$

mit der Kreisfrequenz ω und \bar{Q}_{cb} , sowie \bar{Q}_{ss} die Ladungsträgerdichte im Leitungsband bzw. Oberflächenzuständen nach Gleichung (2.43). A_1 , B_1 , A_2 und B_2 sind gegeben durch

$$A_1 = \frac{q\varphi I_m [(k_1 + k_3)\omega^2 + (k_2 + k_4)S]}{\omega^4 + R\omega^2 + S^2} \quad (2.51)$$

$$B_1 = -\frac{q\varphi I_m \omega [\omega^2 + T]}{\omega^4 + R\omega^2 + S^2} \quad (2.52)$$

$$A_2 = \frac{q\varphi I_m k_1 [-\omega^2 + S]}{\omega^4 + R\omega^2 + S^2} \quad (2.53)$$

$$B_2 = -\frac{q\varphi I_m \omega k_1 [k_1 + k_2 + k_3 + k_4]}{\omega^4 + R\omega^2 + S^2} \quad (2.54)$$

mit den Konstanten

$$R = (k_1 + k_3)^2 + (k_2 + k_4)^2 + 2k_1k_2 \quad (2.55)$$

$$S = k_1k_4 + k_2k_3 + k_3k_4 \quad (2.56)$$

$$T = (k_2 + k_4)^2 + k_1k_2 \quad (2.57)$$

Eine Modulation von Q_{cb} und Q_{ss} führt zu einer Modulation der Fotospannung

$$V(Q_{cb}(t)) = -\int_{Q_{cb}(t)}^0 \frac{1}{C_{cb}(Q_{cb})} dQ \quad (2.58)$$

$$V(Q_{ss}(t)) = -\int_{Q_{ss}(t)}^0 \frac{1}{C_H} dQ = \frac{Q_{ss}(t)}{C_H} \quad (2.59)$$

$$V_{oc} = V(Q_{cb}(t)) + V(Q_{ss}(t)) \quad (2.60)$$

mit der Helmholtz-Kapazität C_H und der Leitungsbandkapazität C_{cb} . Nach [136] ist in realen fotoelektrochemischen Zellen die Kapazität der Oberflächenzustände C_{ss} viel kleiner als C_H , woraus folgt, dass $V(Q_{ss}) = V(Q_{cb})C_{ss}/C_H$ viel weniger negativ ist als $V(Q_{cb})$ und damit V_{oc} nur von Q_{cb} bestimmt wird.

Für organische Solarzellen wird angenommen, dass die Modulation der offenen Klemmspannung in Folge der Lichtmodulation durch die Leitungsbandkapazität C_{cb} dominiert

wird und die Kapazität der Oberflächenzustände C_{ss} vernachlässigbar ist, was zu erwarten ist, wenn die Anzahl der fotogenerierten Ladungsträger im Leitungsband größer ist als die Anzahl der Fallenzustände.

Für diesen Fall können der Real- und Imaginärteil der IMVS-Antwort mit Hilfe von Gleichungen (2.49), (2.51), (2.52) und (2.58) folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\operatorname{re}(\Delta V_{oc}) = \frac{q\varphi I_m [(k_1 + k_3)\omega^2 + (k_2 + k_4)S]}{(\omega^4 + R\omega^2 + S^2)C_{cb}(Q_1)} \quad (2.61)$$

$$\operatorname{im}(\Delta V_{oc}) = -\frac{q\varphi I_m \omega [\omega^2 + T]}{(\omega^4 + R\omega^2 + S^2)C_{cb}(Q_1)} \quad (2.62)$$

Durch eine weitergehende mathematische Analyse dieser Gleichungen können diese weiter vereinfacht werden. Für zwei Zeitkonstanten ergeben sich damit die Gleichungen

$$\operatorname{re}(\Delta V_{oc}) = \frac{-M_1^*}{1 + \omega^2\tau_1^2} + \frac{-M_2^*}{1 + \omega^2\tau_2^2} \quad (2.63)$$

$$\operatorname{im}(\Delta V_{oc}) = \frac{M_1^*\omega\tau_1}{1 + \omega^2\tau_1^2} + \frac{M_2^*\omega\tau_2}{1 + \omega^2\tau_2^2}, \quad (2.64)$$

wobei M_1^* und M_2^* aus Konstanten zusammengesetzte Skalierungsfaktoren sind. τ_1 und τ_2 sind die jeweiligen Zeitkonstanten, aus denen die Ladungsträgerlebensdauern bestimmt werden können. Für zwei Zeitkonstanten mit stark unterschiedlichen Werten ($\tau_1 \ll \tau_2$) (Abbildung 2.20), ergeben sich diese näherungsweise zu

$$\tau_1 = \frac{1}{\sqrt{R}} = \frac{1}{\sqrt{(k_1 + k_3)^2 + (k_2 + k_4)^2 + 2k_1k_2}} \quad (2.65)$$

$$\tau_2 = \frac{\sqrt{R}}{S} = \frac{\sqrt{(k_1 + k_3)^2 + (k_2 + k_4)^2 + 2k_1k_2}}{k_1k_4 + k_2k_3 + k_3k_4} \quad (2.66)$$

Dies kann anhand einer Fallunterscheidung für M_1^* und M_2^* weiter unterschieden werden: Für den Fall $M_1^* \gg M_2^*$ (d.h. der Halbkreis mit der höheren Zeitkonstante dominiert) ergibt sich

$$\tau_1 \approx \frac{1}{k_1 + k_3} \quad (2.67)$$

Für den Fall $M_1^* \ll M_2^*$ (d.h. der Halbkreis mit der niedrigeren Zeitkonstanten dominiert) ergibt sich

$$\tau_2 \approx \frac{k_2 + k_4}{(k_1 + k_3)(k_2 + k_4) - k_1k_2} \quad (2.68)$$

sowie weiterhin $k_1 \gg k_3$ und $k_2 \gg k_4$, wonach das Einfangen und Freilassen eines Ladungsträgers viel schneller ist, als die bimolekulare Rekombination oder die Rekombination an einem Fallenzustand. Für den Fall $M_1^* \approx M_2^*$ (d.h. zwei Halbkreis gleicher Größe) ergibt sich:

$$\tau_1 \approx \frac{1 + \kappa}{\kappa(k_2 + k_4)}, \quad \text{mit } \kappa = \frac{M_1^*}{M_2^*} \quad (2.69)$$

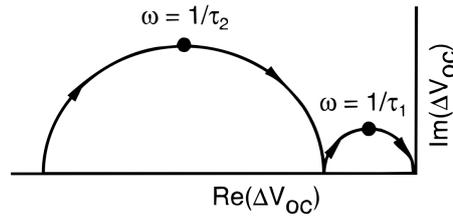


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung der Frequenzantwort in Folge der Lichtmodulation für zwei Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 im Nyquist-Plot. ω ist die Kreisfrequenz (aus [136])

Gibt es dagegen nur eine Zeitkonstante $\tau_1 \approx \tau_2$, so folgt

$$\tau_{1,2} \approx \frac{1}{k_1 + k_3} \quad (2.70)$$

Experimentell findet man oft nur eine Zeitkonstante, wie auch in dieser Arbeit. Dies kann aus einer Überlagerung von ähnlichen Zeitkonstanten oder aber auch durch einen eingeschränkten Messbereich resultieren [136]. Wird nur eine Zeitkonstante bei einem ausreichendem Messbereich gefunden, so gilt der Fall $\tau_1 \approx \tau_2$. Damit wäre die Zeitkonstante durch den Einfang eines Ladungsträgers oder der direkten Rekombination von Elektron und Loch zuzuschreiben (vgl. auch 2.2.3). Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass aufgrund der Einschränkung des Messbereichs in dieser Arbeit eine zweite Zeitkonstante nicht sichtbar wird. Unter der Annahme, dass eine zweite nicht messbare Zeitkonstante existiert, würde der Halbkreis mit der niedrigeren Zeitkonstante dominieren und somit der Fall $\tau_1 \ll \tau_2$ mit $M_1^* \ll M_2^*$ gelten (vgl. Abschnitt 5 und 6). Für diesen Fall ist die Zeitkonstante τ_2 durch die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 bestimmt, d.h. der Einfang und das Freilassen von Ladungsträgern in Fallenzuständen ist schneller als die bimolekulare Rekombination bzw. die Rekombination an Fallenzuständen. Diese Überlagerung kann nicht weiter zerlegt werden.

Da bei der Langevin-Rekombination (vgl. Abschnitt 2.2.3) ein Elektron mit einem Loch rekombiniert, kann die hier beschriebene Lebensdauer τ als Maß für die Rekombinationsrate R_L über $\tau \propto \frac{1}{R_L}$ aufgefasst werden. In [114] wird für BHJ-Solarzellen (siehe auch Abschnitt 2.2.3) der Vorfaktor B_L in der bimolekularen Rekombination zu $B_L = \frac{q}{\epsilon} \min(\mu_e, \mu_h)$ eingeführt, wonach die Rekombinationsrate von dem Ladungsträger mit der niedrigeren Beweglichkeit bestimmt wird (hier Löcher in PcCu, vgl. 2.1.5.1 und 2.1.5.2). Bei der Shockley-Read-Hall Rekombination können ein Elektron oder ein Loch eingefangen und an diesem Fallenzustand Rekombination mit einem Loch oder Elektron stattfinden. Eine Unterscheidung mit der IMVS wäre danach nur möglich, wenn diese Prozesse stark unterschiedliche Zeitkonstanten aufweisen und somit zwei Zeitkonstanten sichtbar sind. Die bestimmte Zeitkonstante lässt sich damit als effektive Ladungsträgerlebensdauer nach Generation eines Exzitons auffassen, wobei sich Elektron- und Lochlebensdauer überlagern, und somit nicht unterschieden werden können. Die Exzitonlebensdauer kann, wie zu Beginn des Abschnitts diskutiert, aufgrund kurzer Zeiten im Bereich von $1 \cdot 10^{-6}$ s bis $1 \cdot 10^{-8}$ s [19] im Vergleich zu den Lebensdauern von Elektronen und Löchern $1 \cdot 10^{-4}$ s bis $1 \cdot 10^{-5}$ s [26, 144]) nach erfolgreicher Exzitonenseparation vernachlässigt werden.

In Abbildung 2.20 ist exemplarisch ein Nyquist-Plot mit zwei Zeitkonstanten gezeigt. Diese können über das Minimum des Halbkreises im Nyquist-Plot oder über einen Fit mit Gleichung (2.64) bestimmt werden. Tritt nur ein Halbkreis auf, der die x-Achse bei niedrigen Frequenzen schneidet, so bestimmt sich der Grenzwert für niedrige Frequenzen zu

$$\operatorname{re}(\Delta V_{\text{oc}}(\min(\omega))) = \sqrt{\frac{1}{2}} I_m \frac{dV_{\text{oc}}}{dI_0}, \quad (2.71)$$

wobei $\sqrt{\frac{1}{2}}$ aus der Umwandlung des Spitze-Spitze Wertes in den Effektivwert aufgrund des Lock-In Verstärkers resultiert [136]. Damit hängt der x-Achsenabschnitt von der Modulationsamplitude I_m und der Änderung der offenen Klemmspannung mit der Hintergrundintensität ab.

2.4.3 Impedanzspektroskopie

Bei der Impedanzspektroskopie wird eine mit der Kreisfrequenz ω modulierte Spannung $V(t) = V_m \sin(\omega t)$ an das zu messende System angelegt und die Reaktion des Systems in Form eines resultierenden Stroms $J(t) = J_m \sin(\omega t + \varphi)$ gemessen. Dadurch kann u.a. die Ladungsträgerdynamik in einem System bestimmt werden. V_m gibt dabei die Amplitude der Spannungsmodulation an, I_m die Amplitude des resultierenden Stroms. φ ist die Phasendifferenz zwischen der angelegten Spannung und dem gemessenen Strom. Ist das zu messende System ein einzelner Widerstand, so tritt keine Phasendifferenz auf.

Die Impedanz ist dabei als komplexer Widerstand $Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = Z' + iZ''$ definiert. Dabei ist $i = \sqrt{-1}$ die imaginäre Einheit, Z' der Realteil und Z'' der Imaginärteil der Impedanz.

Als komplexe Größe kann die Impedanz in einem kartesischen Koordinatensystem als Vektor dargestellt werden (siehe Abbildung 2.21a). Dabei entspricht der Betrag des Vektors dem Betrag der Impedanz $|Z(\omega)|$. Der Vektor bildet mit der x-Achse den Winkel φ , entsprechend der Phasendifferenz. Die Koordinaten ergeben sich zu

$$\operatorname{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos(\varphi) \quad (2.72)$$

$$\operatorname{Im}(Z) = Z'' = |Z| \sin(\varphi) \quad (2.73)$$

mit dem Phasenwinkel $\varphi = \tan^{-1}(\frac{Z''}{Z'})$ und dem Betrag $|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$. Dies kann auch über die Eulerrelation $e^{i\varphi} = \cos(\varphi) + i \sin(\varphi)$ in Polarform als $Z(\omega) = |Z|e^{i\varphi}$ geschrieben werden.

Die Impedanz eines realen Systems wird in der Regel über einen großen Bereich der Kreisfrequenz ω bestimmt. Aus den resultierenden Daten können Informationen über die elektrischen Eigenschaften der Probe erhalten werden. Zur Interpretation der Messdaten wird versucht die experimentell bestimmte Impedanz $Z_e(\omega)$ über die Impedanz $Z_{ec}(\omega)$ eines Ersatzschaltbildes aus idealen Widerständen, Kondensatoren, Induktivitäten oder anderen Schaltelementen anzunähern [145].

Eine organische Solarzelle kann in erster Näherung aus einem Ersatzschaltbild bestehend aus einem Serienwiderstand R_s , Parallelwiderstand R_p und einer Kapazität C_p beschrie-

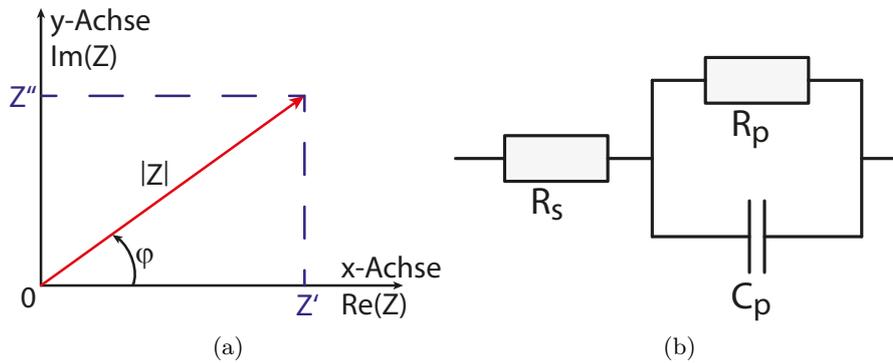


Abbildung 2.21: links: Impedanz Z dargestellt als planarer Vektor mit kartesischen und Polarkoordinaten, rechts: Ersatzschaltbild einer Solarzelle, welches zum Anfitzen der Messdaten verwendet wurde.

ben werden (siehe Abbildung 2.21b) [26]. Der Serienwiderstand R_s entspricht dabei dem Leitungswiderstand und dem Widerstand der Solarzellenkontakte. Der Parallelwiderstand R_p parallel zu der Kapazität kann als Rekombinationswiderstand betrachtet werden, da er den Stromfluss innerhalb des Bauteils modelliert. Die Kapazität stellt die insgesamt akkumulierte Ladung entweder in den Kontakten oder in der photoaktiven Schicht dar [26]. Durch Fitten des Ersatzschaltbildes an die Messdaten können die Parameter R_s , R_p und C_p ermittelt werden.

Die Impedanzspektroskopie wurde in dieser Arbeit dazu verwendet, die in der Solarzelle bei einer bestimmten offenen Klemmspannung V_{oc} gesamte akkumulierte Ladung abzuschätzen. Dazu wurde die Solarzelle mittels einer LED unter den gleichen Bedingungen wie für die IMVS belichtet, so dass sich eine offene Klemmspannung V_{oc} einstellt (siehe auch Abschnitt 2.4.2). An diesem Arbeitspunkt wurde ein Impedanzspektrum bei einer niedrigen Modulationsamplitude von 10 mV aufgenommen und die Kenngrößen mit dem Ersatzschaltbild (Abbildung 2.21b) ermittelt. Aus der erhaltenen Kapazität kann über

$$n_{\text{total}} = \frac{1}{Adq} \int_0^{V_{oc}} C_p(V) dV \quad (2.74)$$

die Ladungsträgerkonzentration n_{total} im stationären Zustand berechnet werden. Dabei ist q die Elementarladung, d die Schichtdicke und A die Zellfläche [146].

Um einen Wert für die Ladungsträgerkonzentration in der aktiven Schicht zu erhalten, muss diese um die geometrische Kapazität der Solarzelle als Plattenkondensator mit allen Schichten als effektivem Dielektrikum $C_{\text{geo}} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d}$ korrigiert werden. Aus der geometrischen Kapazität ergibt sich $n_{\text{geo}} = \frac{C_{\text{geo}} \cdot V}{qAd}$ und damit für die Ladung in der aktiven Schicht:

$$n_{\text{aktive Schicht}} = n_{\text{total}} - n_{\text{geo}} = \frac{1}{qAd} \int_0^{V_{oc}} C_p(V) dV - \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 V}{qd^2} \quad (2.75)$$

Für ε_r wird nach Abschnitt 2.1.5.1 und 2.1.5.2 ein Wert von $\varepsilon_r = 3,5$ verwendet.

2.4.4 Optische Absorptionsspektroskopie

Die optische Absorptionsspektroskopie wird genutzt, um über das Absorptionsverhalten der Moleküle auf die Mischung im Falle von Bulk-Heteroübergängen zurückzuschließen. Dabei wird das sichtbare Licht, ein Bereich der ultravioletten Strahlung, sowie ein Teil des infraroten Lichtes genutzt, da die Moleküle aufgrund ihres delokalisierten π -Elektronensystems in diesem Bereich absorbieren. Damit eine Absorption zu Stande kommt, müssen die Übergangsdipolmomente parallel zur Richtung des elektrischen Feldes des eingestrahlten Lichtes ausgerichtet sein. Dadurch kann man auf die Orientierung der Moleküle zurückschließen.

Eine oft genutzte Methode der Absorptionsspektroskopie ist die Transmissionsmessung, bei der die Probe in den Strahlengang gebracht wird und die Abschwächung des Lichtes in Folge der Absorption im Molekülfilm gemessen wird. Durch Absorption eines Photons wird das Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt. Weiterhin kann eine Änderung des Schwingungszustandes auftreten (vgl. Abschnitt 2.1.2). Die Schwingungszustände zeigen sich bei schwacher bzw. nicht vorhandener Kopplung der Moleküle in Flüssigkeiten oder Gasen in einer Feinstruktur in den gemessenen Absorptionsspektren. Durch die Aufweitung der Banden in Folge der intermolekularen Kopplung sind diese jedoch in einem dünnen Film nicht sichtbar.

Für die Abnahme der Lichtintensität dI gilt:

$$dI = -\alpha(\lambda)I_0 dx \quad (2.76)$$

Dabei gibt I_0 die einfallende Lichtintensität an, $\alpha(\lambda)$ ist der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient, dx die Eindringtiefe. Durch Integration über die Probendicke erhält man das Lambert-Beersche-Gesetz, welches die Abnahme der Lichtintensität in der Probe beschreibt:

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) = 10^{-\frac{\alpha x}{\log_{10}(e)}} \quad (2.77)$$

$I(x)$ gibt die Lichtintensität bei Durchstrahlen einer Dicke von x an. Die Extinktion E_λ bei der Wellenlänge λ ist nach (2.77) gegeben als

$$E_\lambda = \log_{10} \frac{I_0}{I(x)} = \frac{\alpha(\lambda)x}{\log_{10}(e)} \quad (2.78)$$

2.4.5 Rasterkraftmikroskopie

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird eine Sonde in Form einer nanoskopisch kleinen Nadel über die abzubildende Probe bewegt und durch atomare Kräfte, typischerweise Van-der-Waals-Kräfte, ausgelenkt. Aus dieser Wechselwirkung können Informationen u.a. über die Oberflächentopografie und Oberflächenrauigkeiten bis in den atomaren Bereich gewonnen werden.

Im Messaufbau ist die Sonde in Form einer Messspitze (eng: tip) an einem biegsamen Hebelarm (eng: cantilever) befestigt. Durch einen Piezoscanner wird die Spitze entweder über die Probe oder die Probe unter der feststehenden Spitze gerastert. Die Auslenkung

des Hebelarms in Folge der Wechselwirkung der Spitze mit der Probenoberfläche wird über die Erfassung eines an der Spitze reflektierten Laserstrahls mit einem Fotodetektor bestimmt. Die Rasterkraftmikroskopie kann in verschiedenen Betriebsarten durchgeführt werden, die nach der Art der Aufnahme oder den zu erfassenden Parametern unterschieden werden können. Übliche Grenzfälle des Betriebs sind der Kontaktmodus und der intermittierende Modus.

Beim Kontaktmodus als einfachste Betriebsform des Rasterkraftmikroskops befindet sich die Spitze im mechanischen Kontakt mit der Oberfläche. Bei der Annäherung der Spitze an die Probe wird diese zuerst der anziehenden Van-der-Waals-Wechselwirkung ausgesetzt. Eine weitere Annäherung führt zu abstoßenden Kräften zwischen der Spitze und der Probenoberfläche. Dieser Betriebsbereich des Rasterkraftmikroskops stellt den Kontaktmodus dar. Durch den Kontakt der Spitze mit der Oberfläche kann es jedoch zu Beschädigungen der Probenoberfläche oder der Spitze bzw. zur Beeinflussung der Messung durch die mechanische Beschaffenheit der Probenoberfläche oder durch den Einfluss von auftretenden lateralen Kräften kommen. Beschädigungen kann durch Nutzung eines geregelten Kontaktmodus vorgebeugt werden, bei dem die Kraft zwischen Spitze und Probenoberfläche durch einen Regelkreis konstant gehalten wird.

Im Fall des intermittierenden Modus wird der Cantilever nahe seiner Resonanzfrequenz über ein piezoelektrisches Element zur Schwingung angeregt. Durch eine Wechselwirkung der Spitze und der Probenoberfläche wird die Resonanzfrequenz des rückgekoppelten Schwingkreises geändert und damit auch die Schwingungsamplitude und Phasendifferenz. Analog zur Ablenkung im Kontaktmodus stellt die Veränderung der Amplitude oder der Resonanzfrequenz ein Maß für die Topografie der Probenoberfläche dar. Aus der Phasenverschiebung können weiterhin Informationen über verschiedene Materialien an der Probenoberfläche gewonnen werden. Bei der Messung im intermittierenden Modus bewegt sich die Spitze durch den Bereich, in dem keine Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche wirken, über den anziehenden Bereich bis hin zum abstoßenden Bereich, in dem die Spitze kurz die Probenoberfläche berührt. Dadurch kann es noch zu Beschädigungen der Spitze oder Probenoberfläche kommen, laterale Kräfte wie sie im Kontaktmodus auftreten werden jedoch eliminiert. Weiterhin durchbricht die Spitze relativ leicht eine Kontaminierungsschicht auf der sich an Luft befindenden Substratoberfläche [147].

2.4.6 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein Elektronenstrahl über eine Probenoberfläche geführt und über die Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe ein Abbild der Probenoberfläche generiert. Durch die kleine Wellenlänge der Elektronen kann mit dieser Methode verglichen mit der Lichtmikroskopie eine höhere Auflösung erreicht werden. Die Messung findet im Hochvakuum statt, um eine ausreichend hohe freie Weglänge der Elektronen zu erreichen und Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen in der Luft zu vermeiden.

Der Elektronenstrahl wird durch eine Glühkathode oder über Feldemission erzeugt und über ein System von magnetischen und elektrostatischen Linsen auf die Probenoberfläche

fokussiert und die einzelnen Flächenelemente der Probenoberfläche abgerastert. Über die Wechselwirkungen der Primärelektronen aus dem Elektronenstrahl mit der Probenoberfläche können unterschiedliche Informationen gewonnen werden. Durch die aus dem getroffenen Flächenelement ausgelösten niederenergetischen Sekundärelektronen, die durch Übertrag von Energie der Primärelektronen auf z.B. schwach gebundene Valenz- oder Leitungsbandelektronen entstehen, wird eine Information über die Oberflächentopografie gewonnen, da diese die Probe nur bei einer geringen Tiefe im Bereich von weniger als 2 nm verlassen können. Dadurch werden erhöhte Bereiche der Probe in der gewonnenen Abbildung heller abgebildet als tiefer liegende Bereiche.

Aus der Detektion der zurückgestreuten Elektronen mit Energien von einigen keV können Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe gewonnen werden, da die Intensität von der Ordnungszahl des Materials abhängt. Dabei steigt die Rückstreuung mit der Ordnungszahl, so dass schwere Elemente in den Bildbereichen hell erscheinen, leichte Elemente dunkel. Im Gegensatz zu den Sekundärelektronen erreichen die zurückgestreuten Elektronen aus Tiefen von mehreren zehn oder mehreren hundert Nanometern Tiefe die Oberfläche. Aus diesem Grund wird die Abbildung als Materialkontrastbild bezeichnet. Die Rückstreu- oder Sekundärelektronen werden mit einem Szintillationsdetektor erfasst. Generell können mit diesem Verfahren nur leitfähige Proben untersucht werden, da es aufgrund der ausgelösten Elektronen zu Aufladungseffekten kommt. Nichtleitende Proben können mit einer dünnen Metallschicht belegt werden. Dies führt jedoch zu einer Veränderung der Topografie, die vernachlässigt werden kann, wenn die abzubildenden Strukturen viel größer sind als die Dicke der Metallschicht [148].

2.5 Software

In diesem Abschnitt sollen kurz die Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Software zur Steuerung der Herstellungsanlage, Automatisierung der Messdatenaufnahme, sowie der Datenauswertung beschrieben werden.

2.5.1 LabVIEW

LabVIEW ist eine Plattform zur grafischen Programmierung, die von National Instruments entwickelt wird, die ihren Einsatz hauptsächlich in der Mess-, Steuer- und Regeltechnik findet [149]. Die erste Version erschien im Jahr 1986 und wird seitdem ständig weiterentwickelt und erweitert. Im Gegensatz zu textorientierten Programmiersprachen wie z.B. C/C++ benutzt LabVIEW zur Darstellung des Programmcodes grafische Objekte, die in einer Art Flussdiagramm angeordnet werden. Damit ist eine direkte Prozessvisualisierung möglich. Der Datenfluss und damit der Prozessablauf können direkt auf dem Bildschirm angezeigt und verändert werden. Es besteht jedoch die Möglichkeit auch andere Programmiersprachen in LabVIEW einzubinden, falls dies erfordert wird.

Programme in LabVIEW werden als sogenannte „virtuelle Instrumente“ (VI) bezeichnet. Diese Bezeichnung resultiert aus der ursprünglichen Idee der Firmengründer Jim

Truchard und Jeff Kodosky, die Software zum Testen ihrer Messgeräte ähnlich wie diese selbst zu strukturieren. Die Programmierung in diesen virtuellen Instrumenten findet weiterhin als Blockdiagramm statt, in dem Datenquellen und Datensinken mit anderen Unterprogrammen (SubVIs), Operatoren, u.a. verbunden werden und die Programmstruktur über Konzepte wie Schleifen, Fallunterscheidungen, Sequenzen etc. im Rahmen des vorgegebenen Datenflussmodells gesteuert wird. Der Datenfluss findet dabei immer von einer Datenquelle, wie z.B. einem Eingabeelement zu einer Datensinke, einem Ausgabeelement statt. Neben der Programmieransicht, die auch als Blockdiagramm bezeichnet wird, werden im sogenannten Front Panel die Eingabe- und Ausgabeelemente in Form von Eingabefeldern, Buttons, Reglern, oder anderen grafischen Darstellungen wie z.B. einem Tank als Füllstandsanzeiger angezeigt.

Durch die hohe Softwareabstraktion ist es möglich, schnell komplexe Programme zu entwerfen. Dies wird unterstrichen durch die sehr hohe Verfügbarkeit von Gerätetreibern und Beispielprogrammen. [149, 150]

In dieser Arbeit wird die innerhalb von LabVIEW erstellte Steuerungssoftware *vaclab* von Max Beu [151] verwendet, um die Anlage zur Präparation der organischen Solarzellen anzusteuern und den Prozess zu überwachen. *Vaclab* wurde um weitere Funktionen, die in Abschnitt C.1 beschrieben sind, ergänzt. Weiterhin wurde eine Auswertungssoftware entwickelt, mit der Parameter aus Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen extrahiert, verglichen und exportiert werden können. Diese ist in Abschnitt C.2 beschrieben.

2.5.2 AutoHotkey

AutoHotkey ist eine freie Desktopautomatisierungssoftware [152], mit der schnell und einfach Skripte zur Automation von Maus- und Tastatureingaben erstellt werden können. Damit ist es unter dem Betriebssystem Windows möglich, sich wiederholende Aufgaben zu automatisieren. Dazu zählen z.B. der Transfer von Daten von einem zu einem anderen Programm oder die Steuerung von Funktionen in einem Programm, die sonst manuell durchgeführt werden. Die Skripte können mit vielfältigen Funktionen ausgestattet werden, wie z.B. einer Bilderkennung, so dass diese auf Ereignisse reagieren können, die am Bildschirm angezeigt werden.

Die Software wird in dieser Arbeit zur Automatisierung der Messdatenaufnahme mit dem ZAHNER-System verwendet, da die Software des Messsystems keine Möglichkeit zur Durchführung von Serienmessungen bietet und nicht offen für Veränderungen im Programm ist (siehe Abschnitt C.3).

2.5.3 Origin

Origin, entwickelt vom Unternehmen OriginLab [153], ist eine Analyse- und Visualisierungssoftware für Daten. Mit Hilfe von Origin können Daten manuell und automatisch ausgewertet und mit Hilfe von verschiedenen Darstellungsmöglichkeiten visualisiert werden. Mit Hilfe der implementierten Skriptsprachen wie LabTalk und OriginC können umfangreiche Stapelverarbeitungsaufgaben durchgeführt werden. Durch die Möglich-

keit von sogenannten Importfiltern und Vorlagen ist es möglich die von der LabVIEW-Auswertesoftware (vgl. Abschnitt C.2) exportierten Daten im gewünschten Format darzustellen und weiterzuverarbeiten. Weiterhin wird die Software zum automatischen Fitten von Funktionen zur Analyse der Daten aus der IMVS verwendet.

3 Experimentelle Durchführung

Im folgenden Kapitel werden der experimentelle Aufbau, die Herstellung der Proben und die Durchführung der Messungen beschrieben.

3.1 Verwendete Materialien

Eine Liste der verwendeten Materialien ist im Anhang A zu finden.

3.2 Probenherstellung

3.2.1 Strukturierung des Substrats

Die fotolithografische Strukturierung der ITO-Substrate wurde im Rahmen eines Studienprojektes mit Benjamin Vollmann [154] gemeinsam erarbeitet. Dieser Prozess soll an dieser Stelle kurz dargestellt werden.

Die von Delta Technologies bezogenen ITO-Substrate wurden in zwei gleich große Hälften zerteilt und die Rückseite jedes Substrates mit einem L in der Ecke, an der nicht mit dem Glasschneider gearbeitet wurde, sowie einem R auf der gegenüberliegenden Seite mit Hilfe eines Diamantschreibers markiert. So konnte eine Verwechslung der Vorder- und Rückseite während des gesamten Herstellungsprozesses sichergestellt werden. Weiterhin dient die mit L markierte Ecke als Ausrichtungskante für das Substrat während der Strukturierung und auch zur Positionierung im Probenhalter.

Die Fotomaske (Abbildung 3.1a) zur Strukturierung kann mit Hilfe eines Laserdruckers auf Folie selbst hergestellt werden. Dazu wird die Maske zwei Mal auf Folie gedruckt (HP Laserjet 6P), mit Tonerverdichter (LF-A, Huber GmbH) besprüht und die beiden Folien nach dem Trocknen möglichst genau übereinander geklebt. Eine einzelne Folie reicht nicht aus, da das Licht sonst in den bedruckten Bereich zu stark transmittiert wird. Dieses Verfahren ist ausreichend für eine grobe Strukturierung des ITO.

Vor der Strukturierung werden die ITO-Substrate für jeweils 10 min im Ultraschallbad mit Aceton, Ethanol und Isopropanol gereinigt, sowie danach mit Stickstoff getrocknet. Anschließend folgt ein weiterer Reinigungsschritt mit dem UV/Ozonreiniger (Eigenbau, Lampentyp Dinies U18W-195ozon, 3 Lampen auf 15x20 cm im Abstand 2 cm) für 10 min. Das Substrat wird danach mit dem Positivlack ma-P1215 bei 1500 Umdrehungen pro Minute für eine Minute per Spin-Coating beschichtet, sowie auf einer Heizplatte bei 100 °C für 2 Minuten vorgebacken. Im nächsten Schritt wird die Probe mit einem UV-Belichter

(im Labor vorhanden, Typ unbekannt) durch die zuvor hergestellte Maske für 90 Sekunden belichtet. Der belichtete Bereich des Fotolacks kann durch Schwenken im Entwickler ma-D331 für 30 Sekunden abgelöst werden. Der Entwicklungsvorgang wird durch Eintauchen in destilliertes Wasser beendet. Nach dem Trocknen mit Stickstoff sollten die Kanten des ITO-Substrates mit einem in Aceton getränkten Wattestäbchen gereinigt werden, um Kurzschlüsse zwischen den einzelnen Kontaktpads zu vermeiden. Vor dem Ätzen der ITO-Schicht wird der Fotolack erneut auf der Heizplatte bei 100 °C für 3 Minuten ausgebacken. Danach werden die Substrate in eine saure Lösung aus Salzsäure, Salpetersäure und Wasser im Verhältnis 4:1:3 für 15 Minuten gelegt. Der Ätzevorgang wird durch Eintauchen in destilliertes Wasser beendet, der Fotolack mit Aceton entfernt und die Substrate wieder gereinigt.

Nach dem Entfernen des Fotolacks werden die Kontakte mit einem Multimeter auf Kurzschlüsse überprüft.

Auf dieses strukturierte Substrat wird im nächsten Schritt PEDOT:PSS aufgebracht.

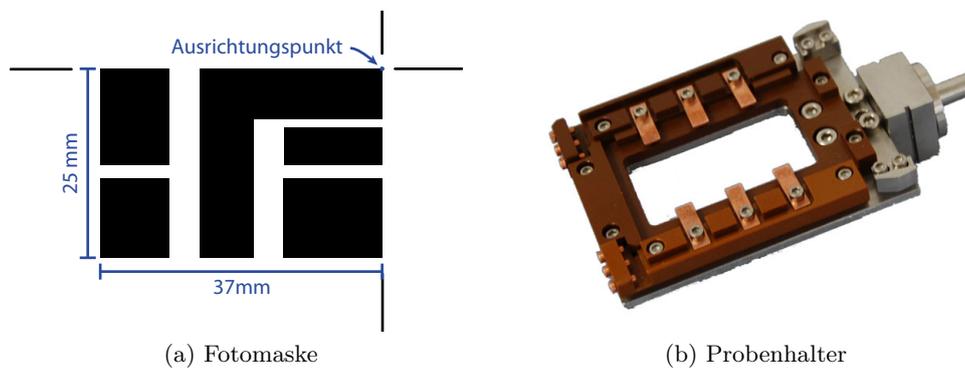


Abbildung 3.1: Abbildung der verwendeten Fotomaske zur Strukturierung der ITO-Substrate, sowie des verwendeten Probenhalters

3.2.2 Spin-Coating von PEDOT:PSS

Vor der Beschichtung mit PEDOT:PSS werden die Substrate für jeweils 30 Minuten im Ultraschallbad mit Aceton, Ethanol und Isopropanol, sowie 15 Minuten mit dem UV/Ozonreiniger (Eigenbau, Lampentyp Dinies U18W-195ozon) gereinigt, damit die Benetzung des Substrates mit der PEDOT:PSS Suspension verbessert wird. Es werden ca. 100 μ L mit einem 0,45 μ m PVDF-Spritzenfilter (Roth) PEDOT:PSS gefiltert, daraufhin auf dem Substrat verteilt und mit 5000 Umdrehungen pro Minute für eine Zeit von einer Minute aufgeschleudert. Die PEDOT:PSS Schicht wird mit einem in destilliertem Wasser getränkten Wattestäbchen außerhalb des aktiven Bereiches entfernt. Falls die Substratkontakte nicht mit Gold beschichtet wurden, wird an dieser Stelle Leitsilber auf die Kontakte aufgetragen, um den Serienwiderstand zu verringern. Danach wird die Probe bei 180 °C für 5 Minuten gebacken.

Während dieser Arbeit wurden die Varianten VP AI 4083 und PH1000 von Clevios verwendet. Bei der Benutzung von PH1000 wurde zusätzlich 5 vol-% DMSO zur weiteren Leitfähigkeitserhöhung beigelegt, wodurch der Serienwiderstand dieser Schicht verringert werden konnte. Die Schichtdicke wurde für die mit dem hier beschriebenen Rezept hergestellten PEDOT:PSS Filme mit dem Alpha-Stepper zu ca. $75 \text{ nm} \pm 25 \text{ nm}$ bestimmt. Die Schichtdicke ist damit geringer als die der in Abbildung 3.3f dargestellten Solarzelle, welche mit einem anderen Rezept hergestellt wurde. Durch die geringere Schichtdicke von PEDOT:PSS konnte ein niedrigerer Serienwiderstand erreicht werden. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Solarzellen verwenden das hier beschriebene Rezept.

Das Substrat wird in den in Abbildung 3.1b gezeigten Probenhalter eingebaut und die Kontakte mit einem Multimeter überprüft. Danach wird der Probenhalter in die Vakuumkammer eingeschleust.

3.2.3 Aufdampfen der organischen Schichten und des Rückkontaktes

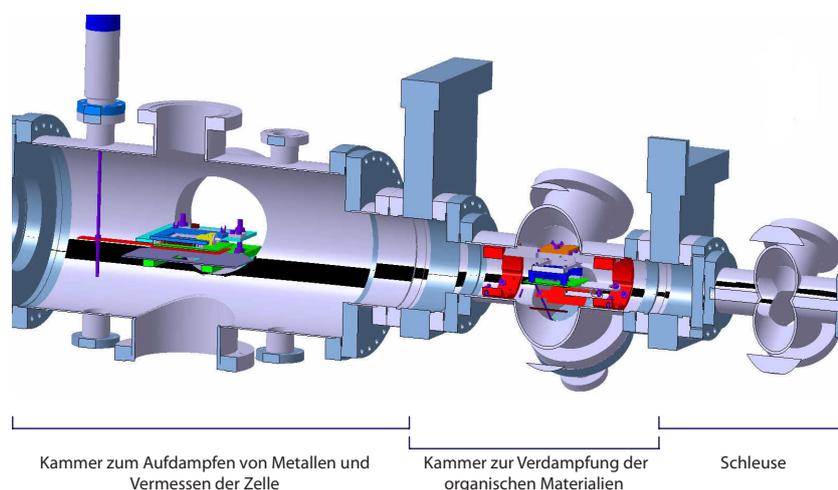


Abbildung 3.2: CAD-Darstellung der Präparationskammer. Ein Foto ist in Abbildung C.1 gezeigt.

Nach dem Einschleusen wird nach einer Pumpdauer von ca. 8 - 15 Stunden ein Basisdruck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht. Zur Präparation der organischen Schichten wird der Probenhalter mittels der Transferstange im mittleren Kreuz (siehe Abbildung 3.2) der Vakuumkammer positioniert. Die Verdampfungsquellen werden im Zeitraum von ca. einer Stunde auf die gewünschte Verdampfungsrate mit Hilfe der Steuerungssoftware v10 (aus [151] und um Funktionen erweitert, v13) automatisch geheizt und danach eine PID-Steuerung (siehe Abschnitt C.1) angeschaltet, die die Aufdampfrate in einem festgelegten Bereich regelt. Falls nicht explizit benannt, wurde eine Aufdampfrate von 3 nm/min verwendet. Die Schichtpräparation wird durch manuelles Öffnen der Shutter und gleichzeitigem Drücken des Startknopfes in der Software gestartet. Je nach hergestellter Solarzellenarchitektur werden Einzelschichten hintereinander prozessiert oder durch gleichzeitiges Verdampfen eine BHJ-Solarzelle präpariert.

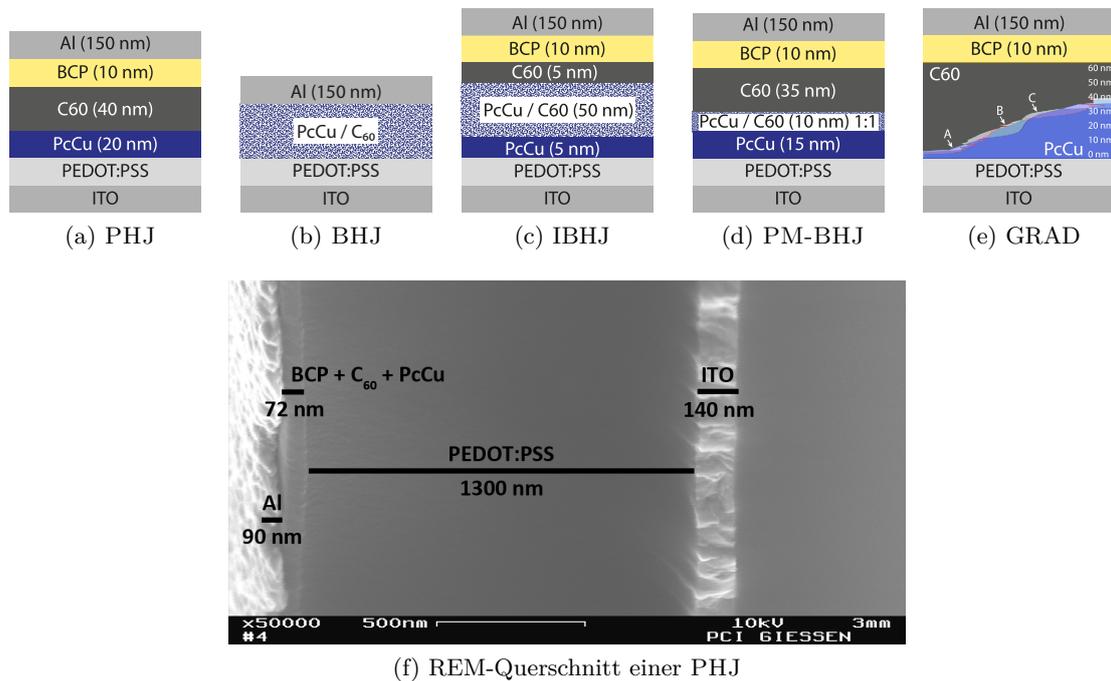


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der verwendeten Zellarchitekturen (a-e), sowie Darstellung einer PHJ im REM Querschnitt (f; Von links nach rechts sind die folgenden Schichten zu erkennen: Al (ca. 90 nm), BCP+C₆₀+PcCu (ca. 72 nm), PEDOT:PSS (ca. 1300 nm), ITO (ca. 140 nm)).

Folgende Zellen wurden in verschiedenen Schichtsystemen präpariert und sind schematisch in Abbildung 3.3 gezeigt:

PHJ: ITO / PEDOT:PSS / PcCu / C₆₀ / BCP / Al

BHJ: ITO / PEDOT:PSS / PcCu : C₆₀ / Al

IBHJ oder PM-BHJ: ITO / PEDOT:PSS / PcCu / PcCu : C₆₀ / C₆₀ / BCP / Al

GRAD: ITO / PEDOT:PSS / PcCu / PcCu → C₆₀ / C₆₀ / BCP / Al

Eine PM-BHJ-Struktur mit dünnen intrinsischen Schichten an den Kontakten wird in dieser Arbeit als Bulk-Heteroübergang mit intrinsischen Schichten (IBHJ) bezeichnet.

Bei der Herstellung der Solarzelle mit einer Gradientenschicht (GRAD) wird nach der Deposition einer intrinsischen PcCu-Schicht graduell C₆₀ eingemischt. Dazu wird die Aufdampfrate von PcCu von ca. 3 nm/min kontinuierlich gesenkt und gleichzeitig die Aufdampfrate von C₆₀ kontinuierlich auf ca. 3 nm/min erhöht. Nach Deposition der Gradientenschicht wird eine Reinschicht von C₆₀ aufgedampft und die Zelle analog zu den anderen Architekturen mit BCP/Al abgeschlossen. In dieser Arbeit wurden drei Solarzellen mit einer Gradientenschicht hergestellt, welche im weiteren Verlauf mit GRAD A, B und C bezeichnet werden. Die Schichtstruktur ist in Abbildung 3.3e, sowie im Anhang (Abbildung B.2) zur besseren Lesbarkeit gezeigt. In diesem Schema gibt die Aufteilung

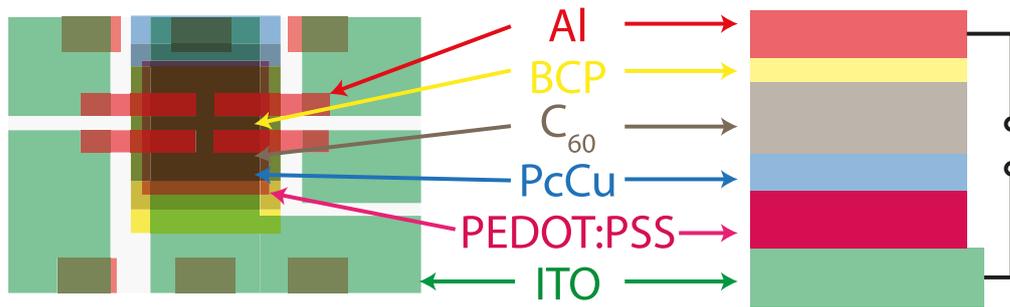


Abbildung 3.4: Darstellung der aktuellen Probenstruktur in Draufsicht auf der linken Seite und Seitenansicht (als PHJ) auf der rechten Seite. Die Seitenansicht entspricht nicht genau den Größenverhältnissen einer realen Zelle.

der dunkelgrauen und blauen Fläche das eingestellte Mischungsverhältnis von PcCu und C_{60} an.

Nach Präparation der organischen Schichten wurde der Probenhalter mittels des Transfersystems in die Station zum Aufdampfen von Metallen (siehe Abbildung 3.2) gebracht. Nach Hochheizen des Elektronenstrahlverdampfers wird mit dem in der LabVIEW Software (siehe C.1) integrierten PID-Regler eine feste Aufdampftrate von 10 nm/min eingestellt. Die Schichtpräparation wird manuell durch Drehen des Shutters und gleichzeitiges Starten des Schichtdickenmessvorgangs in der Software gestartet. Es wurde immer ein Rückkontakt von einer festen Schichtdicke von 150 nm aufgedampft. Eine schematische Darstellung der Zellgeometrie mit den aufgedampften Schichten ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

3.2.4 Verkapselung

Zum Ausschleusen wird der Probenhalter mit dem Transfersystem in die Schleuse gefahren und das Gate an der Schleuse geschlossen. Nach Ausschalten der Turbomolekularpumpe kann die Schleuse mit Stickstoff belüftet und die Probe in die Glovebox transferiert werden. Zur Verkapselung der Probe wird ein Tropfen des Epoxids Ossila EE1 von ca. 100 μL bis 150 μL auf den Mittelpunkt der Probe gegeben, ein Objektträgerglas (21 mm x 25 mm) darauf platziert und gewartet, bis sich das Epoxid darunter gleichmäßig verteilt hat, so dass die gesamte Fläche zwischen Probe und Objektträgerglas gefüllt ist. Das Epoxid wird innerhalb von 25 min Bestrahlung mit einer UV-A Licht emittierenden Beleuchtungsvorrichtung (36 Watts Nail Gel Curing UV Lamp, Model: ASN-36W-1)) ausgehärtet. Die Bestrahlung der Probe findet aus der Richtung des Aluminiumkontaktes (vgl. Abbildung 3.4) statt. Die Stabilität der Proben nach Verkapselung wird in Abschnitt 4.2 gezeigt.

3.3 Strom-Spannungs-Kennlinien

Eine hergestellte Probe kann in der Vakuumkammer per in-situ Messung durch Belichtung über ein Fenster mittels Strom-Spannungs-Kennlinien charakterisiert werden. Dazu wird die Probe über eine 1000 W Xenon-Bogenlampe (Oriol Corporation Model 6140) mit Wasserfilter belichtet. Während der Belichtung oder im Dunkeln werden die Strom-Spannungs-Kennlinien über einen IviumStat Potentiostat/Galvanostat von Ivium Technologies aufgenommen. Die Kontaktbelegung der Zelle ist in Abbildung 3.5 gezeigt.

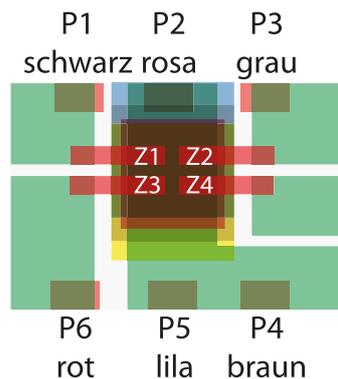


Abbildung 3.5: Kontakte der Zelle für die in-situ Messung. Die unterschiedlichen Zellen sind mit Z1 bis Z4 beschriftet, die mit roten Rechtecken gekennzeichneten Kupferkontakte des Probenhalters mit P1 bis P6 und zusätzlich mit der jeweiligen Kabelfarbe. Eine Darstellung der einzelnen Schichten ist in Abbildung 3.4 zu finden.

Zur Messung wird die Arbeitselektrode mit dem Kontakt P5 (lila) und die Gegenelektrode mit dem Kontakt P1 (schwarz) für Zelle 1, Kontakt P3 (grau) für Zelle 2 oder Kontakt P6 (rot) für Zelle 3 verbunden. Zelle 4 kann nur außerhalb der Vakuumkammer vermessen werden. Die Kalibrierung der Lichtintensität ist in [155] beschrieben. Nach Etablierung der Verkapselung wurde die Lichtintensität mit einer eigenen Zelle in der Kammer so kalibriert, dass die Messung des Fotostroms mit der externen Charakterisierung am Zahner CIMPS System nahezu übereinstimmt.

Zur Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie nach Verkapselung der Probe außerhalb der Vakuumkammer unter simuliertem AM 1.5-Spektrum wurde ein LOT Oriol Solarsimulator LS0106 benutzt. Die Strom-Spannungs-Kennlinie wurde mit dem Zahner CIMPS Messsystem im Bereich von -1 V bis 1 V unter Belichtung und im Dunkeln aufgenommen. Die Leistungsparameter wurden mit der Software *SolarCellAnalysis* (siehe C.2) bestimmt.

3.4 Intensitätsmodulierte Fotospannungsspektroskopie

Die IMVS wurde mit einem Zahner CIMPS System durchgeführt. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.6 dargestellt. Dieser Aufbau unterscheidet sich von den in der Literatur [136] benutzten Aufbauten dahingehend, dass im Zahner CIMPS-System mehrere Regelkreise verwendet werden, so dass die Lichtintensität in-situ kontrolliert und ange-

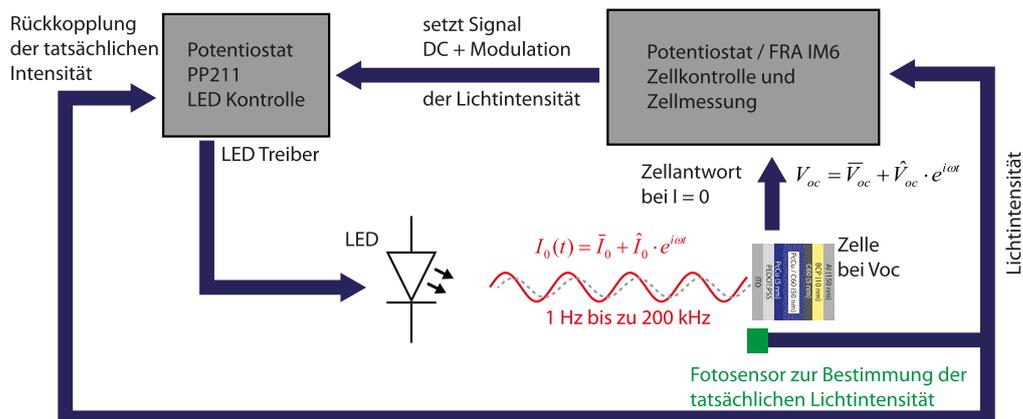


Abbildung 3.6: Schema zur Funktionsweise der IMVS mit dem Zahner CIMPS-System

passt werden kann. Die Probe wird analog zu Abschnitt 3.3 mit dem Potentiostaten IM6 des Zahner CIMPS Systems verbunden, welcher für das Anlegen einer Spannung an die Zelle und deren Messung zuständig ist. Bei IMVS wird die Messung bei einem angelegten Potential V_{oc} durchgeführt, so dass der Potentiostat einen Stromfluss von Null einregelt. Über den Potentiostaten PP211 wird die Leuchtdiode angesteuert. Diese belichtet die Zelle mit einer definierten Lichtintensität, die mit einer sinusoidalen Oszillation im Bereich von ca. 10 % der Ausgangslichtintensität überlagert wird. Die eingestellte Lichtintensität wird mit einem kalibrierten Fotosensor überwacht und über einen Regelkreis eingestellt. Über den Fotosensor bekommt der Potentiostat/Frequenzganganalysator IM6, der für die Messung zuständig ist, die aktuelle Lichtintensität als Eingangssignal und kann daraus die Spannungsänderung um V_{oc} in Reaktion auf die modulierte Belichtung der Intensität I_0 bestimmen. Zur Belichtung stehen drei verschiedene Leuchtdioden zur Verfügung. Wenn nicht anders benannt, wurde die rote Leuchtdiode mit einer Peakwellenlänge von 632 nm verwendet, da hier das PcCu eine hohe Absorption aufweist und somit offene Klemmspannungen ähnlich denen unter Belichtung mit einem AM 1.5-Spektrum erreicht werden können. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.6 dargestellt. Aufgrund des hohen Zeitbedarfs für die Messungen mit dem Zahner CIMPS-System wurde eine Automatisierung entwickelt (siehe Abschnitt C.3). Dadurch konnte sichergestellt werden, dass jede Messung identisch durchgeführt und auch die zeitliche Abfolge eingehalten wurde.

3.5 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie wurde mit dem Zahner CIMPS System durchgeführt, welches auch für die IMVS-Messungen verwendet wurde (siehe Abschnitt 3.4). Die Messung der Impedanz wurde direkt nach einer IMVS-Serienmessung mit der selben LED bei den selben Lichtintensitäten durchgeführt. Dazu wurde die Lichtintensität eingestellt, so dass eine bestimmte offene Klemmspannung V_{oc} der zu vermessenden Solarzelle erhalten wird. Hierbei wird keine Modulation der Lichtintensität verwendet. Im nächsten Schritt legt man mit dem IM6-Potentiostaten ein Potential in Höhe der offenen Klemmspan-

nung V_{oc} an der Solarzelle an, so dass kein Strom fließt und die gleiche Situation wie bei der IMVS-Messung erhalten wird. An diesem Punkt wird ein Impedanzspektrum im Frequenzbereich von 1 Hz bis 1 MHz mit einer Modulationsamplitude von 10 mV aufgenommen. Der Ablauf wird wie die IMVS-Messung über ein Skript (siehe Abschnitt C.3) automatisiert durchgeführt.

3.6 Optische Absorptionsspektroskopie

Die optische Absorptionsspektroskopie wurde in Transmission in einem UV/Vis Spektrometersystem basierend auf einem Diodenarray (tec5) durchgeführt. Das Spektrometer besteht aus der LOE-USB Einheit zur Steuerung der Sensorbaugruppe, Datenerfassung und Übertragung zur Steuersoftware, sowie der Halogenlampeneinheit LS-CH. Das Spektrometer kann einen Spektralbereich von 310 nm bis 1100 nm erfassen, jedoch ist nur der Bereich von 360 nm bis 900 nm spezifiziert.

Ein Absorptionsspektrum wurde bestimmt, in dem erst ein Referenzspektrum $Ref(\lambda)$ ohne Probe bzw. mit einem Referenzsubstrat aufgenommen wurde, und im nächsten Schritt ein Spektrum mit der Probe $Sample\ Data(\lambda)$ im Strahlengang. Die tec5-Spektrometersoftware berechnet automatisch das Absorptionsspektrum über

$$E_{\lambda} = \text{Absorbanz}(\lambda) = \log_{10} \frac{Ref(\lambda)}{Sample\ Data(\lambda)} \quad (3.1)$$

3.7 Messung der externen Quanteneffizienz

Zur Messung der externen Quanteneffizienz wurden zwei verschiedene Messeinrichtungen verwendet. Die jeweils genutzte Messeinrichtung ist bei der Präsentation der entsprechenden Daten genannt.

Zur Messung der EQE wird bei dem Zahner CIMPS System die TLS-LED mit einem Monochromator verwendet. Dazu wurde ein Lampenstrom von 400 mA und eine Modulationsamplitude von 100 mA eingestellt. Die Modulationsfrequenz betrug 300 Hz. Die EQE wurde dabei unter modulierter Belichtung von 450 nm bis 700 nm Wellenlänge in 10 nm Schritten vermessen.

In einem zweiten Messaufbau zur Bestimmung der EQE wird eine Kombination aus einer 1000 W Xenon Bogenlampe (LOT Oriol) mit einem Wasser- und UV-Filter und einem Monochromator (Acton SpectraPro 2300i) verwendet. Zur Messung des Fotostroms und der Kalibrierdiode wird ein IviumStat Potentiostat verwendet. Der Monochromator und der Potentiostat werden von einer LabVIEW-Software über USB angesteuert. Zuerst wird eine Kalibrierung der Lichtintensität für jede Wellenlänge im Bereich von 350 nm bis 850 nm mit einer kalibrierten Thorlabs FDS-100 Fotodiode durchgeführt. Im nächsten Schritt wird die zu vermessende Probe an der gleichen Position der Fotodiode angebracht und die Messung gestartet. Die LabVIEW-Software berechnet automatisch

das resultierende IQE-Spektrum aus den Kalibrierdaten der Fotodiode und den wellenlängenabhängig gemessenen Fotoströmen.

Durch Messfehler kommt es bei beiden Systemen zu einer Verschiebung der Kennlinie auf der Ordinate. Die Position wurde durch Berechnung eines Wertes für die EQE über eine Messung mit einer roten LED (632 nm Wellenlänge) bei einer Lichtintensität von 200 W/m^2 festgelegt. Durch eine Faltung der EQE-Spektren mit dem AM 1.5-Spektrum kann der Fotostrom abgeschätzt werden. Die Abweichung des über die EQE abgeschätzten Fotostroms zum Fotostrom, bestimmt unter Belichtung mit einem AM 1.5-Spektrum, beträgt für alle gezeigten EQE-Spektren weniger als 10 %.

3.8 Rasterkraftmikroskopie

Die Untersuchung der Oberfläche der organischen Dünnschichten erfolgt an Luft mit einem Rasterkraftmikroskop des Typs SmartSPM 1000 von AIST-NT. Die zu untersuchenden Proben wurden mit Wachs auf dem Probenhalter des Mikroskops befestigt. Bei Messungen mit dem SmartSPM 1000 bleibt der Cantilever an fester Position und die Probe wird unter der Spitze bewegt. Die Messungen wurden mit Cantilevern von Phoenix Nanotechnologies des Typs N1A im intermittierenden Modus durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der freien Software Gwyddion [156].

3.9 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop des Typs LEO Gemini 982 des physikalisch-chemischen Instituts durchgeführt. Zur Aufnahme von Querschnitten (vgl. Abbildung 3.3f) wurden die Proben in der Mitte gebrochen und die Bruchstücke mit leitfähigen Klebeunterlagen auf Haltern fixiert, sowie mit Silberleitlack elektrisch kontaktiert. Der Sekundärelektronendetektor befand sich seitlich der Probe. Die Beschleunigungsspannung wurde auf 10 kV eingestellt.

4 Etablierung der Solarzellenpräparation

In diesem Kapitel soll der Einfluss der Aufdampfrate auf die Solarzellenparameter, sowie die Stabilität der Solarzellen nach der Verkapselung überprüft und diskutiert werden. Die Verkapselung bildet die Grundlage für das externe Charakterisieren der Solarzellen mit Hilfe der IMVS in Kapitel 5 und 6.

4.1 Einfluss der Aufdampfrate auf die Kontakteinstellung

Die Aufdampfrate ist neben der Schichtdicke ein wichtiger Parameter für organische Multischicht-Solarzellen, da sie einen direkten Einfluss auf das Schichtwachstum hat [18]. Eine höhere Aufdampfrate kann weiterhin aufgrund eines höheren Energieübertrags auf das Substrat zu einer höheren Substrattemperatur führen und damit das Filmwachstum verändern, sowie einen Einfluss auf die Kontaktformation haben [157, 158].

In diesem Abschnitt wird exemplarisch die Aufdampfrate einer PcCu-Reinschicht variiert und der Einfluss diskutiert. Abbildung 4.1 zeigt eine Rasterkraftmikroskopieaufnahme von Clevios 4083 auf einem ITO-Substrat. Weiterhin sind Rasterkraftmikroskopieaufnahmen von zwei 5 nm dicken PcCu-Reinschichten, aufgedampft mit 0,5 nm/min bzw. 3 nm/min auf ein solches Substrat, dargestellt. Der maximale Höhenunterschied in der Aufnahme von Clevios 4083 beträgt ca. 14 nm. Die maximalen Höhenunterschiede in der Aufnahmen der PcCu-Schichten betragen 15 nm für eine Aufdampfrate von 0,5 nm/min, sowie 9 nm für eine Aufdampfrate von 3 nm/min. Damit resultieren diese Höhenunterschiede wahrscheinlich aus der unterliegenden PEDOT:PSS-Schicht, deren Höhenunterschied im gleichen Bereich liegt. Im direkten Vergleich der beiden Bilder ist zu erkennen, dass die PcCu-Schicht mit der höheren Aufdampfrate eine höhere Korngröße aufweist. Aus einer höheren Korngröße (bei gleichem Volumen) folgt eine verringerte Anzahl an Korngrenzen, was Auswirkungen auf den Ladungstransport haben kann [18, 159].

In Abbildung 4.2 sind die Strom-Spannungskennlinien unter Belichtung und im Dunkeln einer Solarzelle des Schichtsystems ITO / PEDOT:PSS (Clevios 4083) / PcCu (5 nm) / C₆₀ (40 nm) / BCP (10 nm) / Al (150 nm) gezeigt, wobei die Aufdampfrate von PcCu im ersten Fall 0,5 nm/min, im zweiten Fall 3 nm/min betrug. Die weiteren Schichten wurden mit 3 nm/min aufgedampft. Anhand der Strom-Spannungskennlinien im Dunkeln (siehe Abbildung 4.2) kann der Serienwiderstand der Schicht mit der niedrigeren Aufdampfrate zu 25 Ohm und der mit der höheren Aufdampfrate zu 5 Ohm abgeschätzt werden. Unter Belichtung zeigt die Zelle, die mit 3 nm/min aufgedampft wurde, eine Strom-Spannungskennlinie, wie sie nach Abschnitt 2.4.1 erwartet wird. Daraus lässt sich eine Klemmspannung von 0,37 V, ein Kurzschlussstrom von 4,65 mA/cm², ein Füllfaktor

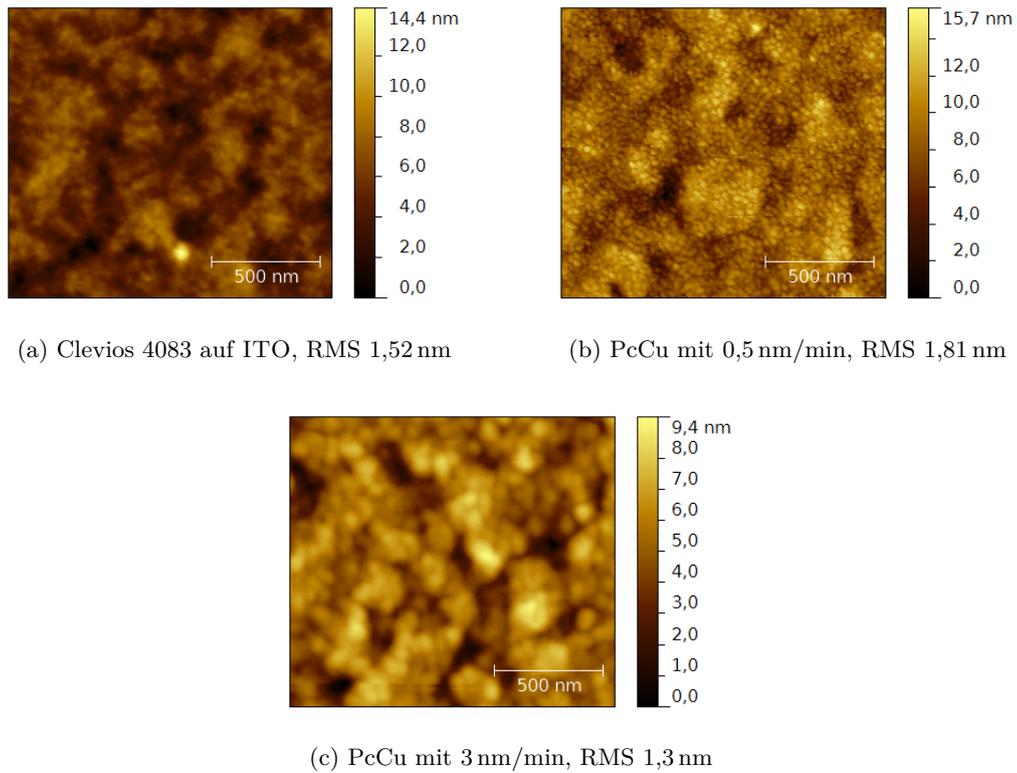


Abbildung 4.1: Rasterkraftmikroskopieaufnahmen eines PEDOT:PSS-Films, sowie von zwei 5 nm dicken PcCu-Filmen auf PEDOT:PSS Clevios 4083 bei unterschiedlichen Aufdampfzeiten

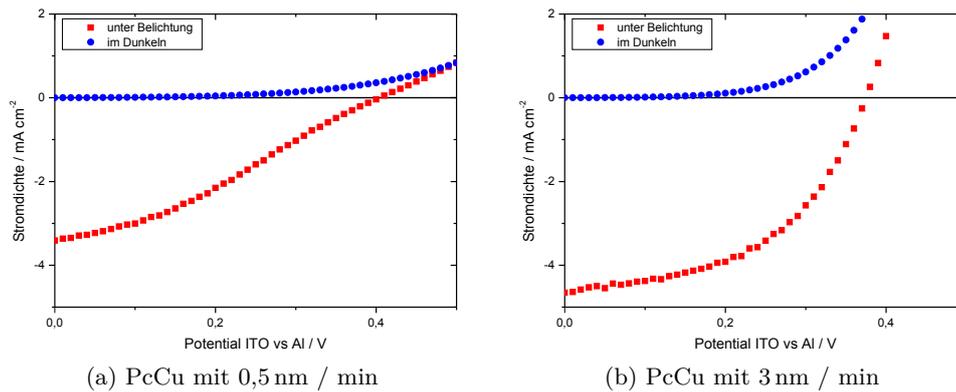


Abbildung 4.2: Strom-Spannungskennlinien unter Belichtung und im Dunkeln einer Zelle des Schichtsystems ITO / PEDOT:PSS (Clevios 4083) / PcCu (5 nm) / C₆₀ (40 nm) / BCP (10 nm) / Al (150 nm), wobei die Aufdampfzeit von PcCu im ersten Fall 0,5 nm/min, im zweiten Fall 3 nm/min betrug. Die weiteren Schichten wurden mit 3 nm/min aufgedampft.

von 50 %, sowie ein Wirkungsgrad von 0,8 % ermitteln. Die Zelle, bei der die PcCu-Schicht mit einer niedrigeren Aufdampfrate von 0,5 nm/min hergestellt wurde, weist eine etwas höhere Klemmspannung von 0,4 V, jedoch einen niedrigeren Kurzschlussstrom von 3,4 mA/cm² auf. Der Füllfaktor von 32 % ist viel kleiner als derjenige der Zelle mit höherer Aufdampfrate. Damit ergibt sich ein Wirkungsgrad von 0,4 % für die Zelle, bei der die PcCu-Schicht mit einer niedrigeren Aufdampfrate hergestellt wurde. Weiterhin zeigt die Zelle mit der PcCu-Schicht, die mit einer niedrigen Aufdampfrate aufgedampft wurde, einen leichten S-förmigen Knick der Kennlinie im Bereich um 0,4 V. Dieser ist bei der Zelle, die mit 3 nm/min aufgedampft wurde, nicht vorhanden. Demzufolge ist die Aufdampfrate ein wichtiger Parameter bei der Herstellung der organischen Solarzellen, welcher einen starken Einfluss auf die Kontakteinstellung hat.

Der höhere Serienwiderstand für die Schicht mit einer Aufdampfrate von 0,5 nm/min kann durch eine erhöhte Anzahl an Korngrenzen erklärt werden. Eine erhöhte Anzahl an Korngrenzen, die Ladungsträger beim Transport zu überwinden haben, kann zu einer niedrigeren Beweglichkeit und weiterhin zu einer niedrigeren Leitfähigkeit führen [18, 159]. Als Ursache für einen S-Knick (Abbildung 4.2a) wird in [160] eine Injektionsbarriere für Löcher am Anodenkontakt diskutiert. Im Potentialbereich des S-Knicks kommt es zum Aufbau eines Feldes entgegen der Diffusionsrichtung der fotogenerierten Ladungsträger (Löcher (Elektronen) in Richtung Anode (Kathode)), mit der Folge eines sinkenden Stroms. Weiterhin führt eine Lochinjektionsbarriere zu einer Erniedrigung des Dunkelstroms in Vorwärtsrichtung, da Löcher diese Barriere bei der Injektion überwinden müssen. Dies zeigt sich in einem erhöhten Serienwiderstand.

Eine niedrige Aufdampfrate kann dazu führen, dass die Adsorption von Restgaspartikeln noch einen Einfluss auf die Kontaktformation hat [18]. Weiterhin kann eine höhere Aufdampfrate die Grenzfläche am Kontakt von PEDOT:PSS/PcCu derart beeinflussen, dass die PcCu-Moleküle weiter in den PEDOT:PSS-Film eindringen [158], was zu einer besseren Kontaktformation führen kann, so dass z.B. die Ausbildung einer Barriere durch schlechte Kontaktformation verhindert wird. Damit kann eine Aufdampfrate von 3 nm/min verglichen mit 0,5 nm/min zu einem tieferen Eindringen der Moleküle in den darunter liegenden Film und damit zu einer besseren Kontaktformation führen.

Weiterhin führt eine höhere Aufdampfrate zu einer erhöhten Substrattemperatur während des Aufdampfens und damit zu einem Anstieg der Korngröße. Dies führt zu einer höheren Ladungsträgerbeweglichkeit und Leitfähigkeit des Films [159]. Ist das Verhältnis der Ladungsträgerbeweglichkeiten von Donor und Akzeptor sehr groß (im Bereich von 100 und 1000), so kann dies zum Aufbau einer Raumladungszone in der Donor-Phase und, wie bei der Ausbildung einer Injektionsbarriere geschildert, zu einer Verminderung des Stroms aufgrund des entgegengesetzt gerichteten Feldes durch die Raumladungszone führen [161]. In der Literatur liegt das Verhältnis der Beweglichkeiten von Donor zu Akzeptor bei ca. 100 [24, 72], so dass die veränderte Kontaktformation als wahrscheinliche Ursache anzunehmen ist.

In der Literatur finden sich Aufdampfraten im Bereich von 1,2 nm/min bis 3 nm/min [162] bis hin zu einem Bereich von 12 nm/min bis 18 nm/min [24]. Mit den hier verwendeten Verdampfungsquellen und dem PID-Regler können maximal Aufdampfraten

von 4 nm/min kontrolliert genutzt werden. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden Aufdampfzeiten von 3 nm/min verwendet.

4.2 Stabilität der verkapselten Zellen

In diesem Abschnitt soll die Stabilität der hergestellten Solarzellen vor und nach der Verkapselung, wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben, überprüft und die Stabilität der Solarzellen innerhalb eines Zeitraums von ca. einem Monat diskutiert werden.

Ein Vergleich einer BHJ-Zelle anhand von Strom-Spannungskennlinien unter Belichtung und im Dunkeln direkt vor und nach der Verkapselung ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Dabei liegen die beiden Hellkennlinien direkt aufeinander. Bei den Dunkelkennlinien ist eine minimal andere Steigung im Bereich von 0,75 V zu erkennen. Die Messungen der Solarzelle in der Vakuumkammer und nach Verkapseln zeigen nahezu gleiche Parameter von $J_{sc} = 5 \text{ mA cm}^{-2}$ bzw. $J_{sc} = 5,1 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0,35 \text{ V}$ bzw. $V_{oc} = 0,34 \text{ V}$ und $FF = 34 \%$ bzw. $FF = 33 \%$. Für den Wirkungsgrad ergibt sich $\eta = 0,59 \%$ bzw. $\eta = 0,57 \%$.

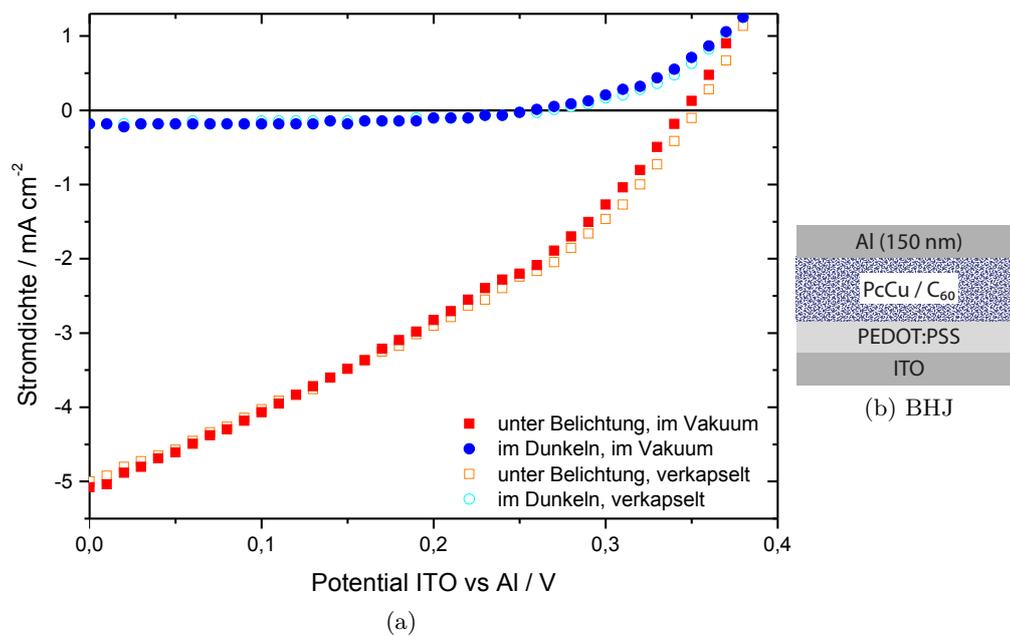


Abbildung 4.3: Strom-Spannungs-Charakteristika vor und nach der Verkapselung mit dem Ossi-la Epoxid. Die Messungen der BHJ-Solarzelle in der Vakuumkammer und nach Verkapseln zeigen nahezu gleiche Parameter von $J_{sc} = 5 \text{ mA cm}^{-2}$ bzw. $J_{sc} = 5,1 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0,35 \text{ V}$ bzw. $V_{oc} = 0,34 \text{ V}$ und $FF = 34 \%$ bzw. $FF = 33 \%$. Für den Wirkungsgrad ergibt sich $\eta = 0,59 \%$ bzw. $\eta = 0,57 \%$. Die Struktur war ITO/PEDOT:PSS (Clevios 4083)/PcCu (40 nm):C₆₀ (40 nm)/Al (150 nm).

Zur Überprüfung der Stabilität der Verkapselung und der Solarzellen in einem Zeitraum von ca. einem Monat wurden Strom-Spannungs-Charakteristika in verschiedenen zeitlichen Abständen aufgenommen. In Abbildung 4.4 sind Strom-Spannungskennlinien einer

	$\eta/\%$	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF / %
Tag 1	0,91	4,2	0,48	45
Tag 17	0,90	4,4	0,52	40
Tag 24	0,95	4,5	0,52	41

Tabelle 4.1: Solarzellenparameter einer PM-BHJ Zelle an verschiedenen Tagen nach der Herstellung

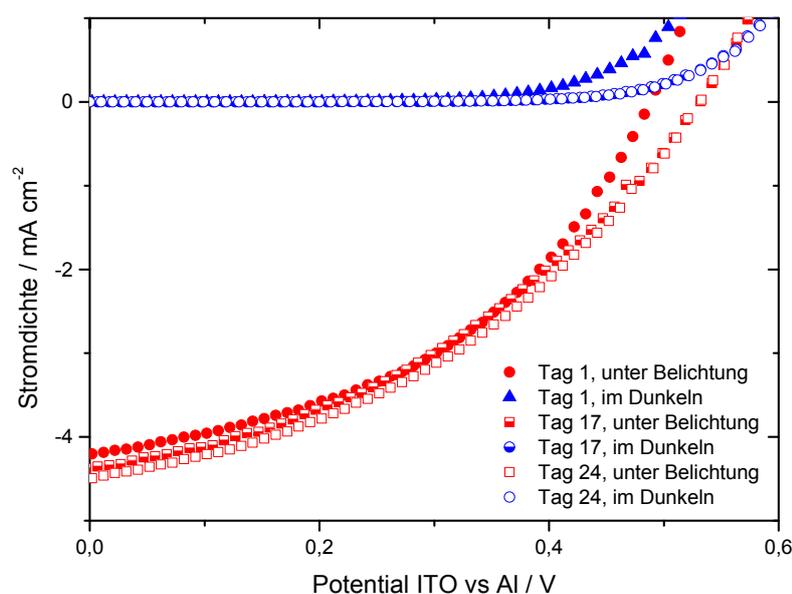


Abbildung 4.4: Strom-Spannungskennlinie unter Belichtung mit simuliertem AM 1.5-Spektrum unter 100 mW cm^{-2} und im Dunkeln an verschiedenen Tagen nach der Herstellung

PM-BHJ-Zelle unter Belichtung mit einem AM 1.5 Spektrum bei einer Intensität von 100 mW cm^{-2} sowie im Dunkeln zu verschiedenen Zeitpunkten gezeigt. Die Veränderung der Solarzellenparameter, extrahiert aus den Kennlinien, sind in Tabelle 4.1 für verschiedene Zeitpunkte aufgelistet. Im zeitlichen Verlauf ändert sich vor allem die offene Klemmspannung von $0,48 \text{ V}$ am Tag der Herstellung auf $0,52 \text{ V}$ am 17. und 24. Tag. Der Kurzschlussstrom steigt von $4,2 \text{ mA cm}^{-2}$ am Herstellungstag auf $4,5 \text{ mA cm}^{-2}$ am 24. Tag um ca. 7% an. Dagegen verringert sich der Füllfaktor von 45% auf 41%. Insgesamt steigt der Wirkungsgrad bei dieser Zelle von 0,91% auf 0,95% am 24. Tag an. Die Zelle wurde in diesem Zeitraum nur während der Messungen belichtet und befand sich sonst im Dunkeln. Damit konnte eine gute Stabilität im Zeitraum von 24 Tagen gezeigt werden. Die Zelle unterliegt jedoch Veränderungen, die in diesem Zeitraum den Wirkungsgrad leicht ansteigen lassen, was auf einen Anstieg des Kurzschlussstromes und der offenen Klemmspannung zurückzuführen ist.

Ohne wirksame Verkapselung degradieren die hergestellten organischen Solarzellen ähnlich zum Verhalten in [163] und [164]. Die Degradation an Luft und Wasser wird nach

[163] auf die Grenzflächenrekombination über tiefe Defektzustände in C_{60} zurückgeführt. Diese Defektzustände werden durch das Vorhandensein von Sauerstoff erzeugt. Dies führt weiterhin zu einer Erniedrigung der Potentialbarriere an der $PcCu/C_{60}$ -Grenzfläche. In [164] wurden Solarzellen aus $PcZn$ und C_{60} auf Alterung durch Kontakt mit Wasser oder Sauerstoff mit XPS und TOF-SIMS-Messungen untersucht. Diese wiesen zu Beginn einen Wirkungsgrad von $\approx 1,4\%$ auf und sind damit grob vergleichbar mit den hier hergestellten Zellen. Die in [164] hergestellten Zellen, die unter Stickstoffatmosphäre dauerhaft belichtet wurden, sind stabil über 500 Stunden. Nach 2500 Belichtungsstunden ist der Wirkungsgrad auf fast 50% des ursprünglichen Wirkungsgrades gefallen. Unter Sauerstoff oder Wasser kommt es in [164] zu einer schnellen Verringerung des Kurzschlussstroms und des Füllfaktors innerhalb von 20 Stunden für Kontakt mit Wasser und 100 Stunden für Kontakt mit Sauerstoff. Die offene Klemmspannung bleibt dabei gleich oder steigt weiter an. Die in [164] durchgeführten TOF-SIMS-Untersuchungen zeigen, dass die wichtigsten Degradationsprozesse die Diffusion von Wasser durch die Aluminiumelektroden unter Bildung von Aluminiumoxid an der Grenze des Aluminiumrückkontaktes zu den organischen Schichten, sowie die Diffusion von Wasser in die $PcZn:C_{60}$ -Schicht mit der Entstehung von oxidiertem $PcZn$, sind. Weiterhin führt die Aufnahme von Sauerstoff zu einer Oxidation der dort verwendeten Elektronentransportschicht und von C_{60} . Bei der Nutzung von PEDOT:PSS kann es aufgrund dessen hygroskopischer Natur durch unzureichende Verkapselung zu einer erhöhten Wasseraufnahme in dieser Schicht und damit zu einer Partikelformation kommen, die zu einer Bauteildegradation führt [165].

Die in [163–165] beschriebenen Prozesse können auch nach einer Verkapselung, wie sie in dieser Arbeit genutzt wird, stattfinden. Das beschriebene Verhalten, vor allem das Ansteigen der offenen Klemmspannung, passt gut zu einer leichten Wasser- und Sauerstoffaufnahme analog zu [163, 164]. Jedoch sind die genannten Zeiten nicht quantitativ mit den in dieser Arbeit gefertigten Zellen vergleichbar, da diese in dieser Arbeit nur zur Messung belichtet werden und nicht willentlich Sauerstoff oder Wasser ausgesetzt wurden. Dennoch sollten die hergestellten Solarzellen zu einer guten Vergleichbarkeit möglichst direkt nach der Präparation vermessen werden.

5 Intensitätsmodulierte Fotospannungsspektroskopie zur Untersuchung der Rekombination in Solarzellen aus kleinen Molekülen

Mit Hilfe der IMVS wird in diesem Kapitel die Rekombination bei Solarzellen aus kleinen Molekülen in Form von BHJ-Solarzellen verschiedener Mischungsverhältnisse und Schichtdicken im Vergleich zu einer PHJ-Solarzelle untersucht und diskutiert. Dabei wird auf die prinzipiellen Unterschiede der beiden Strukturen, sowie auf den Einfluss verschiedener Mischungsverhältnisse bei BHJ-Solarzellen eingegangen.

Der Aufbau der in diesem Abschnitt verwendeten BHJ- und PHJ-Solarzellen ist in Abbildung 5.1b bzw. 5.1c schematisch gezeigt. Diese beiden Solarzellenarchitekturen unterscheiden sich in verschiedenen Aspekten: Als absorbierendes Schichtsystem wird in der BHJ-Struktur eine Mischschicht aus Donor PcCu und Akzeptor C₆₀ eingesetzt, die zu einer hohen Grenzfläche zwischen der PcCu- und der C₆₀-Phase führt. Die Grenzfläche hat damit direkten Einfluss auf das Rekombinationsverhalten. Bei der PHJ-Struktur werden die Schichten nacheinander präpariert, so dass sich die Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor auf die Kontaktfläche der PcCu-Schicht und der C₆₀-Schicht beschränkt. Eine nicht-geminale Rekombination ist somit auf diese Kontaktfläche beschränkt. Weiterhin kann es bei der BHJ-Struktur zum Kontakt von PcCu zur Aluminiumelektrode, sowie von C₆₀ zur PEDOT:PSS-Elektrode kommen. Diese ungewünschten Kontakte sind bei der PHJ-Struktur aufgrund des Aufbaus mit den intrinsischen Schichten nicht vorhanden. In der PHJ-Struktur wird weiterhin eine Schicht aus BCP eingesetzt, um C₆₀ ohne Erzeugung von Defekten mit Aluminium zu kontaktieren (siehe Abschnitt 2.1.5.3). Diese Zwischenschicht wird bei den BHJ-Strukturen nicht zur Kontaktierung mit Aluminium benötigt [166, 167].

Der Vorteil der in diesem Kapitel verwendeten BHJ-Struktur ist, dass diese nur aus dem aktiven Mischschichtsystem besteht. So kann dieses isoliert, ohne den Einfluss anderer Zwischenschichten untersucht werden. Dies birgt jedoch die Möglichkeit des Einflusses der vorhin beschriebenen nicht optimierten Kontakte. Im Folgenden werden die verschiedenen Aspekte der BHJ-Struktur im Vergleich zu einer PHJ-Struktur anhand Stromspannungs-Kennlinien im Dunkeln und unter Belichtung, sowie IMVS-Messungen im Hinblick auf den Einfluss der verschiedenen Mischungen und das Kontaktverhalten beschrieben und diskutiert.

Struktur	d nm	PcCu- Anteil %	η %	J_{sc} $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	V_{oc} V	FF %	n_{id}	$R_{s,d}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$R_{sh,d}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$R_{s,i}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$R_{sh,i}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$\frac{J(IV)}{J(-IV)}$	m	τ s
BHJ	65	58	0,64	4,8	0,38	35	*2,21	5,4	4651	38,6	131,2	517	0,93	$7,10 \cdot 10^{-5}$
BHJ	68	51	0,55	4,6	0,36	33	1,85	7,7	173913	40,0	100,0	12514	1,1	$5,09 \cdot 10^{-5}$
BHJ	81	49	0,37	3,8	0,31	31	1,73	3,5	99384	47,5	112,6	15229	0,93	$4,11 \cdot 10^{-5}$
BHJ	100	40	0,53	4,5	0,41	29	1,64	28,7	206003	57,3	113,3	4917	0,74	$2,08 \cdot 10^{-5}$
BHJ	100	60	0,22	2,4	0,34	27	2,09	11,1	351824	146,7	179,0	12237	0,91	$7,85 \cdot 10^{-5}$
BHJ	120	50	0,17	1,8	0,38	24	1,77	102,5	1774809	298,0	214,0	8048	1,02	$1,97 \cdot 10^{-5}$
PHJ	20+40	33	0,70	3,1	0,49	48	-	3,1	35054	45,4	493,9	5008	0,93	$1,42 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 5.1: Leistungsparameter verschiedener hergestellter Solarzellen, bestimmt unter Belichtung mit einem simulierten AM 1.5-Spektrum bei einer Intensität von 100 mW cm^{-2} . *: Der Idealitätsfaktor ist hier wegen einem niedrigen Parallelwiderstand schwer zu bestimmen. m entspricht der Steigung in einem doppeltlogarithmischen Plot von τ über der Lichtintensität I . Aufgrund eines verrauschten Messsignals konnte der Idealitätsfaktor n_{id} nicht für die PHJ bestimmt werden.

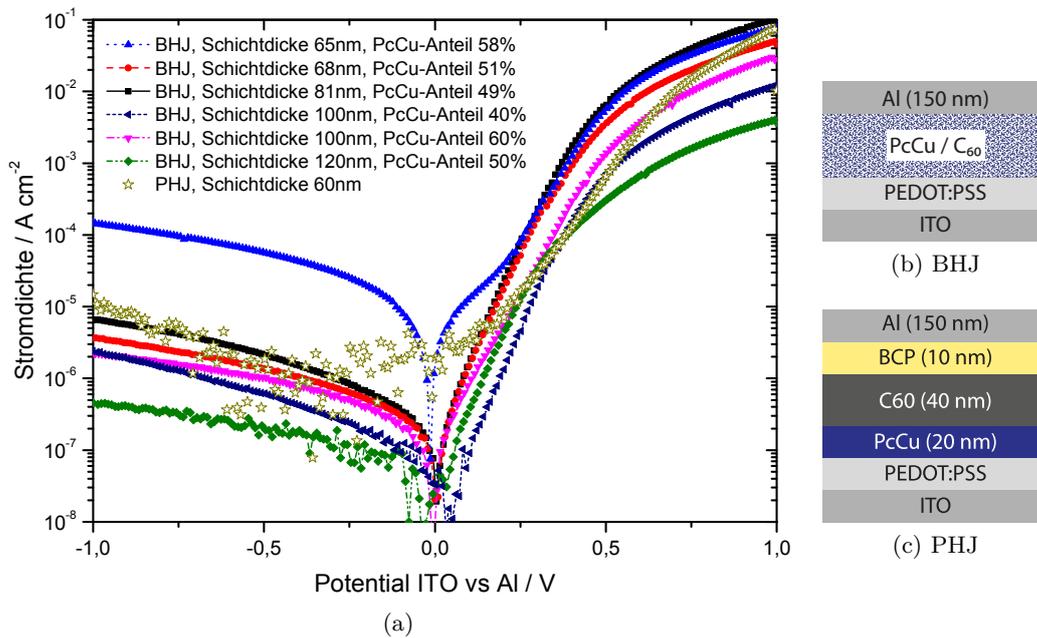


Abbildung 5.1: Dunkelstromkennlinien in halblogarithmischer Darstellung (a) für verschiedene BHJ-Solarzellen (b) verglichen mit einer PHJ-Solarzelle (c). Die Gesamtschichtdicke und der PcCu-Anteil sind in der Legende angegeben.

In Abbildung 5.1 sind die Dunkelkennlinien von BHJ-Solarzellen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen und Schichtdicken sowie eine PHJ-Solarzelle in halblogarithmischer Darstellung gezeigt. Die Gesamtschichtdicke der aktiven Schicht der BHJ-Solarzelle, bestehend aus PcCu und C₆₀, sowie der PcCu-Anteil als Maß für das Mischungsverhältnis ist in der Legende in Abbildung 5.1 angegeben. Alle Solarzellen zeigen gleichrichtendes Verhalten. Für positive Potentiale sind diese in Durchlass, für negative Potentiale in Sperrrichtung geschaltet. Der Strom in Vorwärtsrichtung bei einer Spannung von 1 V ist bei allen Solarzellen um mindestens zwei Größenordnungen höher als der Strom in Sperrrichtung bei -1 V.

Alle BHJ-Solarzellen bis auf die Zelle mit 65 nm Schichtdicke zeigen einen Strom in Sperrrichtung im Bereich von $4 \cdot 10^{-7}$ mA/cm² bis $1 \cdot 10^{-5}$ mA/cm² bei einem Potential von -1 V. Die Ströme in Durchlassrichtung liegen im Bereich von $3 \cdot 10^{-3}$ mA/cm² bis $1 \cdot 10^{-1}$ mA/cm². Mit Hilfe eines linearen Fits im Bereich von 0,85 V bis 1 V wurde in nichtlogarithmischer Darstellung der Serienwiderstand R_s ermittelt. Der Parallelwiderstand bzw. Shunt R_{sh} wurde aus linearen Fits im Bereich von $-0,85$ V bis -1 V ermittelt. Diese Werte sind in Tabelle 5.1 angegeben.

Der Serienwiderstand der einzelnen Solarzellen nimmt mit der Schichtdicke des aktiven Schichtsystems zu (siehe Tabelle 5.1). Eine Ausnahme dazu bildet die Solarzelle mit einer Schichtdicke von 81 nm, sowie die Solarzelle mit einer Schichtdicke von 100 nm und einem PcCu-Anteil von 60 %.

Der Parallelwiderstand ist für alle Solarzellen größer als $100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ (vgl. Tabelle 5.1). Die

Zelle mit 65 nm Gesamtschichtdicke weist im Vergleich zu den anderen BHJ-Zellen einen hohen Leckstrom in Sperrichtung auf, welcher auch für niedriges Potential in Durchlassrichtung beobachtet werden kann, sodass es bei dieser Zelle zu lokalen Kurzschlüssen in Folge von z.B. Verunreinigung gekommen sein muss [168]. In Vorwärtsrichtung wird dieser durch den Rekombinationsstrom in Folge der steigenden Ladungsträgerinjektion oder mögliche Kontaktrekombination in Folge nicht selektiver Kontakte überlagert [116, 123]. Der Parallelwiderstand dieser Zelle ist mit $4651 \Omega \text{ cm}^2$ im Vergleich zu den anderen Solarzellen in Tabelle 5.1 sehr klein.

Bei den anderen BHJ-Solarzellen ist der Leckstrom in Sperrichtung um mindestens eine Größenordnung kleiner. Die Tatsache, dass bei kleinen Spannungen in Durchlassrichtung fast kein linearer ohmscher Strom zu erkennen ist, spricht für hohe Parallelwiderstände. Diese sind bei den BHJ-Solarzellen immer näherungsweise größer als $100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ (siehe Tabelle 5.1) mit Ausnahme der Solarzelle mit 65 nm Gesamtschichtdicke. Analog zum Serienwiderstand zeigt sich ein Trend mit der Erhöhung der Schichtdicke und dem PcCu-Anteil zu höheren Parallelwiderständen. Die Solarzellen mit 65 nm und 81 nm Schichtdicke bilden jedoch eine Ausnahme. Dies ist zur erwarten, da der Gesamtwiderstand des Systems auf PcCu und C_{60} mit einer Erhöhung der Schichtdicke steigt.

Für den Idealitätsfaktor (siehe Tabelle 5.1), extrahiert aus dem exponentiellen Bereich von 0,1 V bis 0,35 V, ergeben sich ähnliche Werte, die mit dem Anteil von PcCu in der Mischschicht korrelieren. So ergibt sich für die Zelle mit 100 nm Gesamtschichtdicke und 40 % PcCu-Anteil ein mittlerer Idealitätsfaktor von 1,64, der für die Zelle mit 100 nm Gesamtschichtdicke und 60 % PcCu-Anteil auf 2,09 ansteigt. Für 50 % PcCu-Anteil ergeben sich Idealitätsfaktoren im Bereich von 1,73 bis 1,85. Die Veränderung des Idealitätsfaktors kann verschiedene Ursachen haben, da sich mehrere Prozesse überlagern. So werden in [169] Ladungsträger in tiefen Fallenzuständen des Materials, welches den Transport dominiert (hier C_{60}), als Ursprung der Veränderung des Idealitätsfaktors, bestimmt aus der Dunkelkennlinie, diskutiert. Anhand von Dioden, bestehend aus nur einem einzelnen Material, wurde für die jeweiligen Materialien ein Idealitätsfaktor bestimmt. Eine Abweichung von eins wurde einer Verletzung der Einstein-Beziehung zugeschrieben, die durch Ladungsträger in tiefen Fallenzuständen zu Stande kommt, welche nicht im thermischen Gleichgewicht mit den freien, transportbestimmenden Ladungsträgern sind [169]. Der bestimmte Idealitätsfaktor für die Mischschicht sei nach [169] unabhängig vom Rekombinationsmechanismus. Durch unterschiedliche (Einzel-)Idealitätsfaktoren von PcCu und C_{60} könnte der Idealitätsfaktor der Mischschicht je nach Mischungsverhältnis steigen oder sinken. In diesem Fall würden die jeweiligen Idealitätsfaktoren der Materialien und das Mischungsverhältnis den Idealitätsfaktor der BHJ-Solarzelle bestimmen.

In anderen Fällen wird der Idealitätsfaktor als Maß für unterschiedliche Rekombinationsmechanismen verwendet. Generell beträgt der Idealitätsfaktor eins für bimolekulare Rekombination oder Kontaktrekombination und zwei für fallenunterstützte Rekombination [116, 119, 120]. Damit ließe sich der Anstieg des Idealitätsfaktors (von 1,64 auf 2,09) mit dem PcCu-Anteil so erklären, dass es mit steigendem PcCu-Anteil zu einer erhöhten Anzahl von Fallenzuständen und somit zu einer Dominanz der fallenunterstützten Rekombination (gegenüber Kontaktrekombination oder bimolekularer Rekombination) kommt.

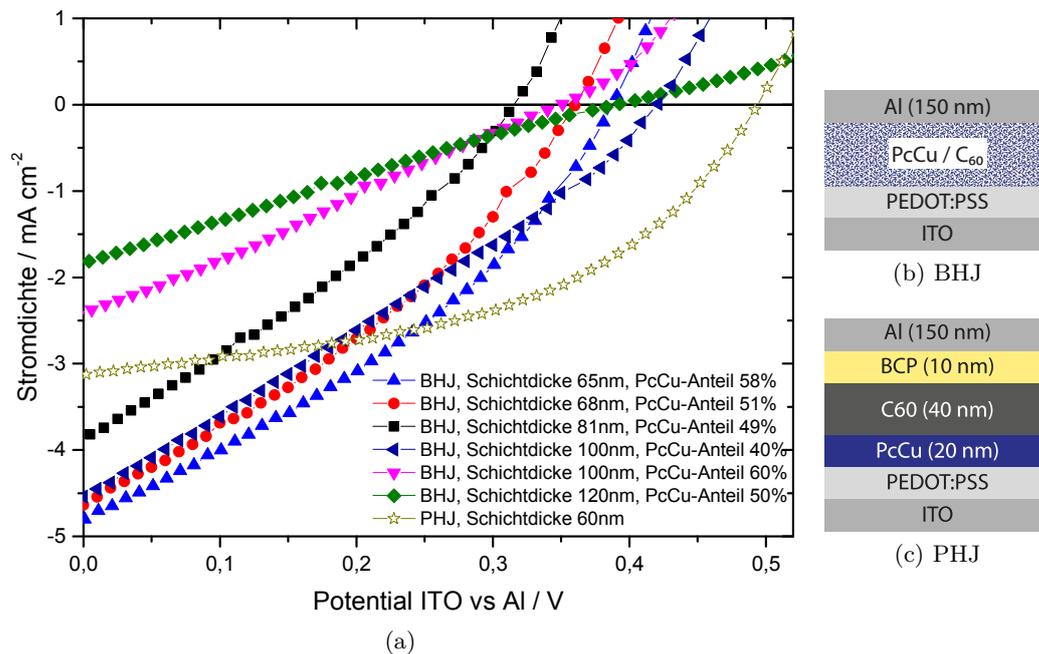


Abbildung 5.2: Strom-Spannungs-Charakteristik unter Belichtung mit simuliertem AM 1.5-Spektrum bei 100 mW cm^{-2} für verschiedene BHJ-Solarzellen verglichen mit einer PHJ-Solarzelle. Die Gesamtschichtdicke und der PcCu-Anteil sind in der Legende angegeben.

In Abbildung 5.2 sind die Strom-Spannungs-Charakteristika unter Belichtung mit simuliertem AM 1.5-Spektrum bei einer Intensität von 100 mW/cm^2 für eine Serie von verschiedenen Mischungen und Gesamtschichtdicken von BHJ-Solarzellen verglichen mit einer PHJ-Solarzelle mit optimierten Kontakten durch eine zusätzliche BCP-Schicht unter dem Aluminium-Kontakt gezeigt. Die Kontakte der PHJ-Solarzelle sind weiterhin dadurch optimaler gestaltet, dass PcCu keinen Kontakt zu BCP/Al und C₆₀ keinen Kontakt zu PEDOT:PSS hat.

Die Solarzelle mit planarem Heteroübergang (PHJ) hat eine höhere offene Klemmspannung V_{oc} und einen höheren Füllfaktor FF verglichen mit den verschiedenen Mischungen der BHJ-Solarzellen (vgl. Tabelle 5.1). Beides kann mittels verminderter Rekombination der Ladungsträger erklärt werden. Dies wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels im Rahmen der Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer mittels IMVS diskutiert. Weiterhin kann es in Mischschichten von Donor- und Akzeptormolekülen zu einer Verschiebung des HOMO von PcCu und des LUMO von C₆₀ kommen [70, 95]. Die niedrigere offene Klemmspannung in BHJ-Struktur gegenüber der PHJ-Struktur könnte nach [95] auch durch einen verminderten HOMO-LUMO-Abstand in der Mischschicht erklärt werden. Dies wird im Rahmen der Diskussion des Rekombinationsverhaltens genauer erörtert. Der Kurzschlussstrom ist höher für die BHJ-Solarzellen verglichen mit der PHJ-Solarzelle mit vergleichbarer Schichtdicke, was durch erhöhte Exzitonendissoziation durch die erhöhte innere Grenzfläche erklärt werden kann.

Dies wird wahrscheinlich überkompensiert durch hohen Serienwiderstand oder schlechten Kontakt (S-Knick, vgl. Abschnitt 4.1) für die dickeren Filme mit hohem PcCu-Anteil. Für die Solarzelle mit 120 nm Schichtdicke und einem PcCu-Anteil von 50 % ist dies auf den erhöhten Serienwiderstand $R_{s,d}$ zurückzuführen (vgl. Tabelle 5.1), der mehr als das zehnfache der Zellen mit niedrigerer Schichtdicke beträgt. Dadurch sinken der Kurzschlussstrom und Füllfaktor stark ab (vgl. 2.4.1.1). Die Solarzelle mit einer Schichtdicke von 100 nm und einem PcCu-Anteil von 60 % weist einen Serienwiderstand von $11,1 \Omega \text{ cm}^2$ auf, welcher grob im Bereich der dünneren Solarzellen liegt (vgl. Tabelle 6.1). In diesem Fall kann der Serienwiderstand alleine nicht den niedrigeren Kurzschlussstrom und Füllfaktor erklären. Hier könnte es auch zu einem schlechten Kontakt z.B. des Aluminiums zu C_{60} gekommen sein, so dass es unter Belichtung an diesem Kontakt zur Ausbildung von Raumladungen kommt, was sich in der Ausbildung eines S-Knicks im Bereich von ca. 0,3 V äußert (vgl. Abschnitt 4).

Der Serienwiderstand $R_{s,i}$ kann unter Belichtung aus der Steigung der Strom-Spannungskennlinie im Bereich der offenen Klemmspannung abgeschätzt werden (vgl. Abschnitt 2.4.1.1). Die sich daraus ergebenden Werte $R_{s,i}$ (vgl. Tabelle 6.1) sind höher als die, die sich aus der Dunkelkennlinie ergeben. Dies kann daraus resultieren, dass bei der Messung der Dunkelkennlinien Ladungsträger injiziert werden, bei der Messung der Hellkennlinie jedoch die Extraktion von fotogenerierten Ladungsträgern dominiert. Der Serienwiderstand unter Belichtung, bestimmt im Bereich von V_{oc} , wird demzufolge zusätzlich durch vorhandene Extraktionsbarrieren oder nicht effiziente Ladungskollektion beeinflusst. Der Serienwiderstand $R_{s,i}$ steigt dabei für BHJ-Solarzellen mit der Gesamtschichtdicke an. Der Serienwiderstand der PHJ-Solarzelle liegt im Bereich der BHJ-Solarzellen mit ähnlicher Gesamtschichtdicke.

Der Parallelwiderstand $R_{sh,i}$ kann unter Belichtung anhand der Steigung der Strom-Spannungskennlinie bei ca. 0 V abgeschätzt werden (vgl. Abschnitt 2.4.1.1). Die bestimmten Werte sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Werte der Parallelwiderstände liegen für die Zellen mit niedriger Gesamtschichtdicke, sowie für die Zelle mit 100 nm Schichtdicke und einem PcCu-Anteil von 40 % in einem ähnlichen Bereich von $100 \Omega \text{ cm}^2$ bis $131 \Omega \text{ cm}^2$. Die Zelle mit 60 % PcCu-Anteil als auch die Zelle mit 120 nm Schichtdicke haben Parallelwiderstände von $179 \Omega \text{ cm}^2$ bis $214 \Omega \text{ cm}^2$ und liegen damit höher. Dabei kann ein Anstieg des Parallelwiderstandes unter Belichtung mit der in der Zelle enthaltenen PcCu-Menge vermutet werden. Eine klare Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis zeigt sich nicht. Der Parallelwiderstand der PHJ-Solarzelle ist um mehr als Faktor 2 größer als der höchste Parallelwiderstand der BHJ-Solarzellen. Dies lässt sich auf die unterschiedlichen Kontakte zurückführen. Durch den Kontakt von PcCu zu Aluminium und den Kontakt von C_{60} kann es in BHJ-Solarzellen zu Kontaktrekombination kommen, was sich in einem niedrigen Parallelwiderstand unter Belichtung zeigt. Diese (ungewünschten) Kontakte sind in der Struktur der PHJ-Solarzelle nicht vorhanden (vgl. Abbildung 5.1c).

Zur Untersuchung der soeben geschilderten Veränderungen im Wirkungsgrad, vor allem um den Parameter der offenen Klemmspannungen zu untersuchen, wurden IMVS-Messungen durchgeführt. Über diese Messungen kann eine Aussage über die Lebensdauer der generierten Ladungsträger bzw. der Rekombinationsrate bei offenen Klemmen ge-

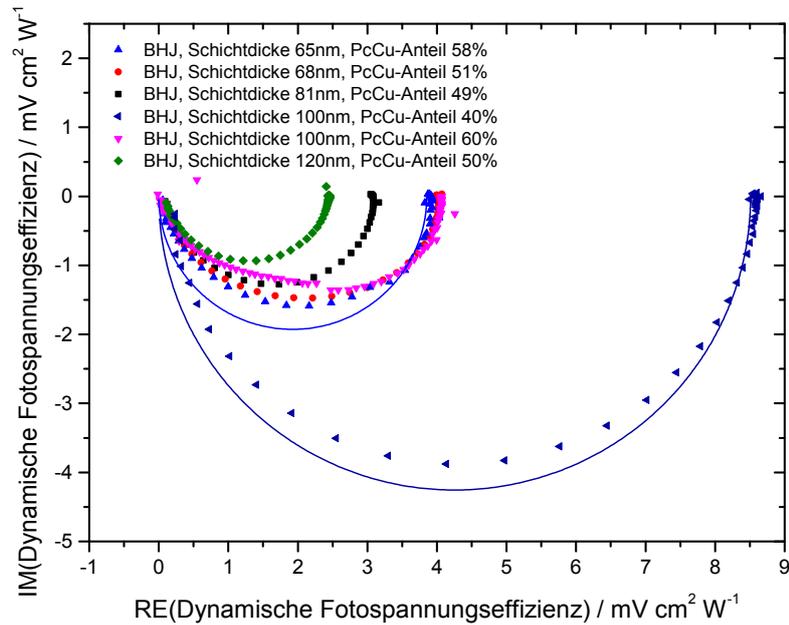


Abbildung 5.3: Exemplarische Darstellung der IMVS-Messungen im Nyquist-Plot unter Belichtung mit einer roten LED (632 nm) bei einer Intensität von 10 W m^{-2} für verschiedene BHJ-Solarzellen. Die Mischungsverhältnisse und Gesamtschichtdicken sind in der Legende angegeben. Für die Zelle mit 65 nm Schichtdicke und die Zelle mit 100 nm Schichtdicke und 40 % PcCu-Anteil sind die Fits als Linien dargestellt. Das korrigierte R^2 ist für alle in diesem Kapitel durchgeführten Fits größer als 0,95.

macht werden (vgl. Kapitel 2.4.2). Die mittlere Ladungsträgerlebensdauer wurde über die minimale Frequenz des Nyquist-Plots der Spannungsmodulation in Folge der Belichtung mit sinusoidalem Licht einer Leuchtdiode [136] mit einer Wellenlänge von 440 nm für die Absorption in C_{60} und 632 nm für die Absorption nur in PcCu bestimmt (siehe Abschnitt 6.2.2). In Abbildung 5.3 sind exemplarisch die Messergebnisse für BHJ-Solarzellen mit verschiedenen Schichtdicken und Mischungsverhältnissen von Donor- und Akzeptormolekül für die Belichtung mit Licht der Wellenlänge 632 nm (rote Leuchtdiode) bei einer Lichtintensität von 10 W m^{-2} gezeigt. Charakteristisch für die Lebensdauer der generierten Ladungsträger ist die Frequenz am Minimum des Nyquist-Plots. Der Durchmesser der Plots ist gegeben durch Gleichung (2.71), d.h. dieser ist abhängig von der Modulationsamplitude des Lichtes im Verhältnis zur Hintergrundintensität, sowie der Veränderung von V_{oc} mit der Lichtintensität. Durch die unterschiedliche Veränderung von V_{oc} mit der Lichtintensität bei diesen Zellen erhält man unterschiedliche Durchmesser der Messdaten im Nyquist-Plot. Die Form der Nyquist-Plots entspricht nicht ganz dem Idealfall eines Halbkreises. Eine solche Stauchung kann aus einer Verteilung von (ähnlichen) Lebensdauern resultieren [145]. Die aus den Minima der Nyquist-Plots bestimmten Frequenzen bei verschiedenen Lichtintensitäten können direkt als Lebensdauer eines angeregten Zustandes nach Absorption eines Photons gegen die Lichtintensität aufgetragen werden (vgl. Abschnitt 2.4.2). Die in Abbildung 5.4 gezeigten Lebensdauern wurden über einen Fit

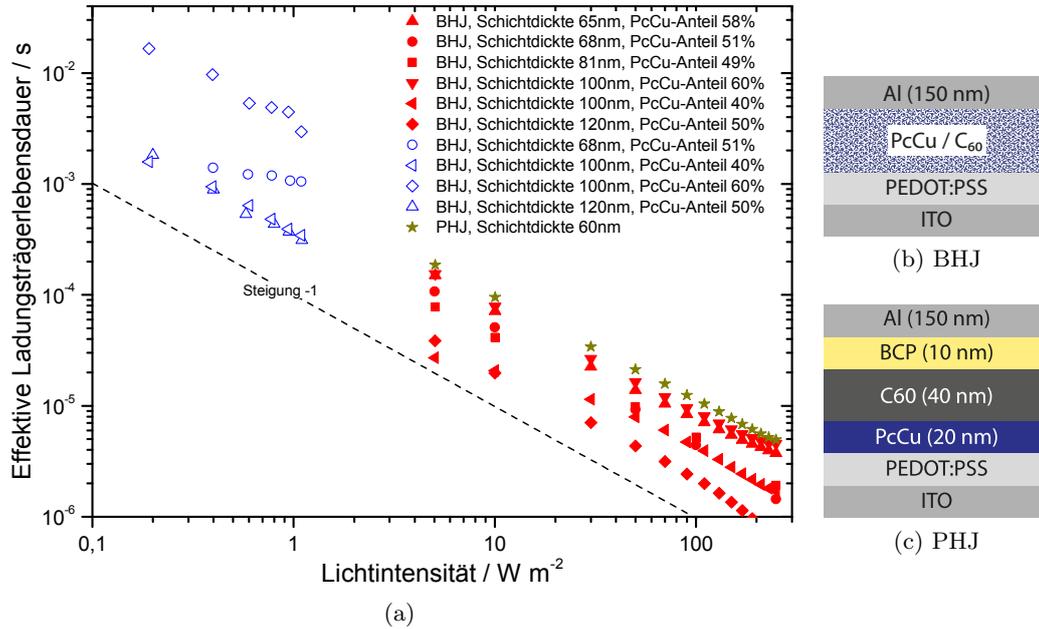


Abbildung 5.4: Effektive Ladungsträgerlebensdauer in Abhängigkeit von der Lichtintensität für BHJ-Solarzellen verschiedener Mischungsverhältnisse und Schichtdicken, sowie einer PHJ-Solarzelle. Gefüllte, rote Symbole kennzeichnen die Belichtung mit einer roten Leuchtdiode (632 nm) für Absorption in PcCu, ungefüllte, blaue Symbole kennzeichnen die Belichtung mit blauem Licht (440 nm) für Absorption in C₆₀. Die PHJ-Solarzelle wurde mit der roten LED vermessen.

mit Gleichung (2.64) bestimmt. Für die Zelle mit 65 nm Schichtdicke und die Zelle mit 100 nm Schichtdicke und 40 % PcCu-Anteil sind die Fits als Linien dargestellt (Abbildung 5.3). Das korrigierte R^2 , welches sich aus der Kurvenanpassung an die IMVS-Messdaten ergibt, ist für alle in diesem Kapitel durchgeführten Fits größer als 0,95, woraus sich trotz augenscheinlicher Abweichung eine hohe Güte für die Anpassung ergibt.

Die effektive Lebensdauer τ verringert sich linear mit steigender Lichtintensität I für beide Wellenlängen in einem doppelt logarithmischen Plot für die gemischten Schichten sowie für die Solarzelle mit planarem Heteroübergang. Dies entspricht einer Proportionalität von $\tau \propto I^m$. Durch lineare Fits an die Daten aus Abbildung 5.4 wurde die Steigung m bestimmt. Die bestimmten Werte sind in Tabelle 5.1 angegeben. Im Mittel ergibt sich ein Wert von 0,93 für den Exponenten m . Eine solche Charakteristik wird für eine Rekombinationsrate proportional zu der Ladungsträgerkonzentration im Film nach dem Langevin Modell [170] erwartet. Die nahezu konstante Steigung von ca. -1 lässt sich durch Rekombination zwischen den fotogenerierten Ladungsträgern erklären, wobei die Ladungsträgerdichte für Löcher oder Elektronen linear mit der Intensität steigt und die jeweils andere konstant bleibt [170]. Die konstante Charakteristik für die Absorption in PcCu (632 nm) und C₆₀ (440 nm) zeigt, dass der Ursprung der Ladungsträger, entweder generiert durch Exzitonendissoziation in PcCu oder in C₆₀, die Rekombination nicht beeinflusst. Dies ist konsistent mit der Erwartung eines schnellen Exzitonendis-

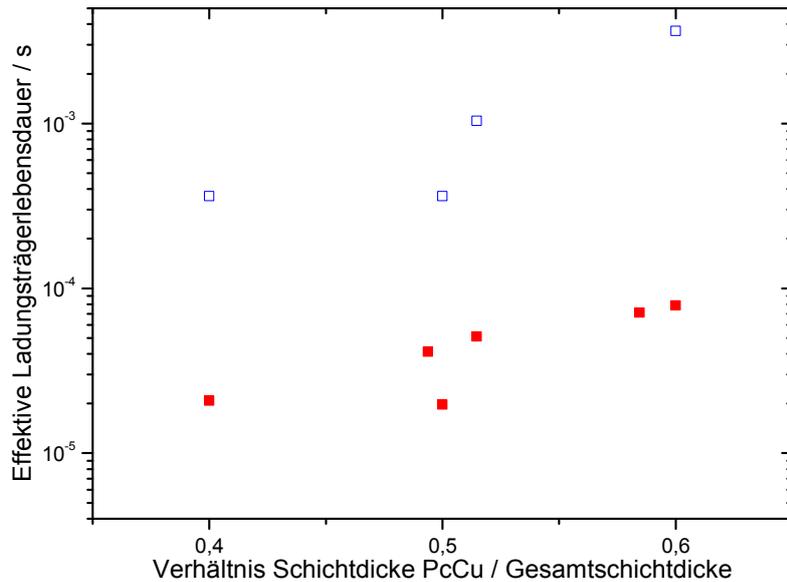


Abbildung 5.5: Effektive Ladungsträgerlebensdauer für verschiedene Mischungsverhältnisse von Donor PcCu und Akzeptor C₆₀ in BHJ-Solarzellen. Gefüllte, rote Symbole geben die Belichtung bestimmt bei einer Lichtintensität von 10 W m⁻² mit Licht der Wellenlänge 632 nm an, nicht gefüllte, blaue Symbole die Belichtung bei einer Lichtintensität von 1 W m⁻² mit Licht der Wellenlänge 440 nm. Die höhere Lebensdauer bei Belichtung von C₆₀ verglichen mit PcCu kommt dabei durch die unterschiedliche Lichtintensität zu Stande.

soziationsprozesses, gefolgt von erfolgreicher Separation oder möglicher nicht-geminaler Rekombination von Ladungsträgern. Durch die höhere Extinktion von PcCu bei Licht der Wellenlänge von 632 nm, verglichen mit der niedrigeren Extinktion von C₆₀ bei 440 nm, weist Licht der Wellenlänge 440 nm ein gleichmäßigeres Absorptionsprofil auf. Dies sollte nach Abschnitt 6.2.2 jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Bestimmung der Lebensdauer haben. Ein unterschiedliches Einfangverhalten von Ladungsträgern, abhängig von der Anregung von Donor oder Akzeptor, wie in [103], wurde hier nicht beobachtet. In [103] wurden anhand von Fotoleitfähigkeitsmessungen an F₁₆PcCu und SubPcBCl gefangene Ladungsträger in isolierten Domänen in SubPcBCl nur nach Absorption in SubPcBCl beobachtet.

Die Mischschichten zeigen bei jeder Lichtintensität kleinere Lebensdauern als die Zelle mit einem planaren Heteroübergang, was sich durch eine höhere Rekombination in der Mischung von Donor- und Akzeptormolekülen erklären lässt. Die Mischung von Donor- und Akzeptormolekülen führt zu einer höheren Kontaktfläche zwischen den beiden Phasen, so dass die Rekombination an der Grenzfläche erhöht ist. Dies wurde auch in [26] beobachtet. Weiterhin kann es auch zur Kontaktrekombination am Übergang von C₆₀ zu PEDOT:PSS und von PcCu zu Aluminium kommen [116], da bei der BHJ-Struktur diese (ungewünschten) Kontakte vorhanden sind, jedoch nicht bei der PHJ-Struktur.

Bei einem Vergleich der Lebensdauern bei einer festen Lichtintensität als einfachstes Maß

für die Ladungsträgergenerationsrate oder bei festen absorbierten Photonenzahlen als Maß für die Generationsrate korrigiert gegenüber unterschiedlicher Absorption (siehe Anhang B.1), kann eine Abhängigkeit der Lebensdauer vom Mischungsverhältnis bestimmt werden (siehe Abbildung 5.5). Um diese Veränderungen zu diskutieren, wird eine konstante Exzitonendissoziationseffizienz für die diskutierten Mischungsverhältnisse angenommen. Diese Annahme sollte gültig sein, da eine Ausbeute von 100% in der Fachliteratur für solche Zellen berichtet und über Monte-Carlo-Simulationen begründet wurde [73].

Ein höherer PcCu-Anteil führt zu einer erhöhten mittleren Lebensdauer und damit verminderter Rekombinationswahrscheinlichkeit. So zeigen die BHJ-Solarzellen mit 65 nm und 100 nm Schichtdicke, sowie einem PcCu-Anteil von ca. 60 % die höchsten Lebensdauern im Vergleich mit den anderen BHJ-Solarzellen mit niedrigerem PcCu-Anteil (siehe Tabelle 5.1). Dies kann anhand von verschiedenen Modellen diskutiert werden. Da der Kontakt der PcCu-Moleküle zu der Aluminium-Schicht und der Kontakt der C₆₀-Moleküle zu der PEDOT:PSS-Schicht nicht durch Blockadeschichten verhindert wird, können diese Kontakte einen ungewünschten Rücktransfer [170] der Ladungsträger hervorrufen, was auch durch den niedrigen Parallelwiderstand unter Belichtung in den Zellen unterstrichen wird (siehe Abbildung 5.2). Eine Korrelation der Parallelwiderstände, bestimmt im Dunkeln und unter Belichtung, zu den Lebensdauern τ für die verschiedenen Mischungsverhältnisse konnte jedoch nicht festgestellt werden (vgl. Tabelle 5.1), so dass ein Anstieg der Lebensdauer mit dem PcCu-Anteil nicht aus der Vermeidung eines ungewünschten Rücktransfers resultieren muss.

Betrachtet man die hohe Elektronenbeweglichkeit in C₆₀ verglichen mit der niedrigen Lochbeweglichkeit im PcCu [71], sollte der Rücktransfer stärker betont an der C₆₀/PEDOT:PSS-Grenzfläche, verglichen mit der PcCu/Al-Grenzfläche, auftreten. Die Belichtungsrichtung in allen Experimenten von der ITO/PEDOT:PSS Richtung führt zu einer höheren Exzitonengeneration in der Nähe des PEDOT:PSS-Kontaktes, was weiter die Relevanz dieses Kontaktes für den Rücktransfer erhöht. Licht mit der Wellenlänge von 632 nm wird nur von PcCu absorbiert, Licht der Wellenlänge 440 nm nur von C₆₀. PcCu absorbiert bei 632 nm stärker als C₆₀ bei 440 nm Wellenlänge, so dass im Fall der PcCu Absorption eine hohe Ladungsträgerdichte in der Nähe des PEDOT:PSS-Kontaktes erzeugt wird. Bei Belichtung des C₆₀ wird aufgrund der niedrigeren Absorption eine gleichmäßigere Ladungsverteilung in der gesamten Mischschicht erreicht. Die Kontaktfläche von C₆₀ mit PEDOT:PSS und demzufolge die Wahrscheinlichkeit eines solchen Rücktransfers am C₆₀/PEDOT:PSS-Kontaktes sollte sich mit niedriger werdendem C₆₀ Anteil (Erhöhung des PcCu-Anteils) verringern. Die Wahrscheinlichkeit eines Rücktransfers eines Lochs von PcCu auf Al sollte demnach bei einer Erhöhung des PcCu-Anteils ansteigen, mit der Folge einer erhöhten Rekombination bzw. sinkender Lebensdauer. Am Kontakt von PcCu zu Aluminium liegt jedoch eine geringere Generationsrate aufgrund des Absorptionsprofils bei Belichtung von der ITO-Seite vor, was die Relevanz dieses Kontaktes mindert. Ein Rücktransfer eines Lochs an PcCu/Al würde demnach nicht die Charakteristik in Abbildung 5.5 erklären, jedoch ein *Rücktransfer an C₆₀/PEDOT:PSS*.

Neben einem Rücktransfer kann Rekombination auch an der Grenzfläche zwischen PcCu und C₆₀, besonders an *isolierten Domänen von PcCu*, betrachtet werden [171]. Ein hö-

herer Anteil von PcCu in der Mischschicht begünstigt eine verringerte Ausbildung von isolierten PcCu-Domänen. Dadurch würde die Anzahl von gefangenen Löchern reduziert, woraus eine niedrigere Rekombinationswahrscheinlichkeit und damit höhere Lebensdauer folgt. Durch die um mindestens zwei Größenordnungen kleinere Lochbeweglichkeit in PcCu gegenüber der Elektronenbeweglichkeit in C₆₀ [71] ist zu erwarten, dass die Rekombination durch die Elektronen im C₆₀ bestimmt wird. Der Einfang von Ladungsträgern in isolierten Molekülverbänden wurde auch in [103] beobachtet. Eine kleinere Anzahl isolierter Domänen kann für eine Erhöhung des PcCu-Anteils trotz weitgehend konstanter Kristallinität der PcCu-Domänen für verschiedene Mischungsverhältnisse [172] erwartet werden.

Analog dazu lässt sich die Ausbildung von *isolierten C₆₀-Domänen* betrachten. Bei Erhöhung des PcCu-Anteils in der Mischschicht sinkt der C₆₀-Anteil. Demzufolge ist zu erwarten, dass die Anzahl isolierter C₆₀-Domänen ansteigt, so dass die Wahrscheinlichkeit steigt, dass Elektronen in diesen isolierten C₆₀-Domänen eingefangen werden. Eine Rekombination von einem frei beweglichen Loch (in PcCu) mit der mit einem Elektron besetzten Falle wird demnach von der Leitfähigkeit bzw. der Lochbeweglichkeit in PcCu bestimmt, die für die hier diskutierten Mischungsverhältnisse immer um mindestens zwei Größenordnungen geringer ist, als die Elektronenbeweglichkeit in C₆₀ [71]. Dabei wird in dieser Überlegung die Veränderung der Beweglichkeiten mit dem Mischungsverhältnis als unverändert angenommen und davon ausgegangen, dass die Rekombination früher stattfindet als das Freilassen eines in einer Domäne gefangenen Elektrons. Steigt demnach die Anzahl der isolierten C₆₀-Domänen, findet vermehrt „langsame“ Rekombination bestimmt durch die Löcher, welche eine niedrigere Beweglichkeit aufweisen als die Elektronen, statt, was die Lebensdauer steigen lässt. Diese Möglichkeit wird unterstrichen durch die mögliche Existenz von tief liegenden Fallenzuständen in der C₆₀-Phase. Eine Abhängigkeit der Ausbildung der Fallenzustände vom Mischungsverhältnis wurde in [173] nicht untersucht. Damit könnten diese Mechanismen auch zu der Charakteristik, wie in den vorliegenden Mischungen beobachtet, führen (Abbildung 5.5).

Nach der modifizierten Langevin-Theorie von Koster et al. [114] ist die bimolekulare Rekombination bestimmt vom Ladungsträger mit der niedrigeren Beweglichkeit (siehe Abschnitt 2.2.3). Aufgrund einer niedrigeren Ladungsträgerbeweglichkeit von Löchern in PcCu als von Elektronen in C₆₀ (siehe 2.1.5.1 und 2.1.5.2) ist damit die bimolekulare Rekombination bestimmt von Löchern in PcCu. Eine verminderte Lochbeweglichkeit bei gleicher Elektronenkonzentration würde demnach zu einer verminderten Grenzflächenrekombination führen (vgl. 2.2.3). Eine solche verminderte Lochbeweglichkeit in der Mischung wird jedoch für einen erhöhten C₆₀-Anteil (verringerten PcCu-Anteil) erwartet [71]. Diese Überlegung steht damit entgegen der Beobachtung und kann damit nicht die Erhöhung der Lebensdauer bei einer Erhöhung des PcCu-Anteils erklären.

Eine andere Möglichkeit für eine Erhöhung der Lebensdauer könnte eine niedrigere Lochkonzentration in der PcCu-Phase sein. Diese könnte durch eine Erhöhung des Volumens bei gleichbleibender Ladungsträgeranzahl zustande kommen. Nach der modifizierten Langevin-Theorie von Koster et. al [114] steigt die Rekombinationsrate linear mit der Ladungsträgerkonzentration des Ladungsträgers mit niedrigerer Beweglichkeit (Löcher im

PcCu) (vgl. Gleichungen (2.15) und (2.18)). Eine Änderung im Mischungsverhältnis von 40% auf 60% PcCu würde einen Faktor 1,5 im Volumen und invers einen Faktor $2/3$ in der Ladungsträgerkonzentration, damit also $2/3$ der Rekombination und somit 1,5 in der erwarteten Lebensdauer ausmachen. Dieser Mechanismus würde damit nicht den Faktor 4 wie in unseren Experimenten erklären (Abbildung 5.5).

Der Einfang von Ladungsträgern in Fallenzuständen und die verzögerte Freisetzung kann auch zu einer erhöhten Lebensdauer führen. Dabei müsste jedoch die Anzahl der Fallenzustände gegenüber der Anzahl der freien Ladungsträger dominieren, was für einen erhöhten PcCu-Anteil aufgrund der reduzierten Ausbildung von isolierten Domänen nicht zu erwarten ist.

Obwohl eine Verschiebung der Energieniveaus durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse in der PcCu- oder der C_{60} -Phase [70, 115, 174] einen signifikanten Einfluss auf die Kontakt- oder Grenzflächenformation haben kann, gibt es keine klaren Hinweise durch die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente, dass solche Verschiebungen eine Ursache für die beobachteten Veränderungen in der Rekombination und der Lebensdauer sind. Da die qualitative Abhängigkeit der Lebensdauer vom Mischungsverhältnis unabhängig von dem Ursprung der Exzitonen ist, was man in Abbildung 5.5 für die Belichtung mit einer Wellenlänge von 440 nm (Absorption nur in C_{60}), verglichen mit der Belichtung mit einer Wellenlänge von 632 nm (Absorption nur in PcCu) sieht, ist eine Abhängigkeit von Veränderungen in der Exzitonendiffusion, wie in Mischungen in [175] ausgeschlossen.

Der Anstieg der Lebensdauer mit dem PcCu-Anteil in der aktiven Schicht kann nach diesen Überlegungen entweder durch einen Rücktransfer eines Elektrons am Kontakt von C_{60} zu PEDOT:PSS, einem kleineren Anteil isolierter PcCu-Domänen bzw. einem erhöhten Anteil isolierte C_{60} -Domänen und damit „langsamer“ Rekombination erklärt werden. Dies wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit genauer erörtert.

6 Abhängigkeit der Lebensdauer von Mischungsverhältnis und Solarzellenarchitektur

In diesem Kapitel soll der Einfluss von verschiedenen Mischungsverhältnissen von Donor PcCu und Akzeptor C₆₀ in der IBHJ-Architektur, bei der an den Kontakten jeweils eine 5 nm dicke intrinsische Schicht eingefügt wurde, auf die Ladungsträgerrekombination untersucht und erörtert werden. Weiterhin wird der Einfluss der Architekturen PHJ, IBHJ, und PM-BHJ auf die Solarzellenparameter und Rekombination diskutiert. Dabei wird als erstes die Selektivität des ITO/PEDOT:PSS-Kontaktes und die Eignung von 5 nm dicken Reinschichten überprüft. Im Anschluss wird auf die Solarzellenparameter im Hinblick auf unterschiedliche Mischungsverhältnisse und Zellarchitekturen eingegangen. Das Kapitel schließt ab mit der Diskussion der Rekombination bei den zuvor genannten Solarzellensystemen.

6.1 Präparation und Überprüfung von selektiven Kontakten

Basierend auf den Erkenntnissen des Kapitels 5 soll in diesem Kapitel der Kontakt PEDOT:PSS/PcCu als Bereich für nicht-geminale Rekombination oder Oberflächenrekombination überprüft werden. Dazu wird die Selektivität des Kontaktes durch Herstellen eines PEDOT:PSS (Clevios 4083)/C₆₀ Übergangs überprüft und mit dem Kontaktverhalten eines Schichtsystems PEDOT:PSS (Clevios 4083)/PcCu/C₆₀ verglichen. Die beiden Schichtsysteme unterscheiden sich durch die zusätzliche 5 nm dicke intrinsische PcCu-Schicht. Mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopieaufnahmen wird die Morphologie der PcCu-Schicht und die Bedeckung der PEDOT:PSS-Schicht mit den PcCu-Molekülen untersucht. Über eine Strom-Spannungs-Charakteristik wird analysiert, wie sich diese PcCu-Reinschicht auf das Kontaktverhalten auswirkt.

In Abbildung 6.1a ist eine Rasterkraftmikroskopieaufnahme von Clevios VP AI 4083 (Herstellung siehe 3.2.2) gezeigt. Die Höhenunterschiede in der Rasterkraftmikroskopieaufnahme betragen ca. 15 nm. Auf eine solche PEDOT:PSS Schicht werden 5 nm PcCu mit einer Aufdampftrate von ca. 3 nm/min aufgedampft. Eine AFM-Aufnahme einer PcCu-Schicht auf Clevios 4083 ist in Abbildung 6.1b zu sehen. Die Höhenunterschiede betragen in dieser Aufnahme ca. 9 nm. Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass PcCu noch die Untergrundstruktur abbildet, sowie nahezu die ganze PEDOT:PSS-Oberfläche belegt ist. Vor allem in den dunklen Bereichen, sowie in den Zwischenräumen der PcCu-Moleküle bleibt jedoch die Möglichkeit des Kontaktes zur darunter liegenden PEDOT:PSS-Schicht. Eine

weitere Erhöhung der Schichtdicke der 5 nm dicken PcCu-Schicht würde jedoch zu erhöhter Absorption in dieser Reinschicht führen, was bei der Untersuchung der Mischschichten unter Belichtung nicht gewünscht ist. Weiterhin würde dies die Untersuchungen bezüglich der Rekombination in der Mischschicht stärker beeinflussen. Zum Erreichen des optimalen Kompromisses zwischen Rekombination, Ladungsträgerseparation und optimalen Kontakten sollte die reine PcCu-Zwischenschicht dicker als hier untersucht, aufgebracht werden. Dies wird in Abschnitt 6.3.1 und 6.3.3 anhand einer PM-BHJ-Zelle diskutiert.

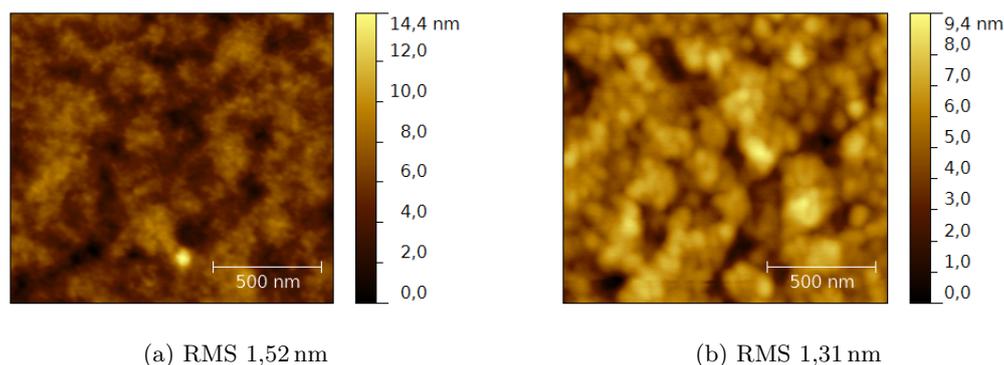


Abbildung 6.1: Rasterkraftmikroskopieaufnahme von (a) Clevios 4083 auf einem Indium-Zinn-Oxid Substrat und (b) von einer 5 nm dicken PcCu, aufgedampft mit einer Rate von 3 nm/min, auf Clevios 4083 auf einem Indium-Zinn-Oxid-Substrat. Die Schichtdicke des Clevios 4083 beträgt ca. 75 nm (siehe Abschnitt 3.2.2).

Zusätzlich zu den Rasterkraftmikroskopieaufnahmen wurden Strom-Spannungskennlinien verschiedener Schichtsysteme aufgenommen und analysiert. In Abbildung 6.2 ist der Übergang PEDOT:PSS/C₆₀ (40 nm) verglichen mit dem Übergang PEDOT:PSS/PcCu (5 nm)/C₆₀ (40 nm) gezeigt. Die Dunkelkennlinie des Systems PEDOT:PSS/PcCu/C₆₀ zeigt gleichrichtendes Verhalten mit einem exponentiellen Anstieg für Spannungen von 0,2 V bis 0,6 V, sowie Begrenzung durch den Serienwiderstand im Bereich um 1 V. Dieser lässt sich aus dem dynamischen Widerstand bei einer Spannung von 1 V zu ca. 6 Ohm abschätzen. Über den PEDOT:PSS (Clevios 4083)/C₆₀ Übergang hingegen fließt ein um ca. zwei Größenordnungen niedrigerer Strom mit linearem Anteil bei kleinen Spannungen und einem exponentiellen Bereich zwischen 0,25 V und 0,5 V. Dies kann durch die Ausbildung eines sperrenden Kontaktes zwischen PEDOT:PSS (Clevios 4083) und C₆₀ sowie schlechter Lochinjektion am PEDOT:PSS/C₆₀-Kontakt aufgrund der Lage der Energieniveaus erklärt werden. Dies hat zur Folge, dass die Lochinjektionsrate an PEDOT:PSS/C₆₀ und Elektroneninjektionsrate an C₆₀/BCP/Al nicht gut aufeinander abgestimmt sind (vgl. Abbildung 6.4b). Durch eine Injektionsbarriere zwischen PEDOT:PSS und C₆₀ kommt es zu einer geringen Lochinjektion, aber zu einer höheren Elektroneninjektion von BCP/Al in C₆₀. Damit wird der Ladungstransport in Vorwärtsrichtung durch die schlechte Lochinjektion am PEDOT:PSS-Kontakt sowie das Überwinden einer sich ausbildenden Schottky-Barriere an PEDOT:PSS/C₆₀ durch die an der Kathode injizierten Elektronen bestimmt (vgl. Abbildung 6.4b). Die von PEDOT:PSS in C₆₀ injizierten Löcher können mit den von BCP/Al injizierten Elektronen in C₆₀ rekombinieren. Daraus

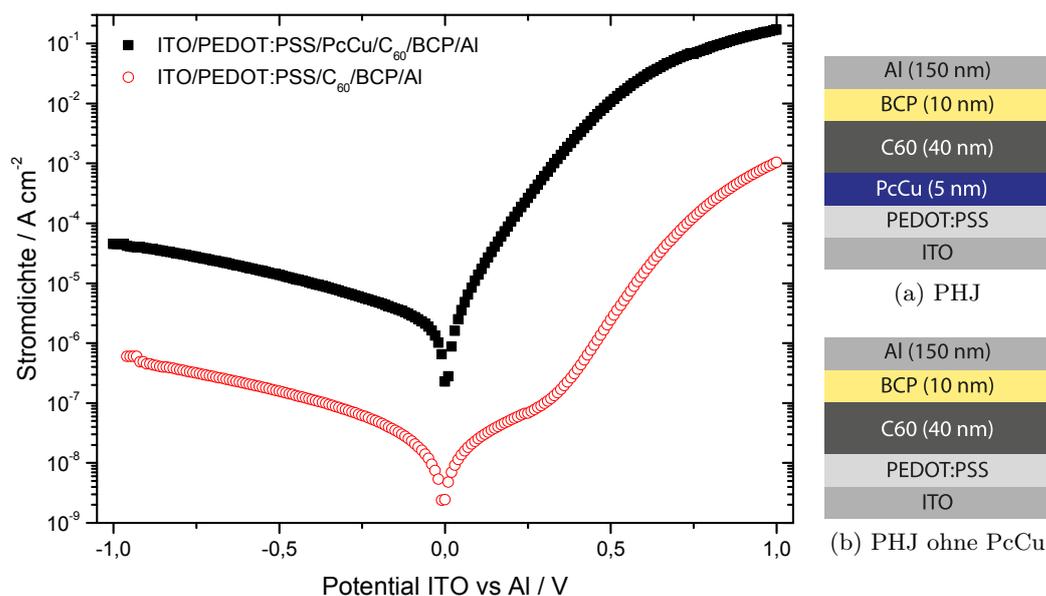


Abbildung 6.2: Strom-Spannungskennlinien der folgenden Zellen: (a) ITO/Clevios 4083/PcCu (5 nm bei 3 nm min⁻¹)/C₆₀ (40 nm)/BCP (10 nm)/Al (150 nm), (b) ITO/Clevios 4083/C₆₀ (40 nm)/BCP (10 nm)/Al (150 nm). Ein positiv angegebenes Potential entspricht dabei dem Pluspol am ITO-Kontakt und dem Minuspol am Aluminiumkontakt. Für positive Potentiale ist die Diode in Vorwärtsrichtung geschaltet.

lässt sich folgern, dass der Übergang von Elektronen im LUMO von C₆₀ auf PEDOT:PSS verhindert bzw. stark gehemmt wird. Die Gleichrichtung im Falle des Schichtsystems mit PcCu resultiert aus dem Donor-Akzeptor-Übergang von PcCu zu C₆₀, da PcCu mit PEDOT:PSS nur eine niedrige Injektionsbarriere im Bereich von 0,3 eV aufweist [158], so dass dieser Kontakt als quasi-ohmsch betrachtet werden kann [176, 177] und PcCu mit C₆₀ einen pn-Heteroübergang ausbildet [14, 70, 127] (vgl. Abbildung 6.4g). Bei den in Abschnitt 5 untersuchten BHJ-Solarzellen bleibt neben dem Anodenkontakt noch der Kathodenkontakt als Ort für ungewünschten Rücktransfer bestehen.

Zur Verbesserung des Serienwiderstandes der Zellen wurde der Wechsel von Clevios 4083 auf Clevios PH1000 mit einer Beimischung von 5 vol-% DMSO vollzogen (siehe Abschnitt 2.1.5.4) und auch hier der Kontakt überprüft. Strom-Spannungs-Kennlinien von Zellen mit Clevios PH1000 und 5 vol-% DMSO ohne und mit einer PcCu-Zwischenschicht sind in den Abbildungen 6.3a sowie 6.3b dargestellt. Die rote Kennlinie entspricht einer Solarzelle mit dem Schichtsystem ITO/PEDOT:PSS (PH1000 + 5 vol-% DMSO)/C₆₀/BCP/Al, die blaue einer Zelle mit ITO/PEDOT:PSS (PH1000 + 5 vol-% DMSO)/PcCu (5 nm)/C₆₀/BCP/Al. Die rote Kennlinie (Schichtsystem ohne PcCu) zeigt eine nahezu ohmsche Strom-Spannungs-Charakteristik (Abbildungen 6.3a und 6.3b). Aus dieser kann der Serienwiderstand des Schichtsystems zu ca. 4 Ohm abgeschätzt werden. Aufgrund der linearen Strom-Spannungs-Charakteristik bildet sich am PEDOT:PSS/C₆₀ Übergang analog zu [180] keine Barriere aus (vgl. Abbildung 6.4e und 6.4f). Weiterhin zeigt der Übergang C₆₀/BCP/Al eine hohe Elektroneninjektionsrate, erkennbar am hohen

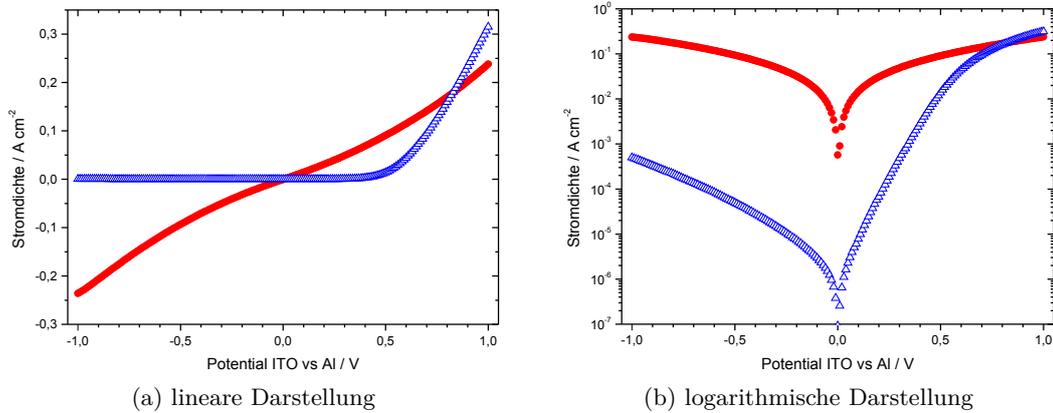


Abbildung 6.3: Strom-Spannungskennlinie der Schichtsysteme ITO/PEDOT:PSS (PH1000 + 5 vol-% DMSO)/PcCu (5 nm)/C₆₀ (40 nm)/BCP (10 nm)/Al (150 nm) (blaue Kennlinie) und ITO/PEDOT:PSS (PH1000 + 5 vol-% DMSO)/C₆₀ (40 nm)/BCP (10 nm)/Al (150 nm) (rote Kennlinie)

Strom in Vorwärtsrichtung.

Die blaue Kennlinie hingegen zeigt eine Diodenkennlinie. Die Diode sperrt für negative Potentiale und ist für positive Potentiale in Durchlassrichtung geschaltet. In der logarithmischen Darstellung (Abbildung 6.3b) beobachtet man sperrendes Verhalten bei negativen Potentiale für die blaue Kennlinie. In Vorwärtsrichtung zeigt die Zelle von 0 V bis ca. 0,5 V einen exponentiellen Verlauf, bevor sie in die Sättigung aufgrund des Serienwiderstandes übergeht. Beide Zellen haben einen ähnlichen Serienwiderstand, was am nahezu gleichen Strom bei einem Potential von 1 V zu erkennen ist. In der logarithmischen Darstellung (Abbildung 6.3b) ist kein linearer Anteil bei kleinen Spannungen zu sehen, wodurch gefolgert werden kann, dass die 5 nm dicke PcCu-Schicht den Kontakt von C₆₀ zu PEDOT:PSS vollständig unterbindet. Hätte C₆₀ teilweise Kontakt zu PEDOT:PSS so würde eine Parallelschaltung des Kontaktes PEDOT:PSS/C₆₀ und PEDOT:PSS/PcCu/C₆₀ vorliegen. Der quasi-ohmsche Übergang PEDOT:PSS/C₆₀ würde demzufolge einen niedrigen Shunt-Widerstand (siehe Abschnitt 2.4.1.1) darstellen, welcher in der Kennlinie als linearer Anteil bei niedrigen positiven Spannungen zu beobachten wäre.

Da der Kontakt PEDOT:PSS/PcCu, wie vorhin beschrieben, einen quasi-ohmschen Übergang darstellt, wird die Gleichrichtung in der Strom-Spannungs-Charakteristik durch den Donor-Akzeptor-Übergang von PcCu zu C₆₀ hervorgerufen. In Durchlassrichtung werden Löcher am ITO/PEDOT:PSS-Kontakt in PcCu, sowie Elektronen am BCP/Al-Kontakt in C₆₀ injiziert. Diese rekombinieren dann an der Grenzfläche von PcCu und C₆₀ (vgl. Abbildung 6.4h). In Sperrrichtung wird der Strom bestimmt von der Extraktion von thermisch generierten Ladungsträgern, Elektroneninjektion an der Anode bzw. dem Leckstrom in Folge von Defekten [181, 182]. In den weiteren Untersuchungen ist der Strom in Sperrrichtung unabhängig vom Mischungsverhältnis (vgl. Abbildung 6.6), so dass eine veränderte Elektroneninjektion ausgeschlossen werden kann. In [116] variiert der Strom in Sperrrich-

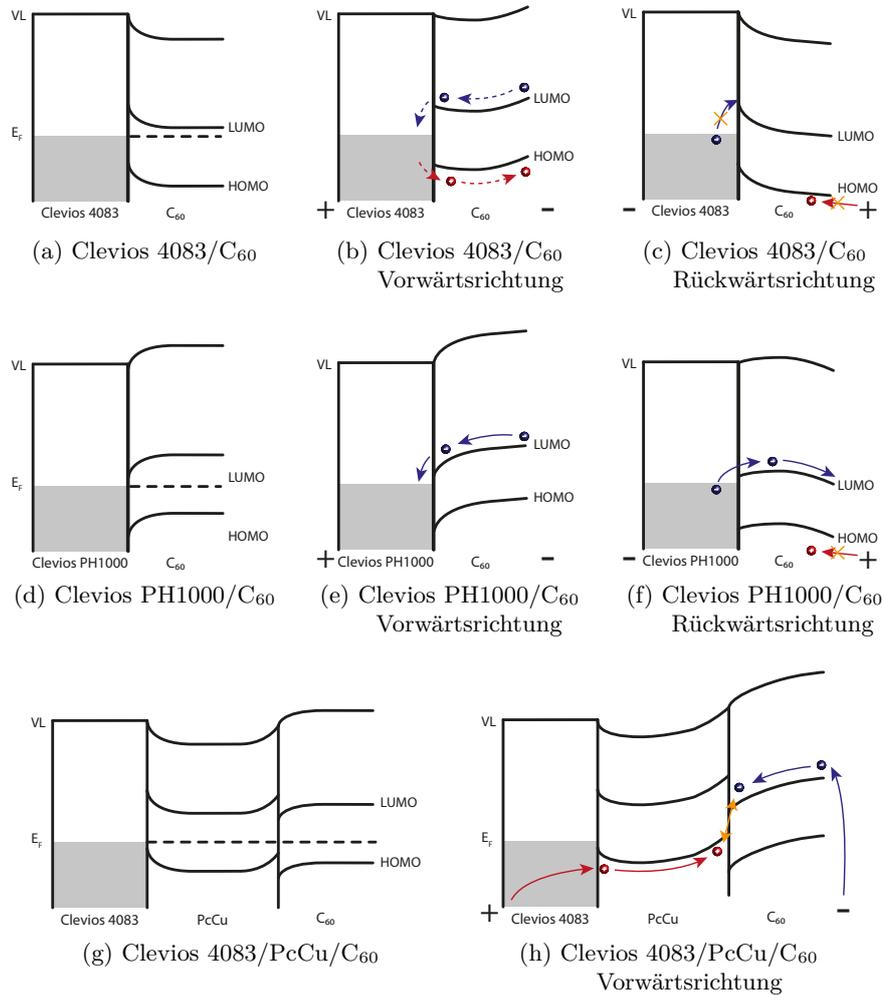


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung eines Kontaktes von Clevios 4083 zu C_{60} , Clevios PH1000 zu C_{60} sowie Clevios 4083/PcCu/ C_{60} im Gleichgewicht und unter angelegtem Potential (+/-) nach dem Schottky-Mott-Modell. Durch die höhere Ladungsträgerkonzentration im Clevios PH1000 und niedrigere Austrittsarbeit (vgl. Abschnitt 2.1.5.4) kann es zu einer unterschiedlichen Kontakteinstellung kommen, so dass im Kontakt von Clevios PH1000 mit C_{60} ein ohmscher Kontakt im Gegensatz zu einem Schottky-Kontakt bei Clevios 4083 ausgebildet wird. Bei Clevios 4083/ C_{60} kommt es in Vorwärtsrichtung (b) zu einer niedrigen Extraktion von Elektronen, die über den C_{60} /BCP/Al-Kontakt injiziert wurden, sowie niedrigen Injektion von Löchern. In Rückwärtsrichtung (c) sperrt dieser Kontakt aufgrund der Vergrößerung der Barrieren. Wird in dieses Schichtsystem eine PcCu-Schicht eingefügt (g) und (h), so können Löcher von Clevios 4083 in PcCu injiziert werden, sowie Elektronen über den BCP/Al-Kontakt in C_{60} , welche an der PcCu/ C_{60} -Grenzfläche rekombinieren. Bei Clevios PH1000/ C_{60} kommt es in Vorwärtsrichtung (e) zu einer hohen Extraktion von Elektronen, die über den C_{60} /BCP/Al-Kontakt injiziert wurden. In Rückwärtsrichtung (f) werden Elektronen vom Clevios PH1000 in das LUMO von C_{60} injiziert. An PcCu/ C_{60} kann eine ungewünschte Bandverbiegung auftreten [70, 178]; es gibt jedoch auch Berichte, wo diese nicht auftritt [179].

tung genauso wie in dieser Arbeit zwischen verschiedenen Bauteilen; ein Einfluss auf die Untersuchungen unter Belichtung wurde in [116] jedoch ausgeschlossen.

Im Fall PEDOT:PSS (Clevios 4083)/C₆₀ konnte die Selektivität durch Ausbildung einer Schottky-Barriere, im Fall von PEDOT:PSS (PH1000 + 5 % DMSO)/PcCu (5 nm)/C₆₀ durch das Einfügen einer intrinsischen PcCu-Schicht gezeigt werden. Im Fall von Clevios 4083 kommt es im Gegensatz zum hochdotierten PH1000 zur Ausbildung einer Schottky-Barriere zwischen PEDOT:PSS und C₆₀. Dagegen weist die Zelle mit PH1000 statt Clevios 4083 einen um ca. 50 % niedrigeren Serienwiderstand auf.

6.2 Lebensdauer in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses

6.2.1 Abhängigkeit der Solarzellenparameter vom Mischungsverhältnis

Für die genauere Untersuchung der Rekombination in der aktiven Schicht wurden BHJ-Solarzellen mit je 5 nm dicken intrinsischen Schichten von Donor PcCu und Akzeptor C₆₀ an den jeweiligen Kontakten hergestellt. Dadurch kann eine Selektivität, wie im vorherigen Abschnitt diskutiert, sichergestellt werden. Die Struktur ist schematisch in Abbildung 6.5b gezeigt und wird im folgenden mit IBHJ (Bulk-Heteroübergang mit intrinsischen Schichten) abgekürzt.

Abhängig vom Mischungsverhältnis von Donor PcCu und Akzeptor C₆₀ (siehe Abbildung 6.5) ergeben sich unterschiedliche Strom-Spannungs-Charakteristika unter Belichtung mit einem simulierten AM 1.5-Spektrum bei einer Intensität von 100 mW cm⁻². Dabei hat die Kurzschlussstromdichte ein Maximum bei einem PcCu-Anteil von 50 % (siehe auch Tabelle 6.1). Für niedrigere und höhere PcCu-Anteile in der Mischung ist der Kurzschlussstrom niedriger. Bei gleicher Exzitonendissoziationseffizienz erhöht sich der Kurzschlussstrom mit der Absorption in PcCu und C₆₀. Durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse kann es jedoch zu einer Beeinflussung der Exzitonendissoziation und -rekombination kommen (vgl. Abschnitt 2.2.2). Die unterschiedlichen Einflüsse werden in Abschnitt 6.2.2 anhand der Absorptionsspektren und Quanteneffizienzen diskutiert.

Die offene Klemmspannung steigt mit steigendem PcCu-Anteil von 0,41 V für 36 % PcCu auf 0,48 V für 71 % PcCu an. Dies kann mehrere Gründe haben. Zum einen kann durch die unterschiedliche Mischung von Donor und Akzeptor eine unterschiedliche elektronische Umgebung der Moleküle in der Mischung entstehen, was zu einer lokalen Dotierung und damit Änderung des Fermi-niveaus in z.B. der Donor-Phase führt. Eine Absenkung der Fermienergie in PcCu würde die Aufspaltung der Quasi-Fermi-niveaus unter Belichtung vergrößern und damit auch die offene Klemmspannung [70, 183].

Da bei der offenen Klemmspannung alle Ladungsträger rekombinieren, herrscht an diesem Punkt ein Gleichgewicht zwischen Generations- und Rekombinationsrate. Eine Verringerung der Rekombinationsrate verschiebt das Gleichgewicht demzufolge derart, dass eine höhere Klemmspannung erreicht wird. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, die Rekombination am Arbeitspunkt der offenen Klemmspannung zu untersuchen. Neben der offenen Klemmspannung nimmt auch der Füllfaktor mit dem Erhöhen des PcCu-Anteils zu, so

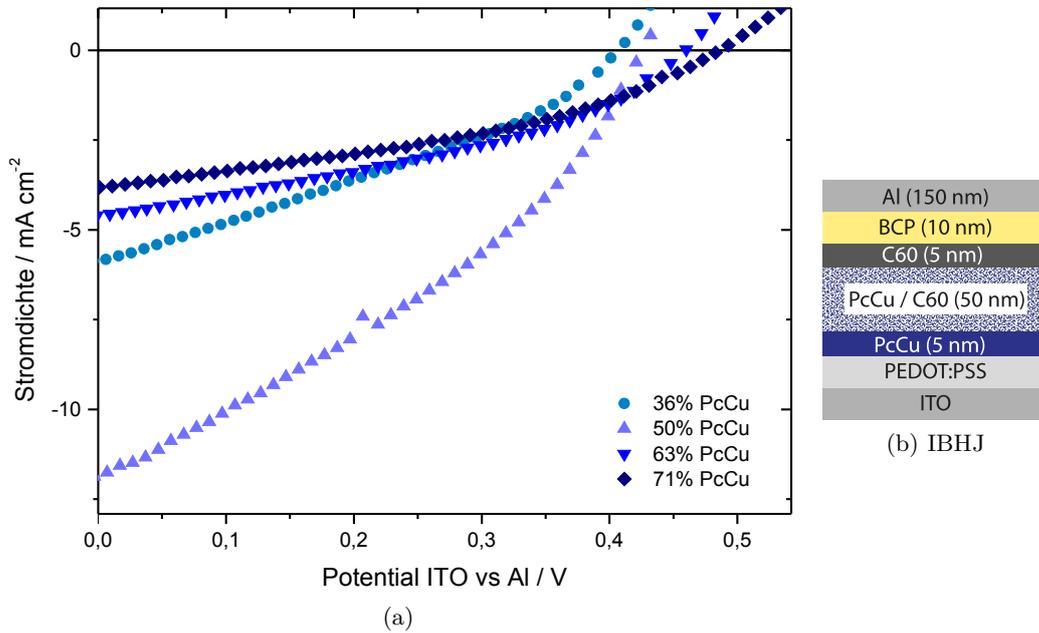


Abbildung 6.5: Strom-Spannungs-Charakteristik von verschiedenen IBHJ-Solarzellen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen unter Belichtung mit simuliertem AM1.5-Spektrum bei einer Intensität von 100 mW cm^{-2} .

dass auch dies eine verringerte Rekombination unterstreicht.

In Abbildung 6.6 sind die Dunkelkennlinien der IBHJ-Solarzellen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen von Donor und Akzeptor gezeigt. Für hohe Spannungen in Vorwärtsrichtung ist eine Abnahme des Stromes bei einer Spannung von 1 V mit zunehmendem PcCu-Anteil zu erkennen. Aus dem dynamischen Widerstand im Bereich von 1 V und -1 V können der Serienwiderstand und Parallelwiderstand abgeschätzt werden. Der Serienwiderstand im Dunkeln $R_{s,d}$ wurde durch lineare Fits im Bereich von $0,85 \text{ V}$ bis 1 V , der Parallelwiderstand $R_{sh,d}$ im Bereich von $-0,85 \text{ V}$ bis 1 V bestimmt. Diese sind in Tabelle 6.1 angegeben. Der Serienwiderstand $R_{s,d}$ steigt damit bei einer Vergrößerung des Anteils von PcCu in der Schicht (siehe Tabelle 6.1). In Sperrrichtung ist hier kein Zusammenhang für den Parallelwiderstand $R_{sh,d}$ zu erkennen, was durch eine unterschiedliche Ausprägung der Leckströme begründet und auch in der Literatur bekannt ist [116]. Prinzipiell sollten die Leckströme mit steigendem Anteil von PcCu in der Mischschicht sinken, da somit ein Kontakt von C_{60} durch die 5 nm dicke intrinsische PcCu-Schicht zu PEDOT:PSS noch unwahrscheinlicher wird. Dies wird jedoch nicht beobachtet (siehe Tabelle 6.1). Es können jedoch auch durch Verunreinigungen lokale Defekte entstehen, wodurch der Leckstrom steigt. Dies ist jedoch stark abhängig von der Herstellung und kann nicht den unterschiedlichen Mischungen zugeordnet werden. Durch die erhöhte Schichtdicke der intrinsischen Schichten in der PM-BHJ sollte der Leckstrom sinken. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Zelle mit 63% PcCu-Anteil weist einen verringerten Parallelwiderstand auf, was sich im linearen Bereich um 0 V , sowie der hohen Stromdichte in Sperrrichtung äußert. Gleiches gilt für die PM-BHJ-Solarzelle. Bei dieser zeigt sich der Leckstrom jedoch nicht so deut-

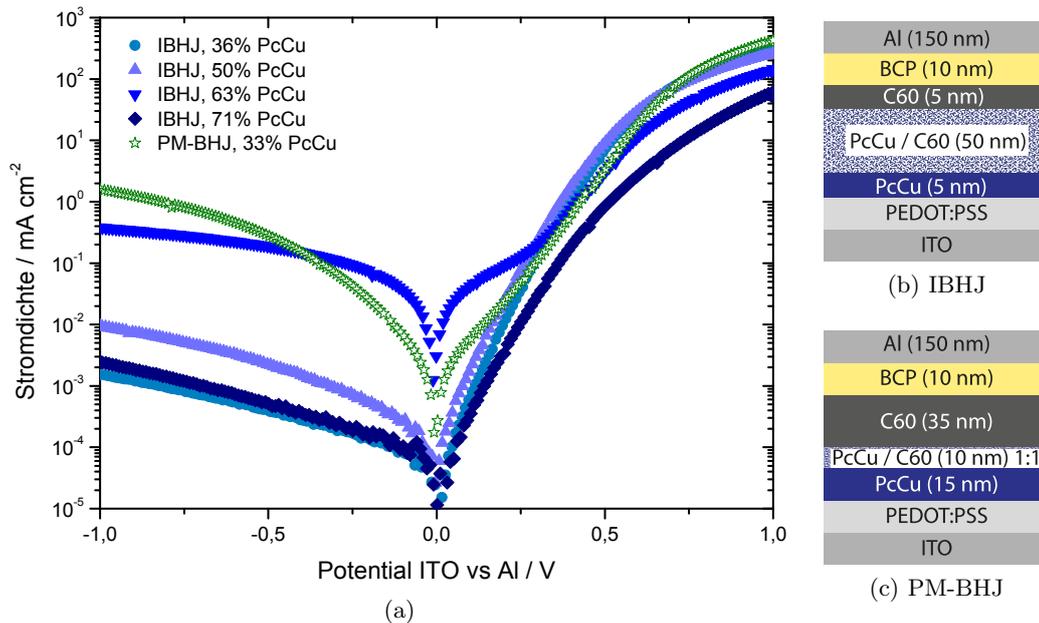


Abbildung 6.6: Dunkelkennlinien von IBHJ-Solarzellen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen, sowie einer PM-BHJ-Solarzelle in halblogarithmischer Darstellung. Das Mischungsverhältnis bei den IBHJ-Solarzellen ist in Form des PcCu-Anteils in der Legende angegeben.

lich bei niedrigen positiven Spannungen, wie im Fall der Zelle mit 63% PcCu-Anteil zu sehen ist. Wie in Abschnitt 5 diskutiert, resultiert ein hoher Leckstrom aus lokalen Kurzschlüssen in Folge von z.B. Verunreinigungen [168]. Ein Leckstrom kann, wie in Abschnitt 5 beschrieben, zu einer Beeinflussung der Bestimmung der Lebensdauer für niedrige Beleuchtungsintensitäten oder niedrige Klemmspannungen führen. Die erhaltene Lebensdauer wird bei einem hohen Leckstrom zu niedrig abgeschätzt. Dies wird bei der Diskussion der Rekombination in einem späteren Abschnitt wieder aufgegriffen.

In Vorwärtsrichtung wird für höhere Potentiale der Leckstrom durch den Rekombinationsstrom in Folge der steigenden Ladungsträgerinjektion überlagert [116, 123]. Die Tatsache, dass bei allen Zellen außer der Zelle mit 63% PcCu-Anteil und der PM-BHJ-Zelle, in Vorwärtsrichtung kein ohmscher Anteil aufgrund des Leckstromes zu sehen ist, spricht für einen hohen Parallelwiderstand bei den anderen Zellen (vgl. Tabelle 6.1).

Aus dem exponentiellen Bereich von 0,15 V bis 0,45 V können die Idealitätsfaktoren n der Dunkelkennlinien bestimmt werden. Diese sind in Tabelle 6.1 angegeben und steigen mit dem PcCu-Anteil von 1,75 bei 33% PcCu-Anteil auf 2,01 bei 71% PcCu-Anteil an. Der Idealitätsfaktor für die PM-BHJ-Zelle beträgt 2,3. Dieser ist wahrscheinlich durch den niedrigen Parallelwiderstand zu hoch abgeschätzt, da ein niedriger Parallelwiderstand die Bestimmung erschwert. Ein niedriger Parallelwiderstand führt zu höheren Werten des (damit falsch bestimmten) Idealitätsfaktors. Damit ergeben sich für die Idealitätsfaktoren ähnliche Werte wie für die BHJ-Zellen, die in Abschnitt 5 diskutiert wurden.

Die Veränderung des Idealitätsfaktors kann verschiedene Ursachen haben, da sich mehrere Prozesse überlagern (siehe Abschnitt 2.2.3). Oft wird der Idealitätsfaktor als Maß für unterschiedliche Rekombinationsmechanismen verwendet [116, 119, 120]. Dabei beträgt der Idealitätsfaktor eins für bimolekulare Rekombination oder Kontaktrekombination und zwei für fallenunterstützte Rekombination [116, 119, 120]. Da die in Abschnitt 5 für BHJ diskutierte Kontaktrekombination für die hier diskutierten IBHJ-Zellen unterdrückt sein sollte, kann diese ausgeschlossen werden. Damit ließe sich der Anstieg des Idealitätsfaktors (von 1,64 auf 2,09) mit dem PcCu-Anteil so erklären, dass es mit steigendem PcCu-Anteil zu einer erhöhten Anzahl von Fallenzuständen und somit zu einer Dominanz der fallenunterstützten Rekombination gegenüber der bimolekularen Rekombination kommt.

Weiterhin werden in [169] Ladungsträger in tiefen Fallenzuständen des Materials, welches den Transport dominiert (hier C_{60}), als Ursprung der Veränderung des Idealitätsfaktors, bestimmt aus der Dunkelkennlinie, diskutiert. Anhand von Dioden, bestehend aus nur einem einzelnen Material, wurde für die jeweiligen Materialien ein Idealitätsfaktor bestimmt. Eine Abweichung von eins wurde einer Verletzung der Einstein-Beziehung zugeschrieben, die durch Ladungsträger in tiefen Fallenzuständen zu Stande kommt, welche nicht im thermischen Gleichgewicht mit den freien, transportbestimmenden Ladungsträgern sind [169]. Der bestimmte Idealitätsfaktor für die Mischschicht sei nach [169] unabhängig vom Rekombinationsmechanismus. Durch unterschiedliche (Einzel-)Idealitätsfaktoren von PcCu und C_{60} könnte der Idealitätsfaktor der Mischschicht je nach Mischungsverhältnis steigen oder sinken. In diesem Fall würden die jeweiligen Idealitätsfaktoren der Materialien und das Mischungsverhältnis den Idealitätsfaktor der IBHJ-Solarzelle bestimmen.

6.2.2 Absorptionsspektren / Quanteneffizienz

In Abbildung 6.7 sind Absorptionsspektren für verschiedene IBHJ-Solarzellen im Schichtsystem ITO / PEDOT:PSS (PH1000 + (5 % DMSO) / PcCu (5 nm) / PcCu : C_{60}/C_{60} (5 nm) / BCP (10 nm) / Al (150 nm) gezeigt. Die unterschiedlichen Mischungsverhältnisse sind in der Legende angegeben.

Anhand der PcCu-Banden bei 615 nm Wellenlänge und 688 nm Wellenlänge kann der Anteil von PcCu an der aktiven Schicht bestimmt werden. Die Peakhöhen verhalten sich linear zur Schichtdicke. Das beobachtete Spektrum steht für PcCu in der α -Phase [184, 185]. In der α -Phase ist die Bande bei ca. 615 nm Wellenlänge größer als die Bande bei ca. 688 nm Wellenlänge. Die Bande bei ca. 688 nm Wellenlänge dominiert das Absorptionsspektrum nur bei Vorhandensein von monomerem PcCu bzw. in der Gasphase oder Lösung [184]. Das Verhältnis der Peakhöhen der beiden Banden ist für alle in Abbildung 6.7 gezeigten Spektren nahezu konstant. Demzufolge bilden die hier hergestellten Zellen auch bei niedrigen PcCu-Anteilen PcCu-Aggregate in der α -Phase und keine molekulare Lösung von PcCu in einer C_{60} -Phase.

Abbildung 6.8 zeigt die externe Quanteneffizienz gegenüber der Wellenlänge für IBHJ-Solarzellen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen. Die Daten wurden mit dem Zahner CIMPS System aufgenommen. Bei dieser Messung kommt es oft zu einer zu hohen oder

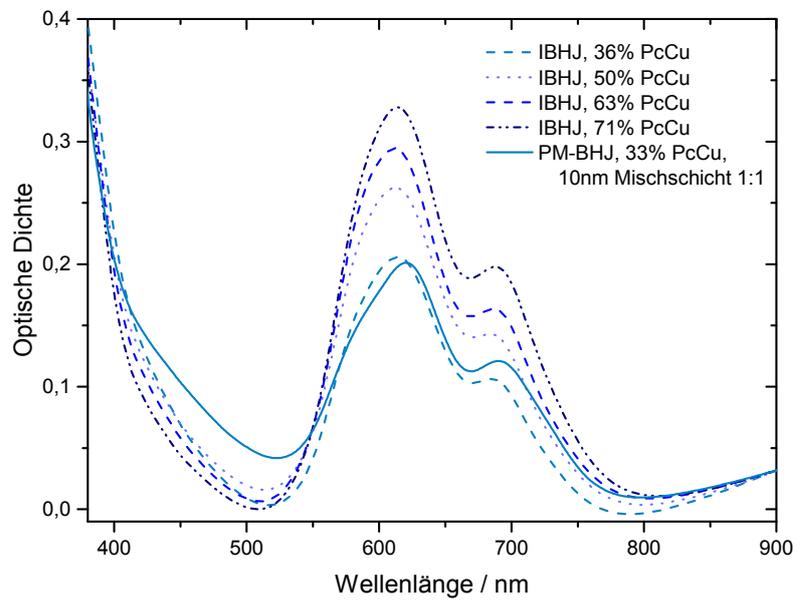


Abbildung 6.7: Absorptionsspektren für IBHJ-Solarzellen verschiedener Mischungsverhältnisse, sowie einer PM-BHJ Solarzelle

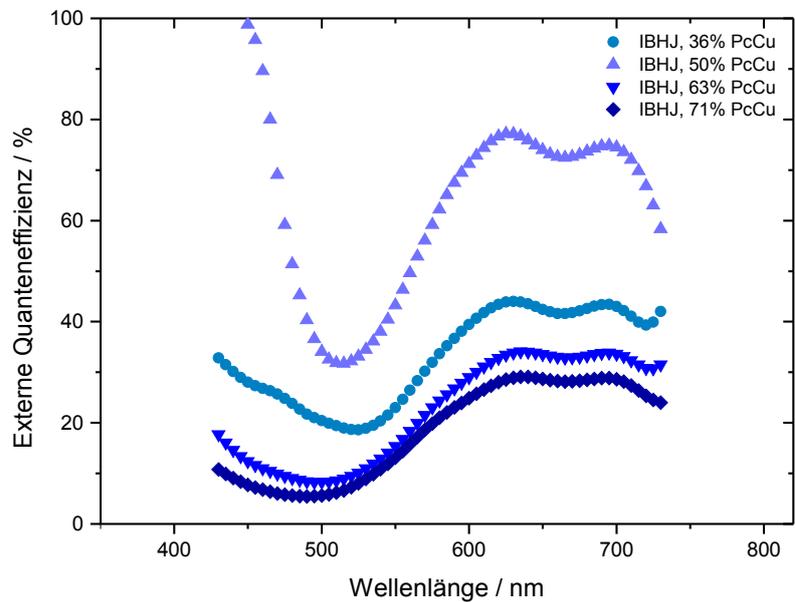


Abbildung 6.8: Darstellung der externen Quanteneffizienz für IBHJ-Solarzellen verschiedener Mischungsverhältnisse

niedrigen Abschätzung der EQE. Aus diesem Grund wurden zusätzlich aus den Strom-Spannungskennlinien, gemessen mit der roten LED (632 nm Wellenlänge), Werte für die EQE berechnet. Mit diesen Werten wurde die Position des EQE-Spektrums, welches mit dem Zahner System bestimmt wurde, festgelegt (siehe auch Abschnitt 3.7).

Weiterhin wurden aus den Strom-Spannungskennlinien, gemessen mit der roten LED, auch IQE mit Hilfe der Absorptionsspektren (Abbildung 6.7) berechnet. Die Werte für die EQE und IQE sind in Tabelle 6.1 angegeben.

Die Zelle mit 50 % PcCu-Anteil zeigt die höchste externe Quanteneffizienz im Bereich der PcCu-Absorption (600 nm bis 700 nm) verglichen mit den anderen Mischungen (Abbildung 6.8 und Tabelle 6.1). Der Anstieg bei ca. 450 nm Wellenlänge im Bereich der C₆₀-Absorption (< 450 nm) bei der Zelle mit 50 % PcCu-Anteil muss durch einen Messfehler entstanden sein. Bei EQE-Messungen mit dem Zahner Messsystem kommt es aufgrund niedriger Lichtintensität vor allem an den Grenzen des Messbereichs (450 nm und 730 nm Wellenlänge) zu Messfehlern und damit zu einer zu hohen Bestimmung der EQE.

Die Zelle mit 50 % PcCu-Anteil hat den höchsten Kurzschlussstrom, was durch den EQE-Wert von 77 % für Absorption bei 632 nm bestätigt wird (siehe Tabelle 6.1). Bei dieser Mischung ist die Ladungsträgergeneration für jedes einfallende Photon genauso wie für jedes absorbierte Photon am höchsten (EQE von 98 %). Die EQE für die Zelle mit 36 % PcCu liegt bei 44 %, für 63 % PcCu bei 34 % und für 71 % PcCu bei 29 %. Daraus ist zu folgern, dass das Optimum im Bereich der 1:1 Mischung liegt. Die IQE-Werte zeigen die gleiche Rangfolge. Bei der Zelle mit 50 % PcCu-Anteil konnte das interpenetrierende Netzwerk aus PcCu und C₆₀ somit am Besten ausgebildet werden. Dabei kommt es zu einer sehr hohen Exzitonendissoziationseffizienz, zu erkennen an der hohen IQE von 98 % bei einer Wellenlänge von 632 nm. Ein niedriger PcCu-Anteil (36 %) weist eine höhere EQE auf als ein erhöhter PcCu-Anteil (63 %). Dadurch wird für einen niedrigen PcCu-Anteil ein besserer Kurzschlussstrom erhalten als bei hohen PcCu-Anteilen. Die offene Klemmspannung steigt jedoch mit höherem PcCu-Anteil (vgl. Tabelle 6.1).

Im Vergleich der Absorptionsspektren (Abbildung 6.7) mit den EQE-Spektren (Abbildung 6.8) fällt auf, dass die Absorptionsbanden im Bereich von 600 nm bis 700 nm des PcCu hauptsächlich zur externen Quanteneffizienz beitragen und das EQE-Spektrum somit keinen Filtereffekt zeigt. Der Peak bei ca. 700 nm in der EQE liegt dabei fast auf gleicher Höhe wie der Peak bei ca. 620 nm Wellenlänge. Die Ursache dafür kann daraus resultieren, dass das tiefer eindringende Licht der Wellenlänge 688 nm effizienter zum Fotostrom beiträgt. Generell erreichen ca. 50 % des Lichtes der Wellenlänge 632 nm den Rückkontakt ohne Berücksichtigung von Interferenzeffekten. Bei einer Wellenlänge von ca. 440 nm erreichen ca. 80 % des einfallenden Lichtes den Rückkontakt, was zu einer gleichmäßigeren Belichtung, verglichen mit 632 nm Wellenlänge, führt. Dadurch, dass bei der Anregung mit 632 nm Wellenlänge immer noch 50 % des Lichtes den Rückkontakt erreichen, wird davon ausgegangen, dass das Absorptionsprofil keinen signifikanten Einfluss auf die Bestimmung der Lebensdauer hat.

Zelle	PcCu- Anteil	η	J_{sc}	V_{oc}	FF	EQE		n_{id}	$R_{s,d}$	$R_{sh,d}$	$R_{s,i}$	$R_{sh,i}$
						632 nm	632 nm					
	%	%	mA cm^{-2}	V	%	%	%	$\Omega \text{ cm}^2$				
IBHJ	36	0,7	5,7	0,41	31	44	61	1,75	1,2	330 842	32,8	109
IBHJ	50	1,7	11,8	0,42	35	77	98	1,78	1,4	51 887	15,4	75
IBHJ	63	0,8	4,6	0,45	39	34	42	1,83	2,2	2586	38,5	192
IBHJ	71	0,7	3,8	0,48	38	29	36	2,01	4,3	171 472	52,6	231
PM-BHJ 10 nm	33	1,2	5,4	0,46	50	27	37	2,29	0,7	287	23,5	396
PM-BHJ 17 nm	33	1,2	6,1	0,47	40	36	54	2,46	9,5	4375	31,2	196
PHJ 4083	33	0,7	3,1	0,49	48	19	26	-	3,1	35 054	45,4	494
PHJ PH1000	33	1,2	4,2	0,49	59	21	30	2,65	1,7	4820	23,7	902
PM-BHJ 10 nm [24]	33	5,0	15,0	0,54	61	65	-	1,5	0,25	$> 1 \cdot 10^6$	-	-
PHJ [24]	33	3,7	12,0	0,5	61	48	-	2,0	0,25	$> 1 \cdot 10^6$	-	-

Tabelle 6.1: Leistungsparameter verschiedener hergestellter Solarzellen, bestimmt unter Belichtung mit AM 1.5 bei 100 mW cm^{-2} . Die EQE- und IQE-Werte wurden unter Belichtung mit einer roten Leuchtdiode bei 20 mW cm^{-2} bestimmt. Für die Berechnung der IQE-Werte wird eine ideale Reflexion an der Rückelektrode angenommen, so dass zwei Durchgänge des Lichtes durch die aktive Schicht stattfinden. Die Gesamtschichtdicke der Schichten aus PcCu und C_{60} beträgt bei jeder Zelle 60 nm.

6.2.3 Rekombination in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis

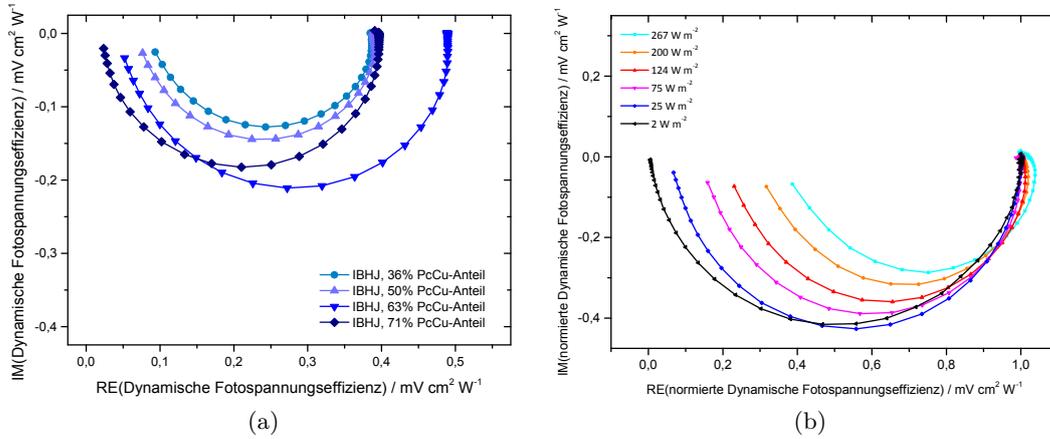


Abbildung 6.9: (a) Exemplarische Darstellung der IMVS-Messungen im Nyquist-Plot unter Belichtung mit einer roten Leuchtdiode (632 nm) bei einer Intensität von 10 W m^{-2} für verschiedene IBHJ-Solarzellen. Die Mischungsverhältnisse sind in der Legende angegeben. (b) Exemplarische Darstellung der IMVS-Messungen an der IBHJ-Zelle mit einem PcCu-Anteil von 50 % bei verschiedenen Intensitäten. Zur besseren qualitativen Vergleichbarkeit der Kurvenform sind die Achsen so normiert, dass der Realteil bei der niedrigsten Frequenz 1 beträgt.

In Abbildung 6.9a sind exemplarisch IMVS-Messdaten unter Belichtung mit der roten LED (632 nm) bei einer Intensität von 10 mW/cm^2 für IBHJ-Solarzellen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen von Donor- und Akzeptormolekül wie im Abschnitt 6.2.1 gezeigt. Alle Daten außer der Zelle mit 63 % PcCu-Anteil zeigen einen nahezu gleichen x-Achsenabschnitt für niedrige Frequenzen. Der Durchmesser der Halbkreise für diese Zellen variiert leicht aufgrund eines möglicherweise unterschiedlich gedachten x-Achsenabschnittpunktes bei hohen Frequenzen oder eines zweiten nicht sichtbaren Halbkreises in Folge einer zweiten Zeitkonstante. Diese Verschiebung bei hohen Frequenzen kann nicht weiter analysiert werden, da dies die Grenze des Messbereiches darstellt. Der unterschiedliche x-Achsenabschnitt für die Zelle mit 63% PcCu-Anteil resultiert aus dem geringen Parallelwiderstand dieser Zelle (Tabelle 6.1). Ein niedriger Parallelwiderstand zeigt sich bei niedrigen Lichtintensitäten in einem starken Absinken der offenen Klemmspannung. Bei hohen Lichtintensitäten wird dieser Einfluss durch die hohe Ladungsträgergeneration überlagert. Damit zeigt sich der Einfluss des niedrigen Parallelwiderstandes der Zelle mit 63 % PcCu-Anteil in Abbildung 6.9a für die niedrige Belichtungsintensität von 10 W m^{-2} (siehe auch Abschnitt 5), da der x-Achsenabschnitt proportional zu dV_{oc}/dI (Gleichung (2.71)) ist. Bei einer Lichtintensität von 10 mW m^{-2} liegt der x-Achsenabschnitt um ca. 20 % höher als im Fall der anderen Zellen. Dieser Abstand verringert sich auf 5 % für eine höhere Belichtungsintensität von 30 mW cm^{-2} , da sich hier der Einfluss des geringen Parallelwiderstands auf die offene Klemmspannung vermindert. Dies zeigt sich auch in einem nicht gezeigten Plot von V_{oc} gegenüber der Lichtintensität. Für niedrige Lichtintensitäten und damit verbundene niedrige Ladungsträgerkonzentrationen könnte dies die

Messung der Lebensdauer beeinflussen, was in Abbildung 6.11 für Potentiale kleiner als 0,3 V sichtbar wird. Die Frequenz am Minimum der jeweiligen Nyquist-Plots kann extrahiert und gegenüber der Lichtintensität oder der offenen Klemmspannung als Maß für die Lebensdauer aufgetragen werden.

Die Abhängigkeit der IMVS-Messdaten von der Belichtungsintensität ist in Abbildung 6.9b für eine IBHJ-Zelle mit einem PcCu-Anteil von 50 % dargestellt. Die Achsen wurden zur besseren qualitativen Vergleichbarkeit so normiert, dass der Realteil bei der niedrigsten Frequenz 1 beträgt. Mit steigender Lichtintensität weichen die Halbkreise stärker von ihrer Idealform ab und werden mehr deformiert. Bei hohen Frequenzen wird die x-Achse nicht mehr erreicht und es kommt zu einer Abflachung des Nyquist-Plots. Gleichzeitig entsteht bei niedrigen Frequenzen bei einem Phasenwinkel von etwa 5° eine starke Deformation des Halbkreises. Generell spricht eine Verformung des Halbkreises für eine Verteilung von Zeitkonstanten [145]. Die Tatsache, dass die Halbkreise die x-Achse bei hohen Frequenzen nicht erreichen, spricht für das Vorhandensein einer zweiten Zeitkonstante (vgl. Abschnitt 2.4.2), die jedoch aufgrund der Limitierung des experimentellen Aufbaus nicht mehr bestimmt werden konnte. Eine genauere Korrelation mit anderen Solarzellenparametern konnte jedoch nicht hergestellt werden. Diese Veränderungen treten auch bei anderen Mischungsverhältnissen oder Zellarchitekturen auf. Für die unterschiedlichen Mischungsverhältnisse beginnt die Verformung bei ähnlichen Lichtintensitäten. Die Ausprägung der Verformung steigt mit der Lichtintensität. Die PM-BHJ-Zelle zeigt dieses Verhalten schon bei sehr niedrigen Lichtintensitäten.

Abbildung 6.10 zeigt die Ladungsträgerlebensdauer bestimmt mit IMVS in Abhängigkeit von der Anzahl der absorbierten Photonen. Durch die Darstellung gegenüber den absorbierten Photonen in der aktiven Schicht ist der Zusammenhang bezüglich der unterschiedlichen Absorption bereinigt. Jedoch folgt der erfolgreichen Absorption eines Photons noch die Dissoziation oder geminale Rekombination des erzeugten Exzitons. Nur bei weiter erfolgreicher Dissoziation des erzeugten Exzitons werden freie Ladungsträger gebildet, deren Rekombination hier untersucht wird. Analog zu Abschnitt 5 ist in Abbildung 6.10 eine Erhöhung der Ladungsträgerlebensdauer mit Erhöhung des PcCu-Anteils in der Mischung von Donor und Akzeptor verbunden. Dieser Zusammenhang ist noch deutlicher in Abbildung 6.11 zu erkennen, wo die Ladungsträgerlebensdauer in Abhängigkeit der offenen Klemmspannung, also nach erfolgreicher Exzitonendissoziation, dargestellt ist. Die weitgehende Linearität der Daten ist darin begründet, dass die Rekombinationsrate für bimolekulare Rekombination linear von der Ladungsträgerkonzentration von entweder Löchern oder Elektronen abhängt (vgl. Abschnitt 2.2.3), angenommen, dass diese linear mit der Lichtintensität ansteigt. Die Zuordnung des Rekombinationsmechanismus wird im Abschnitt 7.3 anhand der tatsächlichen Ladungsträgerkonzentration diskutiert.

In Abbildung 6.11 ist die Ladungsträgerlebensdauer, bestimmt mittels IMVS, in Abhängigkeit von der Klemmspannung, die bei Belichtung unter verschiedenen Lichtintensitäten mit der roten Leuchtdiode (632 nm) erreicht wird, für verschiedene Mischungsverhältnisse gezeigt. Die Linearität der dargestellten Kurven spricht für eine lineare Abhängigkeit der Lebensdauer von der Ladungsträgerkonzentration, da die offene Klemmspannung logarithmisch von der Lichtintensität abhängt. Bei einer Erniedrigung der Lichtintensität

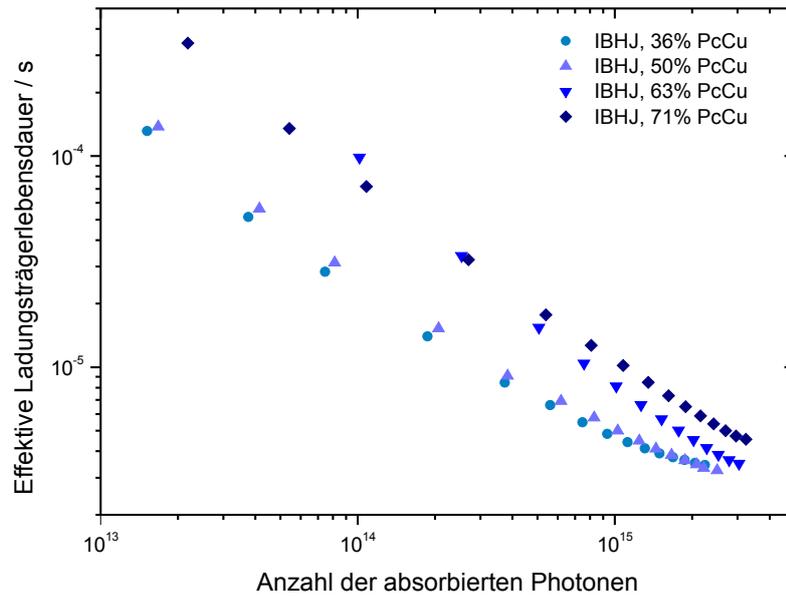


Abbildung 6.10: Effektive Ladungsträgerlebensdauer in Abhängigkeit von der Anzahl der absorbierten Photonen in der aktiven Schicht bei Belichtung mit einer roten LED (632 nm). Die Daten der IBHJ-Solarzelle mit 50 % PcCu-Anteil wurden aus den Minima der Halbkreise in Abbildung 6.9b bestimmt.

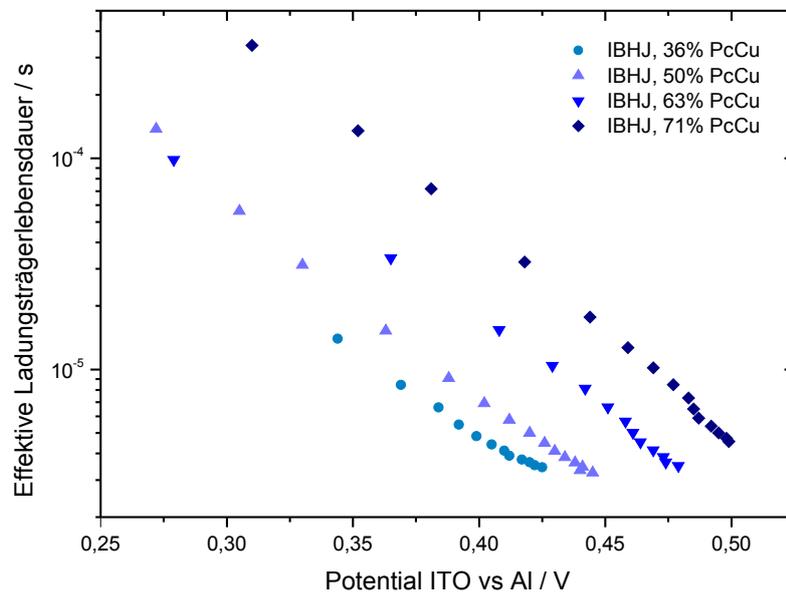


Abbildung 6.11: Effektive Ladungsträgerlebensdauer in Abhängigkeit von der offenen Klemmspannung für IBHJ-Solarzellen verschiedener Mischungsverhältnisse, bestimmt unter Belichtung mit einer roten LED der Wellenlänge 632 nm für Absorption in PcCu.

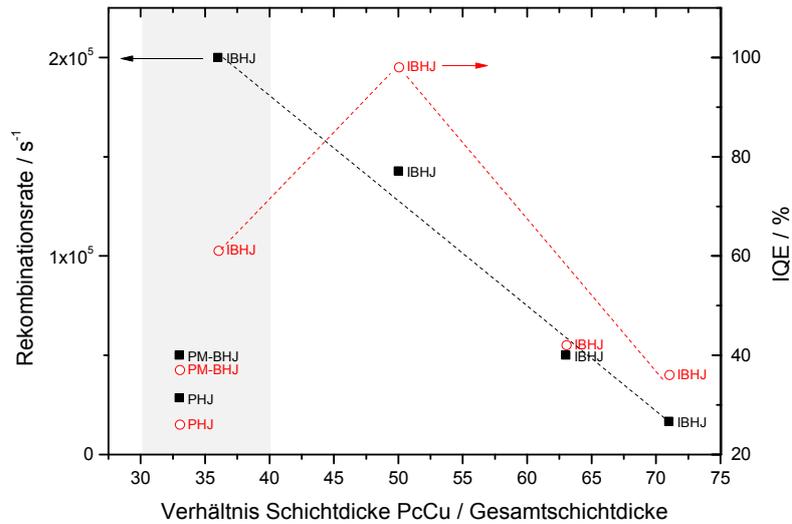


Abbildung 6.12: Darstellung der Rekombinationsrate (bestimmt bei 0,4 V) und der IQE in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis für verschiedene Solarzellenarchitekturen. Die PM-BHJ hat eine 10 nm dicke Mischschicht. Die PHJ wurde mit Clevios 4083 hergestellt. Die rote gestrichelte Linie deutet die Entwicklung der IQE für unterschiedliche Mischungsverhältnisse an, die schwarze gestrichelte Linie die Entwicklung der Rekombinationsrate. Der grau markierte Bereich bestimmt Solarzellen mit nahezu gleicher Materialzusammensetzung in verschiedenen Solarzellenarchitekturen.

kommt es zu einer Erhöhung der Ladungsträgerlebensdauer, was dadurch erklärt werden kann, dass die Ladungsträgerkonzentration abnimmt und damit auch die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron und ein Loch rekombinieren. Eine Erhöhung der Ladungsträgerlebensdauer kann prinzipiell auch durch das Füllen von Fallenzuständen zustande kommen. Das Freisetzen der gefangenen Ladungsträger tritt dann zeitversetzt auf, was zu einer Erhöhung der Lebensdauer führt. Dies ist jedoch bei einer höheren Lichtintensität zu erwarten und wird nicht in Abbildung 6.11 beobachtet.

Vergleicht man die unterschiedlichen Lebensdauern für die verschiedenen Mischungsverhältnisse bei gleicher Klemmspannung, so vergleicht man diese bei gleicher Separation der Quasi-Ferminiveaus. Diese stellen sich durch das Gleichgewicht von Generation und Rekombination ein, so dass unter der Annahme einer gleichen Ladungsträgergenerationsrate unmittelbar folgt, dass der Unterschied in den offenen Klemmspannungen durch unterschiedliche Rekombinationsraten bedingt ist. Diese Annahme ist nur teilweise berechtigt, da die Solarzellen bei verschiedenen Mischungsverhältnissen unterschiedliche Kurzschlussströme, sowie unterschiedliche interne Quanteneffizienzen aufweisen (siehe Tabelle 6.1). Aus diesem Grund wird im weiteren Verlauf die Rekombinationsrate mit der IQE als Maß für die Generationsrate korreliert. In Abschnitt 7.3 wird weiterhin die Ladungsträgerkonzentration bei offenen Klemmen mittels Impedanzspektroskopie bestimmt, um einen weiteren Parameter zur Diskussion zu erhalten.

Bei fester Klemmspannung (z.B. 0,4 V) zeigt Abbildung 6.11 ein Ansteigen der Ladungs-

trägerlebensdauer mit steigendem Mischungsverhältnis. Die Ladungsträgerlebensdauer ändert sich dabei über eine Größenordnung. In Abbildung 6.12 ist ein Vergleich der IQE-Werte, bestimmt im Kurzschluss, mit der Rekombinationsrate unter offenen Klemmen bei 0,4 V gezeigt. Der Kurzschlussstrom, und damit auch die IQE, kann wegen einer vom elektrischen Feld abhängigen Exzitonendissoziationseffizienz [141] nicht unbedingt als Maß für die Generationsrate bei offenen Klemmen genutzt werden, wird jedoch auch als gültige und gute Annahme verwendet [142]. Die gezeigte Abbildung soll demnach als Anhaltspunkt gelten.

In Abbildung 6.12 ist die Rekombinationsrate bei einer Spannung von 0,329 V, sowie die IQE bei einer Wellenlänge von 632 nm für verschiedene IBHJ-Solarzellen gegenüber dem PcCu-Anteil gezeigt, sowie die Werte für eine PM-BHJ mit einer 10 nm dicken Mischschicht und eine PHJ mit Clevios 4083. Die rote gestrichelte Linie deutet die Entwicklung der IQE für unterschiedliche Mischungsverhältnisse an, die schwarze gestrichelte Linie die Entwicklung der Rekombinationsrate. Der grau markierte Bereich bestimmt Solarzellen mit nahezu gleicher Materialzusammensetzung in verschiedenen Solarzellenarchitekturen. Dabei ist eine Erniedrigung der Rekombinationsrate (Anstieg der Lebensdauer) mit steigendem PcCu-Anteil für IBHJ-Solarzellen zu erkennen (gefüllte Quadrate). Die interne Quanteneffizienz (offene Kreise) hat ein Maximum bei 50 % PcCu-Anteil. Für niedrigere und höhere PcCu-Anteile ist die IQE niedriger. Für den Übergang von 36 % PcCu-Anteil auf 50 % PcCu-Anteil in den IBHJ-Zellen steigt die IQE stark an, die Rekombinationsrate fällt jedoch ab. Für die weiteren Mischungsverhältnisse von 50 % bis 71 % PcCu-Anteil sinkt sowohl die Rekombinationsrate als auch die IQE, wobei die IQE für die Zellen mit 63 % und 71 % PcCu-Anteil nahezu gleich ausfällt.

Der Vergleich der IQE mit der Rekombinationsrate zeigt keinen klaren gemeinsamen Trend. Damit ist die unterschiedliche Rekombinationsrate bzw. Lebensdauer für die verschiedenen Mischungsverhältnisse nicht ausschließlich durch eine Veränderung der Generationsrate in Form einer mehr oder weniger effizienten Exzitonendissoziation zurückzuführen. Die Änderung der Rekombinationsrate ist stärker ausgeprägt als die Änderung der IQE (Abbildung 6.12).

Anhand dieser IMVS Messungen kann gezeigt werden, dass sich mit dem Erhöhen des PcCu-Anteils an der aktiven Schicht die Rekombinationsrate bzw. die Ladungsträgerlebensdauer ändert. Die Lebensdauer (Rekombinationsrate) steigt (sinkt) mit höherem Anteil von PcCu in der Mischung (siehe Abbildung 6.13). Damit wird das Gleichgewicht zwischen Generations- und Rekombinationsrate verschoben, so dass sich eine höhere Klemmspannung für höhere PcCu-Anteile ergibt. D.h. trotz einer niedrigeren Generationsrate, bestimmt anhand der IQE, kommt es unter Belichtung unter simulierten AM 1.5-Spektrum bei 100 mW cm^{-2} (vgl. Abbildung 6.5) zu einer höheren offenen Klemmspannung für einen höheren Anteil von PcCu in der Mischschicht. Damit ist eine Optimierung des Schichtsystems möglich, da die Rekombinationsrate nicht wie die Generationsrate weitgehend nur von der Ausbildung der Grenzfläche abhängig ist.

Der Anstieg der Lebensdauer mit der Erhöhung des PcCu-Anteils kann anhand von verschiedenen Modellen diskutiert werden. In Kapitel 5 wurden als mögliche Erklärungen der Rücktransfer eines Elektrons am Kontakt von C_{60} zu PEDOT:PSS, die verringerte

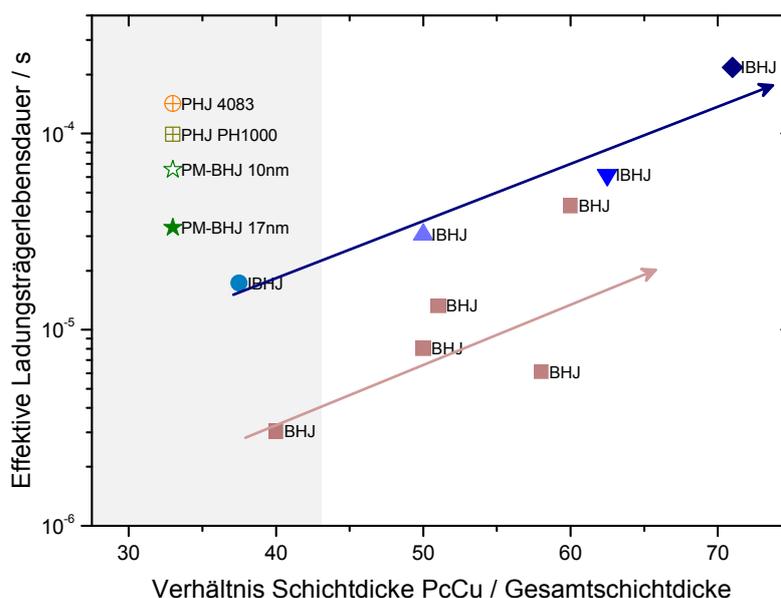


Abbildung 6.13: Effektive Ladungsträgerlebensdauern in Abhängigkeit vom PcCu-Anteil für verschiedene Solarzellarchitekturen bestimmt bei einer offenen Klemmspannung von 0,329 V. Die jeweilige Architektur ist im Plot angegeben. Die Daten für BHJ-Solarzellen aus Abschnitt 5 sind in einem abgeschwächten Braunton dargestellt. Die blauen und braunen Pfeile verdeutlichen den Anstieg der Lebensdauer für IBHJ bzw. BHJ-Solarzellen bei steigendem PcCu-Anteil. Der graue Hintergrund markiert den Bereich, in dem die verschiedenen Architekturen verglichen werden können. Dort ist der PcCu-Anteil für die verschiedenen Solarzellen nahezu gleich, die Architektur jedoch unterschiedlich.

Rekombination durch einen niedrigeren Anteil von isolierten PcCu-Domänen, sowie der Erhöhung einer „langsamen“ Rekombination an einer erhöhten Anzahl von C_{60} -Domänen diskutiert. Diese werden an dieser Stelle wieder aufgegriffen.

Für BHJ-Solarzellen (vgl. Abschnitt 5) wurde der Rücktransfer von einem Elektron zum PEDOT:PSS-Kontakt oder einem Loch zum BCP/Al-Kontakt als Ursache für die Erhöhung der Lebensdauer mit steigendem PcCu-Anteil für BHJ-Solarzellen diskutiert, da der Rücktransfer eines Elektrons am PEDOT:PSS-Kontakt mit dem Anstieg des PcCu-Anteils unwahrscheinlicher wird. Dieser mögliche Rücktransfer bzw. die Kontaktrekombination wurde als mögliche Ursache für die Erniedrigung der Rekombination mit steigendem PcCu-Anteil durch das Etablieren von selektiven Kontakten in Abschnitt 6.1 für die IBHJ-Solarzellen weitgehend ausgeschlossen.

Eine Veränderung der Grenzfläche von PcCu zu C_{60} und damit die Ausbildung von isolierten Domänen aus PcCu oder C_{60} , wie in Abschnitt 5 diskutiert, bleibt in der Architektur der IBHJ analog zur BHJ als mögliche Ursache für den Anstieg der Lebensdauer mit dem PcCu-Anteil bestehen. Der Anstieg der Lebensdauer kann aus einer verringerten Anzahl von PcCu-Domänen bei steigendem PcCu-Anteil oder aber durch vermehrte „langsame“ Rekombination an einer erhöhten Anzahl von C_{60} -Domänen resultieren.

Durch die Einführung der selektiven Kontakte mittels Reinschichten von Donor und Akzeptor kann es jedoch am Kontakt zwischen PcCu als Reinschicht und der Mischung von PcCu und C₆₀, sowie zwischen der Mischung und C₆₀ als Reinschicht zu einer Veränderung des Kontaktverhaltens in Folge eines Ladungstransfers kommen [70, 186]. In [186] wird eine veränderte Lochextraktionsbarriere an einem vergleichbaren Kontakt von PcZn zu einer Mischung aus PcZn und C₆₀ als mögliche Ursache für die Veränderung der offenen Klemmspannung diskutiert. Dabei ändert sich die Klemmspannung nicht direkt in Folge der veränderten Lochextraktionsbarriere durch ein verändertes Ionisationspotential von PcZn in der 1:1-Mischung verglichen zu reinem PcZn [70], sondern durch eine erhöhte Lochkonzentration an der Barriere, die im zweiten Schritt zu einem Bereich für erhöhte bimolekulare Rekombination führen kann. Diese erhöhte Rekombination verringert demzufolge die offene Klemmspannung. Dies ist schematisch in Abbildung 6.14 dargestellt. Eine Vergrößerung der Lochextraktionsbarriere wird dabei durch ein energetisch höher

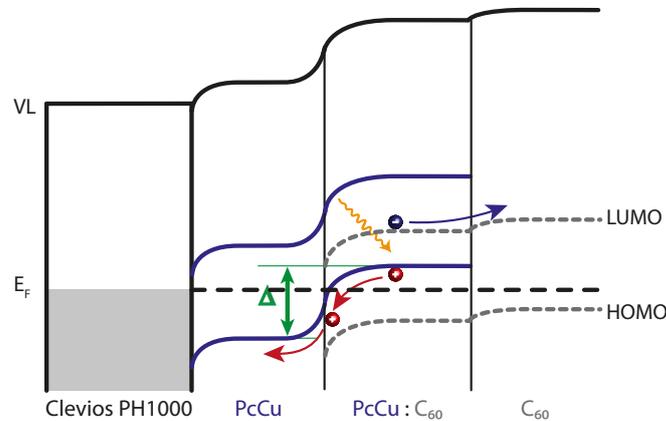


Abbildung 6.14: Schematische, nicht maßstäbliche Darstellung der Bandstruktur einer PM-BHJ oder IBHJ-Solarzelle (nach [70] und Abbildung 6.4a). Das HOMO und LUMO des PcCu sind in durchgezogenen blauen Linien gezeichnet, das HOMO und LUMO des C₆₀ in gestrichelten grauen Linien. Durch den abrupten Übergang zwischen der intrinsischen PcCu-Schicht und der Mischschicht aus PcCu und C₆₀ kann eine Lochextraktionsbarriere an diesem Übergang entstehen. Diese ist mit Δ in grün markiert. In [70] wird eine Verschiebung des HOMO von 0,25 eV beobachtet. An dieser Barriere kommt es zur Ansammlung von Löchern mit der Folge einer erhöhten Rekombination in diesem Bereich. Eine Lochextraktionsbarriere am Kontakt von PcCu zu PH1000 kann bei der Betrachtung des Kontaktes im Schottky-Mott-Modell entstehen, nicht jedoch bei Ausbildung eines Grenzflächendipols.

liegendes HOMO des PcCu in der Mischung verursacht (vgl. Abbildung 6.14) [104]. Eine Erhöhung des PcCu-Anteils in der Mischschicht führt somit zur Annäherung des HOMOs des PcCu in der Mischschicht zu dem HOMO in der intrinsischen Schicht, folglich zu einer niedrigeren Lochextraktionsbarriere, sowie schwächerer Ausbildung einer Raumladungszone in diesem Bereich. Dies führt zur Verringerung der Rekombination bzw. Erhöhung der Ladungsträgerlebensdauer, wie es durch die IMVS-Messungen beobachtet wird. Eine solche Lochextraktionsbarriere sollte sich nicht ausbilden, wenn der Übergang von PcCu

zur Mischschicht graduell gestaltet wird, da es zu keiner abrupten Änderung der Energieniveaus kommt. Dies wird in Abschnitt 7 anhand von Solarzellen mit Gradientenschichten aus PcCu und C₆₀ diskutiert.

6.3 Lebensdauer in Abhängigkeit von der Solarzellenstruktur

6.3.1 Abhängigkeit der Solarzellenparameter von der Solarzellenarchitektur

In Abbildung 6.15 sind verschiedene Strom-Spannungskennlinien unter Belichtung mit einer Intensität von 100 mW/cm² für verschiedene Architekturen unter Beibehaltung der Menge der aufgedampften Moleküle gezeigt. Die Zellen unterscheiden sich darin, dass zwischen der Mischschicht und den Kontakten unterschiedlich dicke Reinschichten aufgedampft wurden. Dabei wurde die Gesamtmenge der jeweiligen Moleküle nicht verändert. Im ersten Fall sind die Reinschichten jeweils 5 nm dick gewählt (IBHJ) (Abbildung 6.5b), im zweiten Fall entsprechend der Exzitonendiffusionslänge der jeweiligen Materialien zu 15 nm für PcCu und 35 nm für C₆₀ (PM-BHJ) (Abbildung 6.6c). Die dritte Zelle ist eine planare Zelle (PHJ) (Abbildung 6.2a) ohne Mischschicht mit Clevios 4083 oder PH1000 als PEDOT:PSS-Schicht.

Der Vergleich der BHJ-Zelle mit der PM-BHJ-Zelle zeigt einen höheren Füllfaktor von 50 % für die PM-BHJ-Zelle verglichen mit 31 % für die BHJ-Zelle, sowie eine höhere offene Klemmspannung von 0,46 V für die PM-BHJ-Zelle gegenüber der BHJ-Zelle mit 0,41 V. Der Füllfaktor sowie die offene Klemmspannung werden beide von stattfindender Ladungsträgerrekombination beeinflusst. Weiterhin verringert ein niedrigerer Shunt-Widerstand sowohl die offene Klemmspannung als auch den Füllfaktor [91]. Von einem hohen Serienwiderstand wird die Klemmspannung nicht beeinflusst, dieser führt aber auch zu kleineren Füllfaktoren. Dies wird im nächsten Abschnitt anhand von IMVS-Messungen diskutiert. Die Kurzschlussstromdichte für beide Zellen liegt in einem gleichen Bereich von 5,7 mA cm⁻² für die BHJ-Zelle und 5,4 mA cm⁻² für die PM-BHJ-Zelle. Die Differenz von 0,3 mA cm⁻² lässt sich mit einer schlechteren Exzitonendissoziation in der dünneren Mischschicht der PM-BHJ-Zelle erklären [24], da die Absorption nahezu gleich bleibt (siehe Abbildung 6.7). Dies wird unterstrichen durch den niedrigeren Wert der IQE für die PM-BHJ von 37 % verglichen mit einer IQE von 61 % für die IBHJ mit 36 % PcCu-Anteil.

Weiterhin sind zwei PHJ-Zellen mit unterschiedlichen Anodenkontakten gezeigt. Die Kurzschlussstromdichte der Zelle mit Clevios 4083 beträgt 3,1 mA cm⁻². Die Zelle mit PH1000 erreicht einen Kurzschlussstrom von 4,2 mA cm⁻². Dieser Unterschied wird im Rahmen der EQE im nächsten Abschnitt diskutiert. Der Füllfaktor für die Zelle mit PH1000 beträgt 59 %, für die Zelle mit Clevios 4083 48 %. Die offene Klemmspannung für beide Zellen 0,49 V.

Aufgrund der gleichen Architektur und Schichtdicken ist ein gleicher Füllfaktor zu erwarten, da sich die Rekombination wegen theoretisch gleichem Aufbau der fotoaktiven Schichten hinsichtlich Morphologie und Grenzfläche nicht nennenswert unterscheiden soll-

ten. Der hohe Füllfaktor bei der Zelle mit PH1000 spricht für eine niedrige Rekombination. Dies wird im Rahmen der Lebensdauer in Abschnitt 6.3.3 diskutiert.

Im Vergleich der beiden PHJ mit der PM-BHJ Zelle zeigt sich eine niedrigere Kurzschlussstromdichte, die sich mit der verringerten Exzitonendissoziation an der Grenzfläche von Donor- und Akzeptormolekülen erklären lässt. Das in der PM-BHJ vorhandene interpenetrierende Netzwerk von Donor und Akzeptor führt zu einem schnelleren Erreichen einer Grenzfläche innerhalb der Exzitonlebensdauer [73], und demzufolge zu einer erhöhten Exzitonendissoziationseffizienz. Die offene Klemmspannung der beiden PHJ-Zellen ist mit 0,49 V etwas höher als die offene Klemmspannung der PM-BHJ-Zelle mit 0,46 V, was sich durch eine verringerte Rekombination bzw. erhöhte Lebensdauer der Ladungsträger erklären lässt. Dies wird anhand der Lebensdauer, bestimmt mittels IMVS in Abschnitt 6.3.3, genauer diskutiert. Der Füllfaktor der PHJ-Zelle mit Clevios 4083 ist mit 47 % niedriger als der Füllfaktor der PM-BHJ-Zelle mit 50 %. Dies könnte im Serienwiderstand für die PM-BHJ-Zelle, welcher um den Faktor drei besser ist als bei der PHJ-Zelle, begründet sein. Der sehr hohe Füllfaktor von 59 % bei der PHJ-Solarzelle mit Clevios PH1000 ist ein Hinweis auf niedrige Rekombination bzw. hohe Lebensdauer.

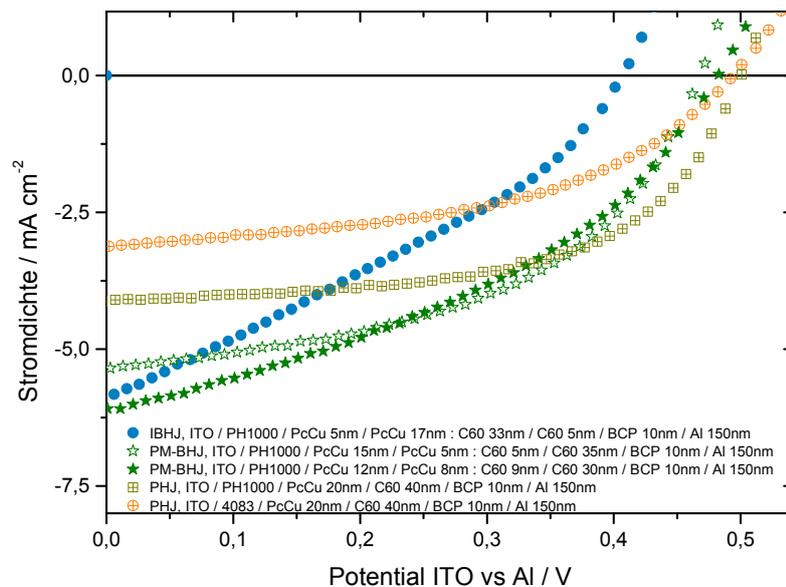


Abbildung 6.15: Strom-Spannungs-Charakteristika zum Vergleich von IBHJ-, PHJ-, sowie PM-BHJ Solarzellen mit gleichem Anteil von Donor und Akzeptor an der aktiven Schicht unter Belichtung mit simuliertem AM1.5-Spektrum bei einer Lichtintensität von 100 mW cm^{-2}

6.3.2 Externe Quanteneffizienz

In Abbildung 6.16 ist die externe Quanteneffizienz in Abhängigkeit von der Wellenlänge für eine IBHJ, PM-BHJ und PHJ-Solarzelle dargestellt. Die Materialmengen in den verschiedenen Zellen sind nahezu gleich. Die IBHJ hat einen PcCu-Anteil von 36 %, die

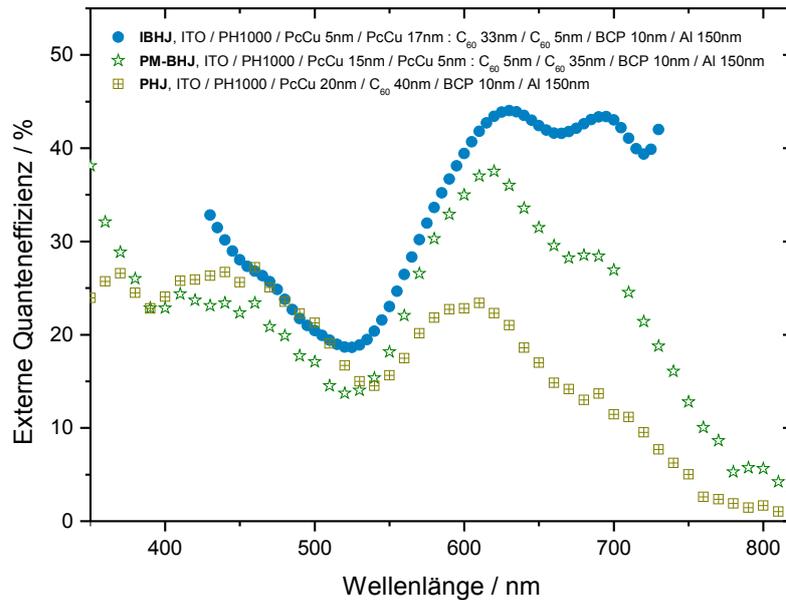


Abbildung 6.16: Darstellung der externen Quanteneffizienz für Solarzellen in IBHJ, PM-BHJ und PHJ-Struktur. Die Struktur der Schichten ist in der Legende angegeben. Der PcCu-Anteil ist bei den unterschiedlichen Strukturen nahezu gleich.

beiden anderen Zellen einen PcCu-Anteil von 33 %. Die genaue Schichtstruktur ist in der Legende angegeben. Die EQE der IBHJ wurde mit dem Zahner CIMPS System, die der PM-BHJ und PHJ mit dem System, bestehend aus Monochromator und Ivium (siehe Abschnitt 3.7) aufgenommen. Durch Messfehler kommt es bei beiden Systemen zu einer Verschiebung der Kennlinie auf der Ordinate. Die Position wurde durch Berechnung eines Wertes für die EQE über eine Messung mit einer roten LED (632 nm Wellenlänge) festgelegt. Durch eine Faltung der EQE-Spektren mit dem AM 1.5-Spektrum kann der Fotostrom abgeschätzt werden. Ein Vergleich mit dem bestimmten Fotostrom (vgl. Tabelle 6.1) ergibt eine Abweichung von weniger als 10 %.

Die IBHJ hat in allen Bereichen die höchste EQE. Im Vergleich mit den beiden anderen Architekturen fällt auf, dass die zweite Absorptionsbande von PcCu bei ca. 700 nm bei der IBHJ stärker ausgeprägt ist. Dies ist wahrscheinlich auf die unterschiedliche Messapparatur zurückzuführen. Durch die niedrigere Grenzfläche zwischen PcCu und C_{60} hat die PM-BHJ-Solarzelle eine niedrigere EQE als die IBHJ, was aufgrund gleicher Materialmengen und damit gleicher Absorption zu einer niedrigeren IQE führt. Die Exzitonendissoziationseffizienz ist damit in der PM-BHJ geringer als in der IBHJ. Dies spiegelt sich auch in dem etwas niedrigeren Kurzschlussstrom von $5,4 \text{ mA cm}^{-2}$ der PM-BHJ gegenüber einem Kurzschlussstrom von $5,7 \text{ mA cm}^{-2}$ der IBHJ wider (siehe Tabelle 6.1). Die PHJ hat im Bereich der PcCu-Absorption (ca. 600 nm bis 700 nm Wellenlänge) eine wesentlich niedrigere EQE verglichen mit den Werten der IBHJ und PM-BHJ. Die EQE erreicht hier bei 632 nm Wellenlänge einen Wert von 21 % verglichen mit 36 % bei der PM-BHJ. Die PHJ erreicht einen Kurzschlussstrom von $3,9 \text{ mA cm}^{-2}$. Damit ist die Exzitonendissoziationseffizienz der PHJ-Solarzelle am geringsten.

Im Vergleich der verschiedenen Strukturen fällt weiter auf, dass es kaum Unterschiede im Bereich der C_{60} Absorption (< 500 nm) gibt. Dies lässt sich durch die höhere Exzitonendiffusionslänge in C_{60} von 40 nm verglichen mit 10 nm in PcCu [19] erklären. In der PHJ kann ein Exziton, welches nach Absorption in C_{60} entstanden ist, noch die Grenzfläche von PcCu und C_{60} erreichen und dissoziieren.

Für die PHJ-Solarzelle mit Clevios 4083 ist kein EQE-Spektrum vorhanden. Für diese konnte die EQE nur bei einer Wellenlänge von 632 nm zu 19 % abgeschätzt werden. Dieser Wert entspricht nahezu dem EQE-Wert der PHJ-Solarzelle mit Clevios PH1000 von 21 %. Aus einer Faltung des EQE-Spektrums der PHJ-Zelle mit Clevios PH1000 mit dem AM 1.5-Spektrum resultiert, dass ihr EQE-Wert zu niedrig abgeschätzt wurde. Damit ergibt sich eine Abweichung des Fotostroms, bestimmt aus der Faltung, zum Wert des Fotostroms, bestimmt über die Strom-Spannungscharakteristik, von ca. 10 %.

Damit müsste die EQE der PHJ mit Clevios PH1000 höher liegen als die EQE der PHJ mit Clevios 4083. Daraus lässt sich folgern, dass die PHJ mit Clevios PH1000 eine höhere Exzitonendissoziationseffizienz aufweist. Dies resultiert möglicherweise aus einer besseren Ausbildung der Grenzfläche von PcCu / C_{60} im Vergleich zu der PHJ mit Clevios 4083.

In der Literatur wird die gleiche qualitative Abhängigkeit der EQE für die verschiedenen Solarzellenarchitekturen gefunden [24]. Dort liegt die EQE für eine PM-BHJ jedoch bei einer Wellenlänge von ca. 630 nm bei ca. 65 % und somit höher als in den in dieser Arbeit hergestellten PM-BHJ-Solarzellen. Für eine PHJ wird in [24] eine EQE von ca. 45 % bei einer Wellenlänge von ca. 630 nm gefunden. In dieser Arbeit wurde für eine PHJ nur eine EQE von ca. 21 % erreicht. Diese Diskrepanz lässt sich nicht durch unterschiedliche Absorption erklären, da die gleichen Materialmengen wie in [24] benutzt wurden und die Solarzellen demnach die gleiche Absorption aufweisen sollten. Die Unterschiede müssen demnach aus einer unterschiedlich effizienten Exzitonendissoziation bzw. einer höheren geminalen Rekombination resultieren.

6.3.3 Rekombination in Abhängigkeit von der Solarzellenarchitektur

In Abbildung 6.17 ist die Ladungsträgerlebensdauer in Abhängigkeit von der Solarzellenarchitektur gezeigt. Die Ladungsträgerlebensdauern zeigen im halblogarithmischen Plot gegenüber der Klemmspannung, welche für die jeweilige Belichtungsintensität erreicht wird, ein lineares Verhalten. Dieses Verhalten steht für eine lineare Abhängigkeit der Lebensdauer τ von der Ladungsträgerkonzentration, da die offene Klemmspannung logarithmisch von der Lichtintensität abhängt.

Die Ladungsträgerlebensdauer verringert sich bei ansteigender Lichtintensität und damit ansteigender offener Klemmspannung, da in der Zelle durch eine höhere Belichtungsintensität mehr Ladungsträger erzeugt werden, die dann durch Langevin-Rekombination rekombinieren können. Die Ladungsträgerlebensdauern können in diesem Plot für die verschiedenen Zellen bei einer festen Klemmspannung verglichen werden. Bei z.B. $V_{oc} = 0,4$ V unterscheiden sich die Lebensdauern der Zellen um ca. eine Größenordnung. Die IBHJ-Zelle hat bei 0,4 V eine Lebensdauer von $4,8 \cdot 10^{-6}$ s, die PM-BHJ-Zelle von $2 \cdot 10^{-5}$ s, die PHJ-Zelle mit PH1000 von $2,5 \cdot 10^{-5}$ s und die PHJ-Zelle mit Clevios 4083 eine Le-

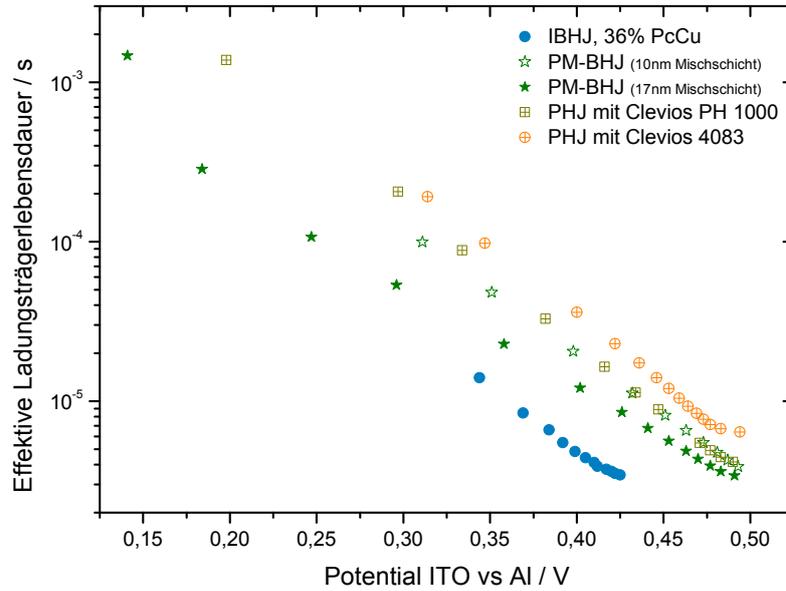


Abbildung 6.17: Vergleich der effektiven Ladungsträgerlebensdauer für verschiedene Zellarchitekturen, abhängig von der offenen Klemmspannung, die bei Belichtung mit der roten LED unter verschiedenen Lichtintensitäten erreicht wird. Der PcCu-Anteil beträgt für die PHJ und PM-BHJ 33 %, für die IBHJ 36 % PcCu.

bensdauer von $3,6 \cdot 10^{-5}$ s.

Eine Begründung für die Unterschiede der Ladungsträgerlebensdauer sind somit in der unterschiedlichen Ausbildung des interpenetrierenden Netzwerks von Donor- und Akzeptormolekülen zu suchen. Für die PHJ-Zelle ist die Grenzfläche zwischen Donor- und Akzeptor theoretisch auf die Kontaktebene der beiden Schichten beschränkt, praktisch jedoch auf eine aufgeraute Grenzfläche. Im Fall der BHJ-Zelle, füllt das interpenetrierende Netzwerk nahezu das komplette aktive Schichtsystem aus. Durch diese um bis zum Faktor 30 höhere Grenzfläche [73] kommt es zu einer erhöhten Exzitonendissoziation und auch zu einer erhöhten bimolekularen Rekombination. Dies ist in Abbildung 6.12 anhand der Gegenüberstellung von Rekombinationsrate und IQE zu sehen. Dabei steigt die IQE mit der Erhöhung der Grenzfläche (von PHJ über PM-BHJ zu IBHJ) an, sowie gleichzeitig die Rekombinationsrate. Die PM-BHJ-Zelle liegt zwischen den beiden Extremen der PHJ-Zelle mit Clevios 4083 und der BHJ-Zelle, aber mit Nähe zur PHJ-Zelle. Die Grenzfläche ist bei der PM-BHJ-Zelle um einen Faktor von ca. 1/5 kleiner als bei einer BHJ-Zelle und bis zum Faktor 7 höher als eine idealisierte PHJ-Solarzelle [73], d.h. $\frac{1}{5}A_{\text{BHJ}} \approx A_{\text{PM-BHJ}} \approx 7A_{\text{PHJ}}$. Dies kann durch die nur auf eine Schichtdicke von 10 nm ausgedehnte Mischschicht, verglichen mit der 50 nm dicken Mischschicht in der BHJ-Zelle, erklärt werden.

In Abbildung 6.18 sind die Solarzellenparameter, sowie die effektive Ladungsträgerlebensdauer (bestimmt bei einer Klemmspannung von 0,329 V, vgl. Abbildung 6.13) in Abhängigkeit einer normierten, angenommenen Grenzfläche dargestellt. Zellen mit gleicher Materialzusammensetzung sind mit gefüllten Symbolen gekennzeichnet. Für die PHJ wird

6.3 Lebensdauer in Abhängigkeit von der Solarzellenstruktur

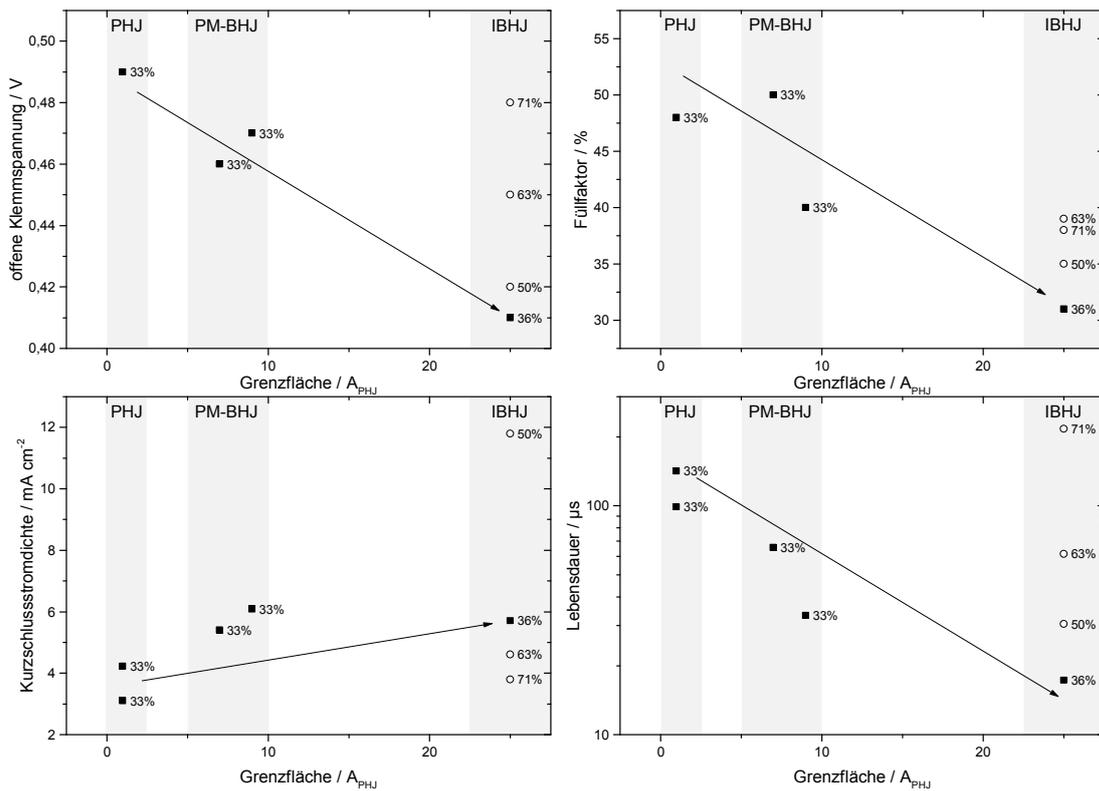


Abbildung 6.18: Darstellung der offenen Klemmspannung, des Füllfaktors, des Kurzschlussstromes und der effektiven Lebensdauer gegenüber einer normierten, angenommenen Grenzfläche für unterschiedliche Solarzellenarchitekturen und Mischungsverhältnisse. Für die PHJ-Struktur wurde eine Grenzfläche von $1A_{PHJ}$ angenommen. Damit ergibt sich eine Grenzfläche A_{PM-BHJ} im Bereich von $7A_{PHJ} \leq A_{PM-BHJ} \leq 9A_{PHJ}$ für die PM-BHJ. Für die IBHJ wird eine Grenzfläche von $25A_{PHJ}$ angenommen. Zellen mit gleicher Materialzusammensetzung sind mit gefüllten Symbolen gekennzeichnet. Weiterhin ist der $PcCu$ -Anteil für jeden Datenpunkt angegeben.

eine Grenzfläche von $1A_{\text{PHJ}}$ angenommen. Damit ergibt sich eine Grenzfläche $A_{\text{PM-BHJ}}$ im Bereich von $7A_{\text{PHJ}} \leq A_{\text{PM-BHJ}} \leq 9A_{\text{PHJ}}$ für die PM-BHJ [73]. Für die IBHJ wird eine Grenzfläche von $25A_{\text{PHJ}}$ berechnet, indem man für die Mischschicht eine Grenzfläche von $30A_{\text{PHJ}}$ annimmt und diese unter Berücksichtigung der 5 nm dicken intrinsischen Schichten prozentual auf die IBHJ-Struktur umlegt. Die offene Klemmspannung sinkt dabei mit einer Erhöhung der Grenzfläche (Abbildung 6.18) genauso wie der Füllfaktor. Im Gegensatz dazu steigt der Kurzschlussstrom mit einer Erhöhung der Grenzfläche. Die Ladungsträgerlebensdauer nimmt mit einer Erhöhung der Grenzfläche ab.

6.4 Zusammenfassung

In Abbildung 6.13 ist ein Überblick der mit IMVS bestimmten Ladungsträgerlebensdauern für die Solarzellen aus Abschnitt 5 und 6 bei einer offenen Klemmspannung von 0,329 V in Abhängigkeit vom PcCu-Anteil an der Gesamtschichtdicke gezeigt. Die in Abschnitt 5 diskutierten BHJ-Zellen zeigen wegen der nicht optimierten Kontakte die niedrigsten Lebensdauern. Diese steigen mit dem Anteil von PcCu in der Mischschicht an, was auf eine veränderte Grenzflächenrekombination zurückgeführt wurde. Der Ausreißer bei einem PcCu-Anteil von 58 % lässt sich mit einem niedrigen Parallelwiderstand erklären, der bei einer niedrigen Belichtungsintensität und damit verbundener niedrigerer Klemmspannung dazu führt, dass über diesen Leckpfad eine hohe Anzahl an Ladungsträgern verloren geht und somit die Lebensdauer sinkt. Ähnliches gilt für die Lebensdauer der Zelle mit 63 % PcCu-Anteil. Die Lebensdauer ist bei einer offenen Klemmspannung von 0,4 V im Vergleich zu den anderen Zellen dieser Serie etwas höher als bei 0,329 V und fügt sich damit besser in den Trend ein. Die höheren Lebensdauern der in Abschnitt 6 erörterten IBHJ-Solarzellen, verglichen mit den BHJ-Zellen, lassen sich durch die in den IBHJ-Zellen optimierten Kontakte, etabliert über 5 nm dicke intrinsische Molekülschichten an Anode und Kathode zur Verhinderung der Kontaktrekombination, erklären. Der Anstieg der Lebensdauer mit dem Anteil von PcCu in der Mischschicht lässt sich für die BHJ- und IBHJ-Zellen durch eine veränderte Grenzflächenrekombination oder im Fall der IBHJ-Zelle durch eine erhöhte Rekombination in Folge einer Ansammlung von Löchern an einer Barriere zwischen der intrinsischen PcCu-Schicht und der Mischschicht, erklären. Der Vergleich der unterschiedlichen Architekturen zeigt eine um eine Größenordnung höhere Lebensdauer für die PHJ-Zelle verglichen mit einer IBHJ-Zelle gleicher Molekülzusammensetzung, was auf die unterschiedlich ausgeprägte Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor zurückzuführen ist. Die PM-BHJ-Zelle liegt zwischen den beiden Extremen von PHJ und IBHJ, genauso wie ihre Donor-Akzeptor-Grenzfläche. Somit kann durch Einsatz der PM-BHJ-Struktur eine hohe Klemmspannung und ein hoher Füllfaktor etabliert werden. Zur Maximierung des Wirkungsgrades muss jedoch auch die Exzitonendissoziationseffizienz gesteigert werden.

7 Gradientenstruktur zur Erhöhung der Lebensdauer

7.1 Ausgangspunkte für eine optimierte Zellstruktur

In diesem Abschnitt sollen die Schlussfolgerungen aus Abschnitt 5 und 6 im Vergleich mit der Literatur dargestellt werden.

7.1.1 Einfluss des Mischungsverhältnisses von Donor und Akzeptor

Für BHJ- und IBHJ-Solarzellen kommt es mit der Erhöhung des PcCu-Anteils in der Mischschicht zu einer Erhöhung der offenen Klemmspannung und des Füllfaktors. Eine Erhöhung der offenen Klemmspannung wurde auch bei der Untersuchung der Koverdampfung von PcCu und C₆₀ in [128] beobachtet. In [128] ist die offene Klemmspannung maximal für einen PcCu-Anteil von 75 %, was in den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen für IBHJ-Solarzellen bestätigt werden kann (siehe Tabelle 6.1). Eine Ursache für den Anstieg der offenen Klemmspannung wird in [128] nicht diskutiert. Der Füllfaktor bleibt in [128] für verschiedene Mischungen im Bereich zwischen 25 % bis 75 % PcCu-Anteil gleich bei einem Wert von etwa 44 %, was einem unveränderten Widerstand in der Mischschicht zugeordnet wurde. In dieser Arbeit liegt der Füllfaktor für IBHJ-Solarzellen niedriger und steigt mit dem PcCu-Anteil an. Für einen PcCu-Anteil von 36 % beträgt der Füllfaktor 31 % und steigt auf 38 % für einen PcCu-Anteil von 71 % an (siehe Tabelle 6.1). Der höchste Kurzschlussstrom wird in [128] für einen PcCu-Anteil von 60 % gefunden. In dieser Arbeit wird der höchste Kurzschlussstrom bei IBHJ-Solarzellen bei einem PcCu-Anteil von 50 % erreicht. Andere Mischungen zeigen in [128] sowie in dieser Arbeit niedrigere Kurzschlussströme. Der Wirkungsgrad der in dieser Arbeit hergestellten IBHJ-Solarzellen im Bereich von 1 % ist vergleichbar mit [128]. Dort wird ein maximaler Wirkungsgrad von 1,17 % für einen PcCu-Anteil von 75 % erreicht. In der vorliegenden Arbeit liegt der höchste Wirkungsgrad aufgrund des sehr hohen Kurzschlussstroms bei einem PcCu-Anteil von 50 % für IBHJ-Solarzellen bei 1,7 %.

Als Ursache für den Anstieg der offenen Klemmspannung und des Füllfaktors kommt eine vergrößerte effektive Energielücke zwischen dem HOMO von PcCu und dem LUMO von C₆₀ als auch eine erhöhte Ladungsträgerlebensdauer in Betracht [26, 70, 95]. Im Folgenden wird der Anstieg der offenen Klemmspannung und des Füllfaktors anhand der mittels IMVS bestimmten Ladungsträgerlebensdauer diskutiert.

Die für verschiedene Mischungsverhältnisse von Donor und Akzeptor in BHJ- und IBHJ-Solarzellen durchgeführten IMVS-Messungen zeigen eine erhöhte Ladungsträgerlebens-

dauer bzw. niedrigere Rekombination für eine Erhöhung des PcCu-Anteils. Generell unterscheiden sich die Ladungsträgerlebensdauern der BHJ- und IBHJ-Solarzellen um ca. eine Größenordnung (siehe Abbildung 6.13). In Abschnitt 6.1 konnte gezeigt werden, dass der PEDOT:PSS/C₆₀ Übergang bei Benutzung von Clevios 4083 einen sperrenden Kontakt ausbildet und demnach lochselektiv ist. In Abschnitt 5 wurde jedoch die reduzierte Rücktransferwahrscheinlichkeit eines Elektrons von C₆₀ auf PEDOT:PSS als wahrscheinlichste Ursache für den Anstieg der Lebensdauer mit der Erhöhung des PcCu-Anteils diskutiert. Aufgrund des lochselektiven Kontaktes kann dies jedoch nicht die Ursache für die Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis sein. Ein Rücktransfer von einem Loch von PcCu zu Aluminium konnte in Abschnitt 5 nicht den Anstieg der Lebensdauer erklären. Der Rücktransfer eines Lochs an PcCu/Al bleibt jedoch als Ursache für den Unterschied der Lebensdauern um ca. eine Größenordnung zwischen der BHJ- und IBHJ-Struktur bestehen. Der mögliche Rücktransfer in einer BHJ kann eine Verschiebung zu niedrigeren Lebensdauern unabhängig von der Zusammensetzung der Mischschicht bewirken. Dies wird durch einen zweiten Prozess überlagert, der den Anstieg der Lebensdauer mit dem PcCu-Anteil bewirkt. Durch intrinsische Schichten an den Kontakten wird in der IBHJ der Rücktransferprozess stark verringert bzw. verhindert, was an den höheren Lebensdauern in diesen Zellen zu sehen ist (vgl. Abbildung 6.13).

Durch die erhöhte Lebensdauer für einen erhöhten PcCu-Anteil kommt es zum Anstieg der offenen Klemmspannung, sowie des Füllfaktors. Nach [187] kann die Ursache für eine höhere offene Klemmspannung bei Erhöhung des PcCu-Anteils in der Mischschicht prinzipiell in einer Vergrößerung der effektiven Energielücke zwischen dem HOMO des Donors und dem LUMO des Akzeptors oder in einer verringerten Rekombinationskonstante und damit höherer Ladungsträgerlebensdauer liegen. Schlussendlich wird dort die veränderte Energielücke als wahrscheinlicher angesehen. Bei IBHJ-Solarzellen kann es weiterhin durch eine Veränderung der Energieniveaus zur Ausbildung bzw. Vergrößerung einer Lochextraktionsbarriere (vgl. Abschnitt 6.2.3) zwischen der intrinsischen PcCu-Schicht und der Mischschicht kommen, wodurch eine Ausbildung von Raumladungen in diesem Grenzbereich verursacht wird. Eine Vergrößerung der Lochextraktionsbarriere wird durch ein energetisch höher liegendes HOMO des PcCu in der Mischung verursacht (vgl. Abbildung 6.14) [104]. Die Veränderung der offenen Klemmspannung entsteht laut [104] nicht direkt über die veränderte Energielücke, sondern durch die dadurch veränderte Rekombination in der Raumladungszone. Eine Erhöhung des PcCu-Anteils in der Mischschicht führt somit zur Annäherung des HOMOs des PcCu in der Mischschicht zu dem in der intrinsischen Schicht, damit zu einer niedrigeren Lochextraktionsbarriere, sowie schwächerer Ausbildung einer Raumladungszone in diesem Bereich. Dies führt zur Verringerung der Rekombination bzw. Erhöhung der Ladungsträgerlebensdauer. Dies wird durch die durchgeführten IMVS-Messungen beobachtet (siehe Abbildung 6.13) und ist eine mögliche Erklärung für den Anstieg der offenen Klemmspannung.

Eine solche Lochextraktionsbarriere sollte sich nicht ausbilden, wenn der Übergang von PcCu zur Mischschicht graduell gestaltet wird, da es zu keiner abrupten Veränderung der Energieniveaus kommt. Dies wird in Abschnitt 7.2 anhand von Solarzellen mit Gradientenschichten diskutiert.

Bei BHJ-Solarzellen sind keine intrinsischen Schichten an den Kontakten wie bei einer IBHJ-Solarzelle vorhanden. Aus diesem Grund kann die Ausbildung einer Raumladungszone in Folge einer Lochextraktionsbarriere für die BHJ-Solarzellen nicht eindeutig bestätigt werden. Bei BHJ-Solarzellen kommt es jedoch auch zu einem Anstieg der Ladungsträgerlebensdauer und offenen Klemmspannung mit einer Erhöhung des PcCu-Anteils (siehe Kapitel 5). Dies kann über eine Verminderung der Anzahl von Löchern in Grenzflächenzuständen, vor allem in isolierten Donordomänen [103], erklärt werden. Da Löcher, die in isolierten Domänen gefangen sind, als Rekombinationsort dienen, sollte eine verminderte Anzahl an Rekombinationszentren zu einer erhöhten Lebensdauer führen [171]. Weiterhin kann es durch die Erhöhung des PcCu-Anteils zu einer verstärkten Ausbildung von isolierten C_{60} -Domänen kommen, welche Elektronenfallen darstellen. Durch steigenden PcCu-Anteil kann der Rekombinationsprozess sich derart verschieben, dass weniger Rekombination von freien Elektronen (mit hoher Beweglichkeit) mit gefangenen Löchern in PcCu-Domänen stattfindet und mehr Rekombination von freien Löchern (mit niedriger Beweglichkeit) mit gefangenen Elektronen in C_{60} . Dies führt zu einem Anstieg der Lebensdauer. Nach [173] existieren in der C_{60} -Phase tief liegende Fallenzustände, was weiter diese Überlegung unterstreicht. Eine Abhängigkeit der Fallenzustände vom Mischungsverhältnis wurde in [173] nicht untersucht. Eine Veränderung der Grenzflächenzustände kann neben der Rekombination in der Raumladungszone, aufgrund einer möglichen Lochextraktionsbarriere, auch in IBHJ-Zellen stattfinden. Die Steigung m von ca. -1 in Abbildung 5.4 spricht für eine bimolekulare Rekombination unter der Annahme von $n \propto I$. Nur mittels IMVS kann jedoch nicht der wichtige Parameter der Ladungsträgerkonzentration bestimmt werden. Dies wird in Abschnitt 7.3 durchgeführt und damit genauer auf den Rekombinationsmechanismus eingegangen. In [188] werden diese zu einer Mischung aus Shockley-Read-Hall-Rekombination und bimolekularer Rekombination bestimmt.

7.1.2 Einfluss der verschiedenen Solarzellenarchitekturen

Die Strom-Spannungs-Charakteristika der BHJ- und IBHJ-Solarzellen zeigen einen Anstieg der offenen Klemmspannung und des Füllfaktors mit der Erhöhung des PcCu-Anteils in der Mischschicht. Die BHJ-Solarzellen weisen im Vergleich mit den IBHJ-Solarzellen eine niedrigere Klemmspannung auf, was aus der unterschiedlichen Kontaktierung der Mischschicht aus PcCu und C_{60} resultiert (vgl. Abschnitt 5 und 6). In [167] wird der Einfluss der BCP-Schicht am Kathodenkontakt untersucht. In einer BHJ-Solarzelle führt eine BCP-Schicht unter der Aluminiumkathode zu einem erhöhten Serienwiderstand, was wahrscheinlich auf die zu hoch gewählte Schichtdicke zurückzuführen ist [189]. Eine Veränderung der Selektivität dieses Kontaktes wird in [167] nicht weiter untersucht. Eine Nichtselektivität am Anodenkontakt führt zu einer Klemmspannung von ca. 0,3 V für BHJ-Zellen aus PcZn und C_{60} [116], was je nach Mischungsverhältnis den offenen Klemmspannungen der BHJ-Zellen dieser Arbeit entspricht (vgl. Tabelle 5.1). Die IBHJ-Solarzellen enthalten 5 nm dicke Reinschichten des Donors am Anodenkontakt und des Akzeptors am Kathodenkontakt zur Sicherstellung der Selektivität der jeweiligen Kontakte. Dadurch steigt die offene Klemmspannung um bis zu 0,1 V gegenüber der BHJ an.

Vergleicht man die in dieser Arbeit hergestellten Zellarchitekturen mit selektiven Kontakten, so ist sowohl die offene Klemmspannung, als auch der Füllfaktor am Höchsten für die PHJ-Solarzelle und am Niedrigsten für die IBHJ-Solarzelle. Die PM-BHJ-Solarzelle liegt zwischen der PHJ- und der IBHJ-Solarzelle. Der Kurzschlussstrom ist am niedrigsten für die PHJ-Solarzelle und steigt mit Vergrößerung der Mischschicht an. Die IBHJ hat den höchsten Kurzschlussstrom. Die PM-BHJ liegt zwischen der IBHJ- und der PHJ-Struktur. Der erhöhte Kurzschlussstrom bei der IBHJ-Struktur gegenüber den anderen Strukturen lässt sich über eine verbesserte Exzitonendissoziationseffizienz in Folge der höheren Grenzfläche zwischen Donor PcCu und Akzeptor C₆₀ erklären (vgl. Abschnitt 6.3.2). Nach [73] ist die innere Grenzfläche bei einer BHJ-Solarzelle um bis zu Faktor 30 höher als im Falle einer PHJ-Solarzelle. Die Grenzfläche der PM-BHJ-Zelle ist bis zu Faktor 7 größer als bei einer PHJ-Solarzelle [73]. In Abbildung 6.18 sind die Solarzellenparameter gegenüber der inneren Grenzfläche dargestellt.

Das beobachtete Verhalten des Füllfaktors passt qualitativ gut zu den in [24] und [59] untersuchten Solarzellen aus PcCu und C₆₀, auch wenn in den dort hergestellten PM-BHJ-Solarzellen Wirkungsgrade von bis zu 5 % erreicht werden konnten. Die PM-BHJ in [24] besteht aus der gleichen Schichtabfolge, wie die hier verwendete PM-BHJ-Solarzelle. In [24] wurde jedoch auf PEDOT:PSS verzichtet und stattdessen die Austrittsarbeit des darunter liegenden ITO modifiziert. In der in dieser Arbeit hergestellten PM-BHJ kann ein Füllfaktor von 50 % erreicht werden, in [24] ein Füllfaktor von 60 %. Ausschlaggebend für den dadurch höheren Wirkungsgrad ist wahrscheinlich eine sehr gute Optimierung des Herstellungsprozesses. Der Füllfaktor ist in [24, 59] generell höher als bei den Zellen, die in dieser Arbeit hergestellt wurden, weist aber zwischen den Architekturen die gleiche qualitative Abhängigkeit auf. Der verringerte Füllfaktor für IBHJ wird in [59] einer stärkeren Abhängigkeit vom internen elektrischen Feld, sowie dem höheren Widerstand der Mischschicht, verglichen mit einem planaren Übergang, zugeschrieben. Dadurch ist die Elektronen-Loch-Separation erschwert. Wegen eines Idealitätsfaktors von zwei argumentieren Xue *et al.* gegen bimolekulare Rekombination und für Shockley-Read-Hall-Rekombination. In [188] wird jedoch eine Überlagerung aus bimolekularer Rekombination und Shockley-Read-Hall-Rekombination beobachtet. Der Füllfaktor bei PHJ- und PM-BHJ-Zellen dieser Arbeit ist nahezu gleich, wie auch in [24].

Für die offene Klemmspannung ergeben sich jedoch Unterschiede. Für eine Lichtintensität von 100 mW cm⁻² ist bei [24] die offene Klemmspannung der PM-BHJ-Zelle höher als in der PHJ-Architektur. Dies ist verständlich unter der Annahme von sehr niedriger Rekombination in der PM-BHJ-Zelle aus [24] und einer höheren Generationsrate als in der PHJ-Solarzelle, wodurch es zu einer höheren Fermilevelseparation kommt. Dies wird unterstrichen durch die Tatsache, dass die offene Klemmspannung in [24] für die PHJ- und PM-BHJ-Zelle etwa gleich groß ist. Damit muss Rekombination in den Zellen in [24] eine kleinere Rolle spielen als in den in dieser Arbeit gefertigten Zellen. In [24] wird die erhöhte Rekombination in einer PM-BHJ daher durch eine bessere Generation kompensiert und es wird eine hohe Klemmspannung erreicht. In [128] wird bei Zellen mit einem vergleichbaren Wirkungsgrad wie in dieser Arbeit, eine höhere offene Klemmspannung für eine PHJ-Zelle, verglichen mit einer BHJ- oder IBHJ-Zelle gefunden. Optimalerweise kann offenbar in einer PM-BHJ-Struktur die gleiche IQE erreicht werden wie in einer

BHJ und gleichzeitig die hohe offene Klemmspannung einer PHJ.

Der Kurzschlussstrom ist in den in dieser Arbeit hergestellten Zellen am höchsten für die IBHJ-Solarzelle und am niedrigsten für die PHJ-Solarzelle. Die PM-BHJ-Solarzelle liegt dazwischen. Dies ist gut nachvollziehbar, da die unterschiedliche innere Grenzfläche die Exzitonendissoziation direkt beeinflusst. Nur wenn ein Exziton innerhalb seiner Lebensdauer eine Grenzfläche durch Diffusion erreicht, können freie Ladungsträger generiert werden. Die Exzitonendissoziationseffizienz ist am höchsten für die IBHJ-Zelle [24]. In [24] ist der Kurzschlussstrom nahezu gleich für die BHJ- und PM-BHJ-Architektur, was für eine sehr hohe Exzitonendissoziationseffizienz bei der PM-BHJ spricht. Dies konnte nicht für die PM-BHJ-Architektur in dieser Arbeit erreicht werden. Ursachen können eine niedrigere Materialreinheit, andere Aufdampfraten oder eine andere Substrattemperatur während des Aufdampfens sein, welche die Ausbildung des interpenetrierenden Netzwerkes aus PcCu und C₆₀ direkt beeinflussen und sich somit stark auf die erreichte IQE auswirken. Eine höhere Aufdampfrate führt am Beispiel einer Reinschicht aus PcCu zu einer Erhöhung der Korngröße (vgl. Abschnitt 4). Durch Optimierung dieser Parameter kann das interpenetrierende Netzwerk aus Donor und Akzeptor in der Mischschicht weiter optimiert und bessere Wirkungsgrade für die PM-BHJ erreicht werden. Weiterhin kann die Position der Mischschicht in der Solarzelle so angepasst werden, dass sie im Interferenzmaximum des am Rückkontakt reflektierten Lichtes liegt. Dadurch kann die Ladungsträgergeneration und damit der erreichbare Kurzschlussstrom weiter erhöht werden. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, da der Schwerpunkt auf der Analyse der Rekombination liegt.

Die durch IMVS bestimmten Ladungsträgerlebensdauern für die unterschiedlichen Zellarchitekturen zeigen einen Anstieg mit der Planarität der Solarzellen, d.h. für die PHJ-Zelle wird die höchste Lebensdauer erhalten, für die IBHJ-Solarzelle die niedrigste Lebensdauer. Die PM-BHJ-Zelle liegt dazwischen. Durch die Kontaktrekombination zeigt die BHJ-Zelle eine noch niedrigere Ladungsträgerlebensdauer als die IBHJ-Solarzelle. Dieses Verhalten passt gut mit den Ergebnissen aus den Strom-Spannungskennlinien zusammen, da die Zelle mit der höchsten Lebensdauer (niedrigsten Rekombination) auch die höchste offene Klemmspannung aufweist. Dieser Unterschied wurde von Sánchez-Díaz *et al.* für Solarzellen aus PcZn und C₆₀ anhand transientser Fotospannungs-, Ladungsextraktions- und Impedanzspektroskopiemessungen festgestellt [26]. Verglichen mit Methoden wie der transienten Fotospannungsmessung und Impedanzspektroskopie, werden bei der IMVS keine Ersatzschaltbilder oder Modelle zum Anfitten benötigt und die Ladungsträgerlebensdauer kann direkt anhand der Frequenz am Minimum des Nyquist-Plots abgelesen werden. Die in dieser Arbeit bestimmten Lebensdauern stimmen in der Größenordnung gut mit denen aus [26] überein, auch wenn die dort untersuchten Solarzellen keine optimierten Kontakte und womöglich sogar Defekte in der C₆₀-Schicht aufgrund direkter Aluminiumdeposition ohne Pufferschicht [42, 189] aufweisen. Als Rekombinationsmechanismus wird in [26] die bimolekulare Rekombination genannt, nach [188] kommt es jedoch zu einer Überlagerung aus bimolekularer und fallenunterstützter Rekombination. Ein Idealitätsfaktor im Bereich von 2 spricht für eine fallenunterstützte Rekombination für die in dieser Arbeit hergestellten Solarzellen. Der Anstieg der Lebensdauer mit einer Erhöhung des PcCu-Anteils lässt beide Modelle als Erklärungsansatz zu (vgl. Abschnitt 6.3.3 und

6.2.3). Dies wird in Abschnitt 7.3 anhand von Impedanzspektroskopie-Messungen noch weiter diskutiert.

Des Weiteren wurde die Rekombination in [190] von BHJ- und PHJ-Solarzellen untersucht. Foertig *et al.* kommen zu den gleichen Schlussfolgerungen bezüglich des Architekturenvergleichs wie Sánchez-Díaz *et al.* [26] und diese Arbeit. Die Unterschiede zwischen den Architekturen werden in [190] wie auch in dieser Arbeit den unterschiedlichen Grenzflächen zugeschrieben. Bei der PHJ-Solarzelle findet die Generation von freien Ladungsträgern nur an der definierten Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor statt. Bei der BHJ-Zelle verteilt sich diese Grenzfläche auf die gesamte Mischung, wodurch es zu einer verstärkten nicht-geminalen Rekombination kommen kann. Für die Abhängigkeit der Lebensdauer der BHJ-Zelle von der offenen Klemmspannung in [190] ergibt sich eine andere Steigung verglichen mit der untersuchten PHJ-Solarzelle.

Da die Rekombination in Solarzellen mit intrinsischen Schichten, wie zu Beginn dieses Kapitels diskutiert wurde, von einer Lochextraktionsbarriere zwischen der Mischung und der reinen PcCu-Schicht beeinflusst werden kann, müsste sich die Lebensdauer durch die Vermeidung eines scharfen Phasenübergangs vom Reinstoff zur Mischung durch Einsatz einer Gradientenschicht erhöhen (siehe auch Abschnitt 6.2.3). Durch den Einsatz einer Gradientenschicht kommt es zu einer kontinuierlichen Änderung der Energieniveaus, so dass die Ausbildung einer Lochextraktionsbarriere vermieden wird. Dadurch sollte die Ladungsträgerlebensdauer steigen, wenn einer solchen Barriere eine Bedeutung zukommt. Eine Erhöhung der offenen Klemmspannung wurde in [104] für Zellen mit einer Gradientenschicht, verglichen mit einer einfachen Mischschicht, gefunden und durch Vergleich mit einer Simulation bestätigt. Mit Hilfe der IMVS-Messungen kann dies anhand der bestimmten Lebensdauer direkt beurteilt werden. Die Veränderungen der Solarzellenparameter und der Ladungsträgerlebensdauer bei Einsatz einer Gradientenschicht werden in Abschnitt 7.2 diskutiert.

7.2 Charakteristik von Solarzellen mit einer Gradientenschicht

Basierend auf der Diskussion der Ergebnisse an PHJ-, IBHJ-, BHJ- und PM-BHJ-Solarzellen in Abschnitt 7.1.1 wurden in einem Optimierungsansatz und zur Kontrolle der Schlussfolgerungen Solarzellen mit einer Gradientenschicht aus PcCu und C₆₀ hergestellt. Dabei wurde das Mischungsverhältnis während der Deposition von PcCu und C₆₀ graduell verschoben, so dass zu Beginn der Deposition ein hoher PcCu-Anteil erreicht wurde, und am Ende der Deposition ein niedriger. Das Profil der Schichten ist in Abbildung 7.1b und B.2 gezeigt. Der Einfluss einer solchen Gradientenschicht wird anhand der Solarzellenparameter, der EQE und der Ladungsträgerlebensdauer, bestimmt mittels IMVS, diskutiert.

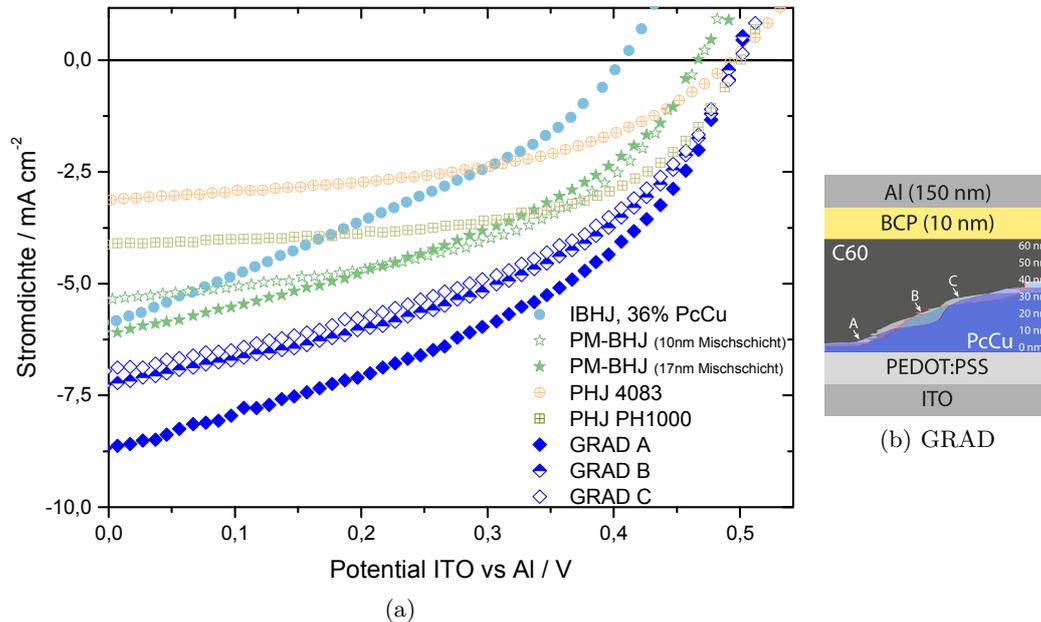


Abbildung 7.1: Strom-Spannungs-Charakteristika für Solarzellen mit einer Gradientenschicht. Die Charakteristika von einer IBHJ, PM-BHJ und PHJ-Solarzelle sind zum Vergleich in weniger deckenden Farben gezeigt. Das Schema auf der rechten Seite zeigt den Aufbau der Solarzellen mit einer Gradientenschicht. Der Flächenplot zwischen PEDOT:PSS und BCP stellt das Verhältnis von PcCu zu C₆₀ an der jeweiligen Position (Skala auf der rechten Seite) dar. Der Aufbau der Gradientenschicht ist in Abbildung B.2 nochmals zur besseren Lesbarkeit dargestellt.

7.2.1 Solarzellenparameter der Solarzellen mit einer Gradientenschicht

In Abbildung 7.1 sind die Strom-Spannungs-Charakteristika von drei Solarzellen mit einer Gradientenschicht im Vergleich zu IBHJ, PM-BHJ und PHJ-Solarzellen aus Abschnitt 6 unter Belichtung mit simulierten AM 1.5 Spektrum bei einer Intensität von 100 mW/cm² gezeigt. Der Aufbau der Gradientenschicht ist in Abbildung 7.1b schematisch gezeigt, sowie zur besseren Lesbarkeit in Abbildung B.2. Durch die höheren Anforderungen an die Verdampfungsquellen ist die Reproduzierbarkeit dieser Zellen nicht so hoch wie für andere Solarzellenarchitekturen. Die hergestellten Solarzellen mit einer Gradientenschicht zeigen jedoch ein sehr ähnliches Verhalten in ihren Parametern. Im Folgenden werden die Solarzellen mit einer Gradientenschicht mit GRAD A, B und C analog zu Abbildung 7.1 bezeichnet. Die bestimmten Solarzellenparameter sind in Tabelle 7.1 angegeben. Die offene Klemmspannung für die Solarzelle GRAD A beträgt 0,49 V und für Solarzelle B sowie C 0,5 V. Für die Kurzschlussstromdichte wurde ein Wert von 8,6 mA/cm² für Solarzelle A, 7,3 mA/cm² für Solarzelle B und 7,0 mA/cm² für Solarzelle C gemessen. Der Füllfaktor beträgt für Solarzelle A 43 %, für Solarzelle B und C 44 %. Alle drei Solarzellen mit einer Gradientenschicht erreichen somit eine Klemmspannung im Bereich von 0,5 V und einen Füllfaktor von 44 % mit nur sehr geringen Abweichungen. Die Kurzschlussstromdichte unterscheidet sich um bis zu 1,6 mA/cm² von GRAD A zu GRAD C.

Da für die drei Solarzellen mit einer Gradientenschicht die gleiche Menge an PcCu und C₆₀ eingesetzt wurde, absorbieren diese gleich stark. Der Unterschied in der Kurzschlussstromdichte muss somit von einer unterschiedlichen Exzitonendissoziationseffizienz, sowie der Eindringtiefe des Lichtes und der Lage des Interferenzmaximums herrühren (vgl. auch Abschnitt 7.2.2). Die Schichtprofile der Solarzellen B und C sind zueinander ähnlicher als zum Profil der Solarzelle A (siehe Abbildung 7.1b und Abbildung B.2). Der höhere C₆₀-Anteil bei einer Position von 15 nm bis 25 nm bei Solarzelle A, verglichen mit Solarzelle B und C, könnte ein Hinweis auf eine dort bessere Exzitonendissoziation sein.

Im Vergleich mit den anderen Solarzellenarchitekturen erreichen die Solarzellen mit der Gradientenschicht den höchsten Wirkungsgrad. Die offene Klemmspannung der GRAD-Solarzellen übersteigt sogar den guten Wert der PHJ-Struktur von 0,49 V. Bei Solarzelle GRAD B und C wird eine offene Klemmspannung von 0,5 V, bei GRAD A ein Wert von 0,49 V erreicht. Die Kurzschlussstromdichte konnte gegenüber der PM-BHJ-Struktur bei gleichem Materialeinsatz von PcCu und C₆₀ gesteigert werden. Nur eine Solarzelle in IBHJ-Struktur mit anderen Materialverhältnissen konnte einen höheren Kurzschlussstrom erreichen. Diese konnte jedoch nur eine offene Klemmspannung von 0,42 V wegen der hohen inneren Grenzfläche und damit hohen Rekombination erreichen. Der Füllfaktor von 44 % erreicht ein mittleres Niveau und liegt zwischen PHJ und IBHJ im Bereich der PM-BHJ. Damit gehören die Solarzellen mit der Gradientenschicht zu den Besten in dieser Arbeit hergestellten Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 1,8 % für Solarzelle GRAD A.

In der Literatur [104, 128, 191] werden für Solarzellen mit Gradientenschicht Wirkungsgrade im Bereich von 1,36 % [128] bis hin zu 3,7 % [104] beschrieben. In allen drei Arbeiten konnte der Wirkungsgrad der Solarzellen durch den Einsatz einer Gradientenschicht gegenüber der anderen Zellarchitekturen wie der PHJ, IBHJ oder PM-BHJ Struktur gesteigert werden. In [128] und [191] wird der dort erreichte Anstieg der offenen Klemmspannung nicht diskutiert. In [104] wird der Anstieg der offenen Klemmspannung der verminderten Rekombination durch die Verringerung einer Lochextraktionsbarriere zwischen der intrinsischen Donor-Schicht und der Mischschicht aus Donor und Akzeptor zugeschrieben und anhand einer Simulation diskutiert. Die Veränderung der Rekombination bei Einsatz einer Gradientenschicht wird in Abschnitt 7.2.3 genauer diskutiert.

Zelle	PcCu- Anteil	η	J_{sc}	V_{oc}	FF	EQE 632 nm	IQE 632 nm	n_{id}	$R_{s,d}$	$R_{sh,d}$	$R_{s,i}$	$R_{sh,i}$
	%	%	mA cm ⁻²	V	%	%	%		Ω cm ²	Ω cm ²	Ω cm ²	Ω cm ²
GRAD A	33	1,8	8,6	0,49	43	59	83	2,0	1,2	17 987	16,3	203
GRAD B	33	1,6	7,2	0,50	44	54	79	2,0	1,2	9758	18,9	204
GRAD C	35	1,5	7,0	0,50	44	42	60	1,9	1,3	92 437	22,4	387

Tabelle 7.1: Leistungsparameter von Solarzellen mit einer Gradientenschicht, bestimmt unter Belichtung mit AM 1.5 bei 100 mW cm⁻². Die EQE und IQE-Werte wurden unter Belichtung mit einer roten Leuchtdiode bei 20 mW cm⁻² bestimmt. Für die Berechnung der IQE-Werte wird eine ideale Reflexion an der Rückelektrode angenommen, so dass zwei Durchgänge des Lichtes durch die aktive Schicht stattfinden. Die Gesamtschichtdicke der Schichten aus PcCu und C₆₀ beträgt bei jeder Zelle 60 nm.

7.2.2 Externe Quanteneffizienz der Solarzellen mit Gradientenschicht

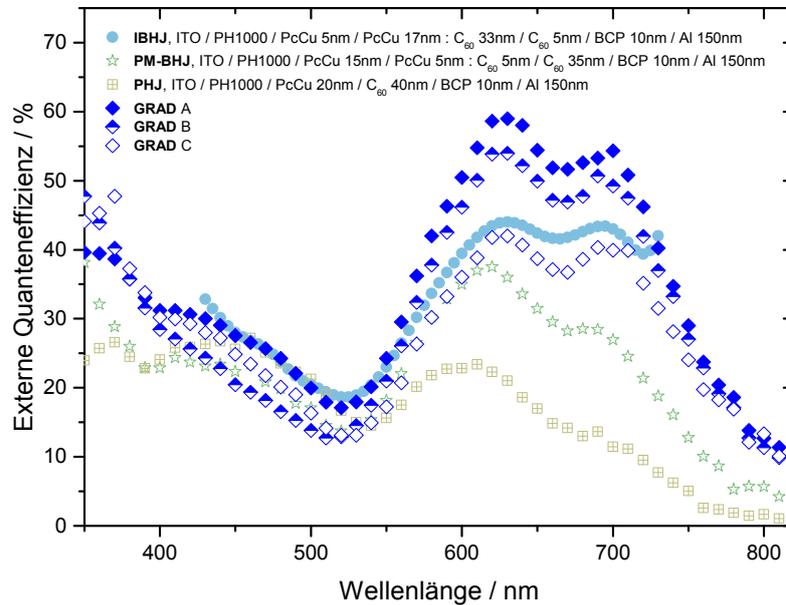


Abbildung 7.2: Darstellung der externen Quanteneffizienz für Solarzellen mit einer Gradientenschicht. Die externen Quanteneffizienzen von einer IBHJ, PM-BHJ und PHJ-Solarzelle sind zum Vergleich in weniger deckenden Farben gezeigt und wurden in Abschnitt 6.3.2 diskutiert. Die EQE der GRAD, PM-BHJ und PHJ-Solarzellen wurden mit dem Aufbau bestehend aus Ivium und Monochromator gemessen, die IBHJ mit dem Zahner-Aufbau.

In Abbildung 7.2 ist die EQE der Solarzellen mit einer Gradientenschicht im Vergleich zu Solarzellen in IBHJ, PM-BHJ und PHJ-Struktur gezeigt. Die Solarzellen der Architekturen IBHJ, PM-BHJ und PHJ wurden in Abschnitt 6.3.2 diskutiert und sind hier zum Vergleich in weniger deckenden Farben gezeigt. Die eingesetzten Materialmengen von PcCu und C_{60} und damit auch ungefähr die Lichtabsorption sind bei allen in dieser Abbildung gezeigten Solarzellen gleich.

Die Spektren der Solarzellen mit Gradientenschicht (A, B und C) werden von den beiden Absorptionspeaks von α -PcCu im Bereich von 620 nm bis 720 nm dominiert. Im Bereich von 350 nm bis 520 nm wird der Fotostrom durch C_{60} getragen (vgl. Abschnitte 2.1.5.2 und 6.3.2). Die Solarzelle GRAD A weist für alle Wellenlängen die höchste EQE im Vergleich zu den beiden anderen GRAD-Solarzellen auf (bei 630 nm EQE von 59%). GRAD B hat im Bereich der PcCu-Absorption die zweithöchste EQE (z.B. 54% bei 630 nm), GRAD C die dritthöchste (z.B. 42% bei 630%). Im Gegensatz dazu hat GRAD C im Bereich der C_{60} -Absorption eine höhere EQE verglichen mit GRAD B. Aufgrund der gleichen Absorption in Folge der gleichen Materialmengen ergibt sich für die IQE der gleiche Trend wie für die EQE. Diese ist in Tabelle 7.1 für eine Wellenlänge von 632 nm angegeben.

Die Tatsache, dass der Peak bei einer Wellenlänge von ca. 700 nm auf gleicher Höhe liegt,

wie der Peak bei 630 nm, kann für eine bessere Ladungsträgergeneration bzw. -kollektion bei Absorption von Licht der Wellenlänge 700 nm sprechen. Dies zeigt sich jedoch nicht bei dem EQE-Spektrum der PHJ-Solarzelle. Bei dieser müsste tiefer eindringendes Licht zu einer erhöhten Generation führen, da Exzitonen nur an der Grenzfläche von PcCu zu C₆₀ dissoziieren können, welche in etwa in der Mitte des Bauteils liegt.

Im Vergleich mit den in weniger deckenden Farben gezeigten EQE der anderen Solarzellenarchitekturen haben GRAD A und B eine höhere externe Quantenausbeute. GRAD C befindet sich bei einer Wellenlänge von 630 nm bei 42 %, was in etwa der EQE einer Solarzelle in IBHJ-Struktur der gleichen Materialzusammensetzung entspricht. Damit konnte für diese Materialzusammensetzung (20 nm PcCu und 40 nm C₆₀ in der aktiven Schicht) der Fotostrom bei gleicher Absorption gegenüber den Architekturen PHJ, IBHJ und PM-BHJ um 34 % weiter gesteigert werden. Die IQE der Solarzelle GRAD A ist mit 83 % der höchste Wert nach der IBHJ-Solarzelle mit 50 % PcCu-Anteil. Diese konnte eine IQE von 98 % erreichen (vgl. Tabelle 7.1 und 6.1).

Neben der offenen Klemmspannung (siehe Abschnitt 7.2.1) weist eine Gradientenschicht weiterhin eine höhere IQE im Vergleich zu den anderen Architekturen auf, wodurch der Wirkungsgrad weiter gesteigert werden konnte.

7.2.3 Lebensdauer der Solarzellen mit einer Gradientenschicht

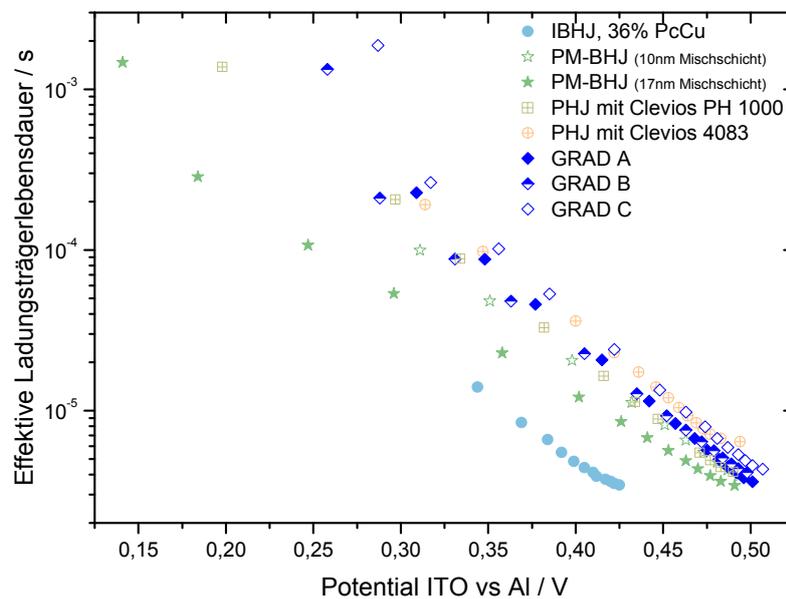


Abbildung 7.3: Vergleich der effektiven Ladungsträgerlebensdauer in Abhängigkeit der offenen Klemmspannung für Solarzellen mit einer Gradientenschicht zu anderen Solarzellenarchitekturen. Die verschiedenen offenen Klemmspannungen werden bei Belichtung mit der roten LED unter verschiedenen Lichtintensitäten erreicht. Die Daten der Architekturen IBHJ, PM-BHJ und PHJ wurden in Abschnitt 6.3.3 diskutiert und sind hier zum Vergleich in weniger deckenden Farben gezeigt.

In Abbildung 7.3 ist die Ladungsträgerlebensdauer, bestimmt mittels IMVS unter Belichtung mit der roten LED bei verschiedenen Lichtintensitäten, gegenüber der erreichten offenen Klemmspannung aufgetragen. Die Ladungsträgerlebensdauern zeigen im halblogarithmischen Plot ein lineares Verhalten. Dieses ist charakteristisch für eine lineare Abhängigkeit der Lebensdauer τ von der Ladungsträgerkonzentration (siehe auch Abschnitt 6.3.3). Die effektive Ladungsträgerlebensdauer nimmt in dieser Darstellung mit einer Erhöhung der offenen Klemmspannung ab. Die Daten der Solarzellen mit einer Gradientenschicht zeigen in Abbildung 7.3 die gleiche Steigung für hohe offene Klemmspannungen. Bei niedrigen offenen Klemmspannungen ist die Abnahme der Ladungsträgerlebensdauer in Richtung der höheren offenen Klemmspannung für Solarzelle GRAD B und C stärker ausgeprägt. Bis auf die unterschiedliche Steigung bei niedrigen Lichtintensitäten, stimmt die Steigung mit den anderen Solarzellenarchitekturen überein. Nur die PM-BHJ Zelle mit einer 17 nm dicken Mischschicht hat eine generell niedrigere Steigung und verläuft flacher.

Die offene Klemmspannung stellt sich bei Belichtung mit einer festen Lichtintensität unter Annahme einer festen Position des HOMO von PcCu und des LUMO von C₆₀ so ein, dass sich ein Gleichgewicht zwischen der Ladungsträgergenerations- und der Rekombinationsrate einstellt. Wird die Belichtungsintensität erhöht, so kommt es, aufgrund einer höheren Ladungsträgerkonzentration in der aktiven Schicht, zu einer Erhöhung der Rekombinationsrate und damit zum Absinken der Ladungsträgerlebensdauer (vgl. Abschnitt 6.2.3). Aus diesem Grund sinkt die Ladungsträgerlebensdauer prinzipiell mit einer Erhöhung der Lichtintensität und damit auch bei höherer offener Klemmspannung. Betrachtet man Abbildung 7.3 bei einer festgelegten offenen Klemmspannung, so weisen die GRAD-Solarzellen Lebensdauern im Bereich der PHJ-Struktur auf, deutlich höher als IBHJ und PM-BHJ. Das heißt mit dem Einsatz einer Gradientenschicht kann die Ladungsträgerlebensdauer erhöht werden, was einer niedrigeren Rekombinationsrate entspricht. Somit kann bei gleicher Generationsrate eine höhere offene Klemmspannung erreicht werden. Die Solarzellen mit der Gradientenschicht zeigen damit bezüglich der offenen Klemmspannung das gleiche Verhalten wie eine PHJ und damit die höchsten in dieser Arbeit erreichten Ladungsträgerlebensdauern und offenen Klemmspannungen.

In Abschnitt 7.1.1 wurden mögliche Ursachen für die Veränderung der Ladungsträgerlebensdauer bei Änderung des Mischungsverhältnisses in der aktiven Schicht von IBHJ- und BHJ-Solarzellen diskutiert. Danach besteht vor allem in IBHJ-Solarzellen die Möglichkeit, dass sich eine Lochextraktionsbarriere am Übergang von der Mischschicht zur intrinsischen PcCu-Schicht ausbildet. Dies resultiert aus einer Veränderung des HOMOs von PcCu in der Mischschicht. Eine Lochextraktionsbarriere wiederum führt zu einer Raumladungszone, wo verstärkt Rekombination auftreten kann, was die Ladungsträgerlebensdauer erniedrigt. Dieses Verhalten tritt nicht in PHJ-Solarzellen auf, da diese keine Mischschicht enthalten, dahingegen aber in PM-BHJ Solarzellen. In Abschnitt 7.1.2 wird somit geschlussfolgert, dass durch den Einsatz einer Gradientenschicht eine Lochextraktionsbarriere verhindert werden kann und sich damit die Rekombination erniedrigen ließe. Dies konnte wie zu Beginn dieses Abschnitts anhand der Solarzellen mit Gradientenschicht beobachtet werden, wonach die Verringerung einer Lochextraktionsbarriere zwischen einer intrinsischen PcCu-Schicht und der Mischschicht aus PcCu und C₆₀ eine mögliche Erklärung

zung für die steigende Lebensdauer bei einer Erhöhung des PcCu-Anteils ist. Eine solche Lochextraktionsbarriere kann am Anodenkontakt der BHJ-Solarzelle nicht entstehen, so dass der Erklärungsansatz der Lochextraktionsbarriere nur das beobachtete Verhalten der Lebensdauer der PM-BHJ- und IBHJ-Solarzellen erklären kann. Wenn sich der Übergang von der intrinsischen PcCu-Schicht zur Mischschicht aus PcCu und C₆₀ nicht abrupt gestaltet, ist anzunehmen, dass es nicht zu einer Ausbildung einer Lochextraktionsbarriere kommen muss.

Weiterhin wurde eine Verringerung der „schnellen“ Rekombination an isolierten PcCu-Domänen zu Gunsten des Anstiegs der „langsamen“ Rekombination an isolierten C₆₀-Domänen bei steigendem PcCu-Anteil diskutiert (vgl. Abschnitt 6.2.3 und 7.1). Durch eine verbesserte Ausbildung des interpenetrierenden Netzwerks aus PcCu und C₆₀ könnte es zu einer Verringerung dieser Domänenbildung kommen, was die Lebensdauer steigen ließe. Durch den starken Anstieg der Lebensdauer beim Einsatz einer Gradientenschicht, kann auch die Rekombination an isolierten Domänen eine mögliche Erklärung für den Anstieg der Lebensdauer mit der Erhöhung des PcCu-Anteils sein.

Die Ausbildung einer Lochextraktionsbarriere, sowie die veränderte Rekombination an isolierten Domänen erklären den Anstieg der offenen Klemmspannung durch den Einsatz einer Gradientenschicht, wie er in [128] und [191] beobachtet wurde. Dadurch, dass die veränderte Rekombination an isolierten Domänen die Beobachtung bei BHJ- und IBHJ-Solarzellen erklärt, ist dies die wahrscheinliche Ursache für den Anstieg der Lebensdauer mit dem PcCu-Anteil.

7.3 Impedanzspektroskopie zur Bestimmung der Ladung und Rekombinationsordnung

In den vorherigen Kapiteln wurde die Lebensdauer mittels IMVS bestimmt und gegenüber der Lichtintensität, der Anzahl der absorbierten Photonen oder der offenen Klemmspannung aufgetragen. Ein wichtiger Vergleichsparameter ist jedoch die in der aktiven Schicht vorhandene Ladungsträgerkonzentration, da die Lebensdauer bzw. Rekombinationskonstante im Falle nicht-geminaler Rekombination direkt von dieser abhängt (vgl. Abschnitt 2.2.3). Diese kann nicht mittels IMVS bestimmt werden (vgl. Abschnitt 2.4.2).

Aus diesem Grund wurden die IMVS-Messungen um Impedanzspektroskopiemessungen ergänzt, um die Ladungsträgerlebensdauer direkt der Ladungsträgerkonzentration, die für verschiedene Belichtungsintensitäten erreicht wird, gegenüberzustellen. Die Impedanzspektroskopie wurde am gleichen Arbeitspunkt wie die IMVS-Messung durchgeführt, d.h. bei offener Klemmspannung unter der gleichen Belichtung wie bei IMVS (siehe Abschnitt 2.4.3, 3.4 und 3.5). Die Ladung wurde aus der bestimmten Kapazität berechnet und gegenüber der geometrischen Kapazität korrigiert (vgl. Abschnitt 2.4.3).

In Abbildung 7.4 ist die effektive Ladungsträgerlebensdauer für Solarzellen in den Architekturen PHJ, IBHJ, PM-BHJ und GRAD gegenüber der bei verschiedenen Intensitäten der roten LED (632 nm) erreichten mittleren Ladungsträgerkonzentration dargestellt. Auf der linken Seite sind die unkorrigierten Daten zu sehen, auf der rechten Seite wurden die

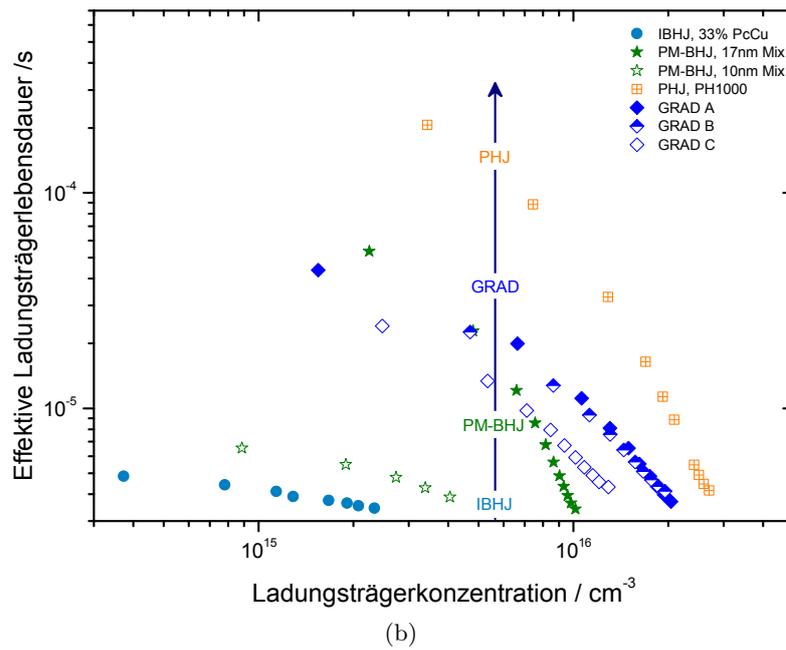
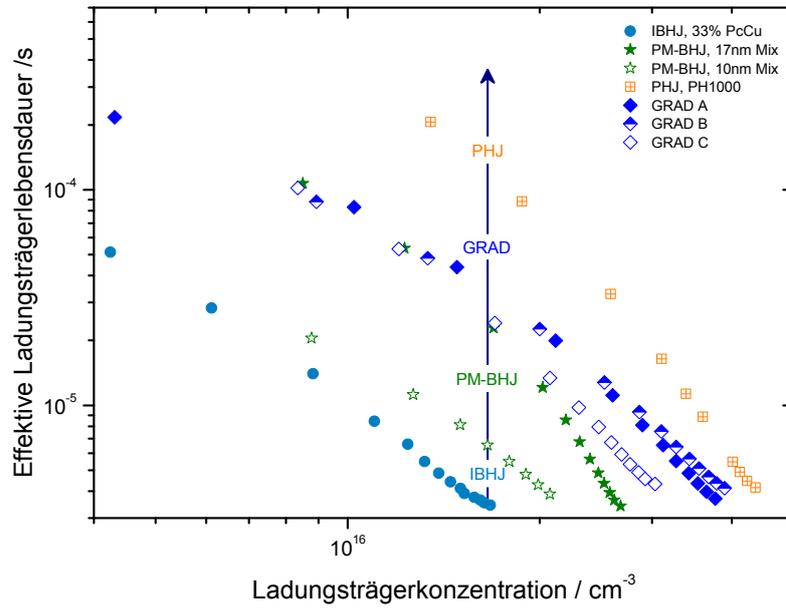


Abbildung 7.4: Darstellung der effektiven Ladungsträgerlebensdauer aus IMVS gegenüber der Ladungsträgerkonzentration, bestimmt mittels Impedanzspektroskopie für verschiedene Solarzellenarchitekturen. a) unkorrigiert, b) korrigiert um die geometrische Kapazität C_{geo}

Daten gegenüber der geometrischen Kapazität korrigiert. Die Solarzellen enthalten alle die gleiche Menge PcCu (20 nm) und C₆₀ (40 nm). Diese Messungen ergänzen damit die IMVS-Messungen aus Abschnitt 6.3.3 und 7.2.3. Die Ladungsträgerkonzentration stellt das Mittel über die aktiven Schichten dar und bezieht sich nicht nur auf die vorhandene Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor, welche gerade für PHJ und IBHJ-Solarzellen sehr unterschiedlich (bis Faktor 30) sein kann (siehe Abschnitt 6.3.3).

Durch Erhöhen der Lichtintensität von ca. 1 mW/cm² bis 300 mW/cm² können je nach Architektur Ladungsträgerkonzentrationen von $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bis $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (nicht korrigiert gegenüber C_{geo}) erreicht werden. Die effektive Ladungsträgerlebensdauer nimmt bei steigender Ladungsträgerkonzentration für alle gezeigten Solarzellenarchitekturen durch eine höhere Rekombination ab. Diese Abnahme ist in der doppeltlogarithmischen Darstellung für alle Solarzellen näherungsweise linear. Teilweise können zwei lineare Bereiche identifiziert werden, so z.B. für die PM-BHJ mit einer 17 nm dicken Mischschicht für niedrige und hohe Ladungsträgerkonzentrationen und etwas weniger stark ausgeprägt für die Solarzellen mit einer Gradientenschicht. In der Literatur gibt es Hinweise auf einen Verlauf mit zwei Bereichen, wobei ein Bereich für monomolekulare Rekombination (Steigung 0) und ein Bereich für bimolekulare Rekombination (Steigung ≈ 2) steht, jedoch wird dies dort nicht weiter diskutiert [126]. Trotz der unterschiedlichen Schichtprofile (Abbildung B.2) zeigen die GRAD-Solarzellen reproduzierbares Verhalten.

Die verschiedenen Solarzellenarchitekturen lassen sich bei einer festen Ladungsträgerkonzentration vergleichen (Abbildung 7.4). Die Daten sind bezüglich der Ordinate unterschiedlich stark verschoben. Die IBHJ-Solarzelle weist für jede Ladungsträgerkonzentration die niedrigste Lebensdauer auf. Darauf folgen die PM-BHJ-Strukturen mit 10 nm und 17 nm dicken Mischschichten. Alle drei GRAD-Solarzellen liegen über den PM-BHJ-Solarzellen. Bei niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen kommt es zu einer Überlagerung der GRAD-Solarzellen mit der PM-BHJ-Struktur mit einer 17 nm dicken Mischschicht. Bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen weisen die GRAD-Solarzellen jedoch höhere Lebensdauern auf bzw. die PM-BHJ-Strukturen können die höchsten Ladungsträgerkonzentrationen gar nicht erst erreichen. Die höchsten Lebensdauern werden in Abbildung 7.4 von den PHJ-Solarzellen erreicht. Für hohe Ladungsträgerkonzentrationen können die GRAD-Solarzellen fast den gleichen Wert für die Lebensdauer wie bei der PHJ-Struktur erreichen. Damit kann die Erhöhung der offenen Klemmspannung durch den Einsatz der Gradientenschicht gegenüber den IBHJ- und PM-BHJ-Strukturen klar auf die verringerte Rekombination bzw. höhere Lebensdauer zurückgeführt werden.

Die Daten in Abbildung 7.4 zeigen teilweise unterschiedliche Steigungen. Diese wurden mit linearen Fits in Bereichen hoher Ladungsträgerkonzentration für die unkorrigierten Daten und die um die geometrische Kapazität korrigierten Daten bestimmt und sind in Tabelle 7.2 dargestellt. Nach Abschnitt 2.2.3 kann die Rekombinationsordnung $\lambda + 1$ aus der Steigung λ in einem doppeltlogarithmischen Plot der Lebensdauer τ über die Ladungsträgerkonzentration n gemäß $\tau_n \propto n^{-\lambda}$ bestimmt werden. Damit ergeben sich für λ_u Rekombinationsordnungen im Bereich von 2,95 bis 5,93, abhängig von der jeweiligen Probe (siehe Tabelle 7.2). Für die um die geometrische Kapazität korrigierten Rekombinationsordnungen $\lambda_g + 1$ ergibt sich ein Bereich von 1,19 bis 4,04.

Solarzelle	Rekombinationsordnung	
	$\lambda_u + 1$	$\lambda_g + 1$
	unkorrigiert	korrigiert um C_{geo}
IBHJ 36 % PcCu	3,16	1,19
IBHJ 50 % PcCu	5,49	3,57
IBHJ 63 % PcCu	5,00	2,47
IBHJ 71 % PcCu	5,93	-
PM-BHJ, 10 nm Mischschicht (1:1)	2,95	-
PM-BHJ, 17 nm Mischschicht (1:1)	5,27	4,04
PHJ mit PH1000	4,48	3,88
GRAD A	3,71	2,51
GRAD B	3,36	2,42
GRAD C	3,81	2,43

Tabelle 7.2: Rekombinationsordnung $\lambda + 1$, bestimmt aus der Steigung λ in der doppeltlogarithmischen Darstellung der Lebensdauer τ über der Ladungsträgerkonzentration n .

Für die verschiedenen BHJ-Zellen ergeben sich abhängig von der Zusammensetzung Rekombinationsordnungen von 1,19 bis 3,57. Die PHJ weist eine Ordnung von 3,88 auf. Dies ist unerwartet, da durch die geringere Grenzfläche gegenüber der BHJ ein schwächer ausgeprägter Anstieg der Rekombinationsrate mit der Ladungsträgerkonzentration erwartet wird. Die PM-BHJ weist eine hohe Rekombinationsordnung von 4,04 auf. Für die GRAD-Solarzellen ergeben sich ähnliche Werte im Bereich von $\approx 2,5$. Dabei kann eine klare Tendenz bezüglich der Abhängigkeit von der Architektur festgestellt werden; jedoch weisen Solarzellen mit einer Gradientenschicht eine vergleichsweise geringe Rekombinationsordnung auf. Rekombinationsordnungen größer als 2 können im Langevin-Modell (vgl. Abschnitt 2.2.3) durch eine von der Ladungsträgerkonzentration abhängige Ratenkonstante $B_L = B_L(n)$ erklärt werden. Dies kann aus einer von der Ladungsträgerkonzentration abhängigen Beweglichkeit resultieren (vgl. Abschnitt 2.2.3). Kuik *et al.* betrachten für die Shockley-Read-Hall Rekombination einen Spezialfall, wie er in Solarzellen mit einer Mischschicht auftreten kann [106]. Dabei wird C_p nach Gleichung (2.26) als Vorfaktor für die Langevin-Rekombination $B_L = C_p$ genutzt, wodurch sich mit $\mu = \mu(n)$ eine Rekombinationsordnung > 2 ergibt. Durch diese Überlegungen wird in [122, 125, 126] eine Rekombinationsordnung ≥ 2 als fallenunterstützte Rekombination betrachtet. Alle in Tabelle 7.2 angegebenen Rekombinationsordnungen $\lambda + 1$, bis auf den Wert der IBHJ-Solarzelle mit 36 % PcCu-Anteil, sind größer als 2,4, woraus sich eine Rekombinationsordnung von $\lambda + 1 > 2$ ergibt. Daher kann von einer Dominanz des fallenunterstützten Rekombinationsmechanismus ausgegangen werden. Bei der IBHJ-Zelle mit 36 % PcCu-Anteil ergibt sich eine Rekombinationsordnung von $\lambda_g + 1 = 1,19$. Eine solche Rekombinationsordnung wird für monomolekulare Rekombination nach dem Shockley-Read-Hall Modell bei einem Einfluss von Verunreinigungen erwartet (vgl. Abschnitt 2.2.3).

8 Ausblick auf weiterführende Untersuchungen

Dieser Abschnitt geht auf offene Fragestellungen aus den durchgeführten Experimenten ein und diskutiert weiterführende Untersuchungen zur genaueren Charakterisierung der Eigenschaften des Mischsystems aus PcCu und C₆₀.

Für hohe Lichtintensitäten zeigen die Nyquist-Plots der IMVS-Messdaten eine starke Deformierung des Halbkreises, was für eine Verteilung von Zeitkonstanten sprechen kann [145], sowie eine Abflachung des Halbkreises bei hohen Frequenzen. Diese Deformation konnte keinen Solarzellenparametern, extrahiert aus Strom-Spannungskennlinien, zugeordnet werden. Möglicherweise kann über diese Daten eine weitere Information über die ablaufenden Rekombinationsprozesse erhalten werden. Dafür müsste ein Modell, basierend auf den in organischen Solarzellen ablaufenden Prozessen, entwickelt werden.

Durch die Untersuchung der Rekombination in Solarzellen mittels intensitätsmodulierter Fotospannungsspektroskopie bei Variation weiterer experimenteller Präparationsparameter, wie z.B. der Aufdampfprate oder der Substrattemperatur während des Aufdampfens, kann der Einfluss dieser Parameter auf die Ladungsträgerlebensdauer weiter charakterisiert werden. Damit können wichtige Eigenschaften des interpenetrierenden Netzwerks aus Donor und Akzeptor bestimmt werden. In Zusammenhang mit Messungen der Ladungsträgerkonzentration kann untersucht werden, wie die Rekombinationsordnung von z.B. der Loch- oder Elektronenbeweglichkeit abhängt.

Für das genauere Verständnis dieser Prozesse ist es notwendig einen genaueren Einblick in die Ausbildung der Perkulationspfade oder der isolierten Domänen in der Mischschicht zu bekommen. Die UV/Vis-Messungen zeigen, dass in den hier hergestellten Solarzellen immer Aggregate von α -PcCu vorhanden sind. Dabei ist jedoch unbekannt wie stark isolierte Domänen ausgebildet werden.

In der Vergangenheit wurden interpenetrierende Netzwerke aus Donor und Akzeptor mittels kinetischer Monte-Carlo-Simulationen untersucht [73, 192–194]. Ausgehend von diesen Simulationen entspricht eine dreidimensionale Interdigitalstruktur aus Donor- und Akzeptorsäulen dem System mit dem höchsten Wirkungsgrad. Nach der Simulation wird eine Struktur mit einer Gradientenschicht einem reinen Mischsystem vorgezogen, die Ausbildung von isolierten Domänen wird jedoch nicht diskutiert [192]. Hohe Wirkungsgrade versprechen auch nanokristalline Systeme, die durch abwechselnde Deposition einer dünnen (ca. 3 nm) Donor- und Akzeptorschicht entstehen [73, 195].

Durch eine Kombination von Methoden wie Röntgenbeugung, NMR- und IR-Spektroskopie, sowie von Simulationen wurde in [196] die molekulare Organisation von Polymeren

in Mischsystemen untersucht. Mit Hilfe des Resonant Soft X-Ray Scattering (R-SoXS) kann die Phasenseparation und molekulare Orientierung in amorphen Mischschichten im Bereich von weniger als 10 nm untersucht werden [197–200]. Durch den Einsatz solcher Methoden, zusätzlich zu Oberflächenanalysen mittels Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie, kann die Ausbildung des Mischsystems weiter charakterisiert werden. Dies, gemeinsam mit der Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer mit Hilfe der IMVS ermöglicht es, die dort ablaufenden Prozesse besser zu verstehen und damit das absorbierende Mischsystem weiter zu optimieren.

9 Schlussfolgerung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von Rekombinationsprozessen in organischen Solarzellen aus PcCu und C₆₀, die eine direkte Auswirkung auf die erreichte offene Klemmspannung zeigen. Dazu wurde die Rekombination mit intensitätsmodulierter Fotospannungsspektroskopie untersucht und mit den Solarzellenparametern aus Strom-Spannungskennlinien korreliert.

Als Grundlage für die außerhalb der Vakuumkammer durchgeführten Experimente wurde eine Verkapselung der Zellen mit einem Epoxid etabliert. Dabei wurde sichergestellt, dass der Prozess der Verkapselung die photovoltaischen Eigenschaften nicht beeinflusst. Die verkapselten Zellen zeigen eine Stabilität über mindestens vier Wochen. Diese sind sogar nach mehreren Monaten noch messbar, weisen jedoch bei Weitem nicht mehr den ursprünglichen Wirkungsgrad auf.

Mit der intensitätsmodulierten Fotospannungsspektroskopie (IMVS) wurde eine in der Untersuchung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen bereits gut etablierte Messmethode für die Untersuchung der Rekombination genutzt und es konnte gezeigt werden, dass sich die IMVS zur Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer in Solarzellen aus kleinen Molekülen trotz des dort schnelleren Ladungstransports gut eignet. Die IMVS erlaubt dabei die direkte Bestimmung einer effektiven Ladungsträgerlebensdauer ohne Nutzung eines Modells in Form eines Ersatzschaltbildes, wie es z.B. in der Impedanzspektroskopie notwendig ist. Die IMVS bietet weiterhin die Möglichkeit, mit der Nutzung verschiedener Lichtquellen zur Anregung der Moleküle, einen Ladungsträgereinfang, wie er in [103] für unterschiedliche Belichtung gefunden wurde, genauer zu analysieren. Dies wurde in dieser Arbeit für verschiedene Mischungsverhältnisse von PcCu und C₆₀ durchgeführt (vgl. Abschnitt 5). Dabei konnte kein Unterschied in der qualitativen Abhängigkeit der bestimmten Lebensdauer vom Mischungsverhältnis für Anregung von PcCu oder Anregung von C₆₀ bestimmt werden.

Mit Hilfe von Impedanzspektroskopiemessungen konnte ein Wert für die Ladungsträgerkonzentration in der aktiven Schicht ermittelt werden. Dies erlaubt die Bestimmung der Rekombinationsordnung, welche in nahezu allen hergestellten Proben einen Wert von $\lambda + 1 > 2$ zeigt. Solche Werte sind charakteristisch für die Rekombination von Ladungsträgern, welche in isolierten Domänen des Donors oder des Akzeptors gefangen sind. Solche isolierte Domänen stellen eine intrinsische Eigenschaft des vorhandenen Mischsystems dar.

Für die Untersuchung der Abhängigkeit der Rekombination vom Mischungsverhältnis von Donor und Akzeptor wurden Solarzellen in der Architektur des Bulk-Heteroübergangs (BHJ) hergestellt. Zur Unterdrückung einer möglichen Kontaktrekombination wurden am Anoden- und Kathodenkontakt je eine 5 nm dicke intrinsische Schicht aus PcCu und

C₆₀ (IBHJ) eingefügt und gezeigt, dass diese die Kontaktrekombination unterdrücken. Der Vergleich des Bulk-Heteroübergangs mit und ohne intrinsische Schichten zeigt einen Unterschied von ca. einer Größenordnung in der Ladungsträgerlebensdauer, welcher auf die Kontaktrekombination im Fall der Zelle ohne intrinsische Schichten zurückzuführen ist. Die Untersuchung von verschiedenen Mischungsverhältnissen in der Solarzellenarchitektur eines Bulk-Heteroübergangs zeigt einen Anstieg der Ladungsträgerlebensdauer mit steigendem PcCu-Anteil in der Mischung. Die gleiche Abhängigkeit wurde für Solarzellen mit einem Bulk-Heteroübergang mit intrinsischen Schichten beobachtet. Der Anstieg der Lebensdauer mit dem PcCu-Anteil konnte auf die Unterdrückung der Rekombination von Ladungsträgern in isolierten Domänen zurückgeführt werden. Bei steigendem PcCu-Anteil wird ein geringerer Anteil isolierter PcCu-Domänen erwartet, so dass die Rekombination von Elektronen an dort eingefangenen Löchern reduziert wird. Für die verschiedenen Mischungsverhältnisse konnte gezeigt werden, dass die offene Klemmspannung mit der Ladungsträgerlebensdauer korreliert und mit dem PcCu-Anteil in der Mischung steigt. Gleiches gilt für den Füllfaktor. Der Kurzschlussstrom weist ein Maximum bei einem PcCu-Anteil von 50 % auf, was durch die hohe IQE auf eine sehr gute Exzitonendissoziation bei dieser Mischung zurückgeführt werden konnte.

Im Vergleich der verschiedenen Solarzellarchitekturen wurde für den planaren Heteroübergang die höchste Ladungsträgerlebensdauer bzw. niedrigste Rekombinationsrate ermittelt. Der Bulk-Heteroübergang zeigt wegen seiner hohen inneren Grenzfläche die niedrigste Lebensdauer. Mit Hilfe der Mischform aus planarem und Bulk-Heteroübergang ist es möglich, annähernd die gleiche hohe Ladungsträgerlebensdauer des planaren Heteroübergangs zu erreichen. Die Lebensdauer sinkt dabei mit steigender Grenzfläche aufgrund bimolekularer Rekombination. Es konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Ladungsträgerlebensdauer zu einer Erhöhung der offenen Klemmspannung und des Füllfaktors führt. Durch eine höhere innere Grenzfläche, wie z.B. in der Architektur des Bulk-Heteroübergangs, wird jedoch eine höhere Exzitonendissoziation, höhere interne Quanteneffizienz und damit ein höherer Kurzschlussstrom erreicht. Zur Maximierung des Wirkungsgrades ist es damit notwendig, ein Optimum von hoher Exzitonendissoziations-effizienz und niedriger Rekombinationswahrscheinlichkeit zu realisieren.

Basierend auf den Erkenntnissen aus der Variation des Mischungsverhältnisses und der Solarzellenarchitektur konnte gezeigt werden, dass der Einsatz eines Konzentrationsgradienten in der Mischschicht dazu führt, dass eine hohe Ladungsträgerlebensdauer und damit hohe offene Klemmspannung erreicht wird. Diese entspricht nahezu dem Wert der Lebensdauer, die bei Einsatz eines planaren Heteroübergangs erreicht wurde, und stellt den Besten hier erreichten Wert dar. Gleichzeitig erhöht der Einsatz von Gradientenschichten den erreichten Kurzschlussstrom durch eine bessere Exzitonendissoziation. Durch den Einsatz einer Gradientenschicht konnte folgerichtig als Optimum dieser Arbeit ein Wirkungsgrad von 1,8 % erreicht werden.

A Materialverzeichnis

Bezeichnung	Hersteller	Bemerkung
Aceton	Roth	Reinheit $\geq 99,8\%$
Ethanol	Roth	Reinheit $\geq 99,8\%$, MEK
Isopropanol	Roth	Reinheit $\geq 99,5\%$
Salzsäure	Roth	37%, reinst
Salpetersäure	Roth	68%, reinst
Positivlack ma-P1215	MicroResist	
Entwickler ma-D331	MicroResist	Entwickler für Positivlack
Rotilabo-Spritzenfilter	Roth	PVDF, Porengröße 0,45 μm
VP AI 4083	Clevios	
PH 1000	Clevios / Ossila	
PcCu	Sigma-Aldrich	Reinheit $\geq 99,99\%$
Fulleren-C ₆₀	Sigma-Aldrich	Reinheit $\geq 99,9\%$
Bathocuproin	Sigma-Aldrich	Reinheit $\geq 99,99\%$
Aluminium	Balzers	Reinheit $\geq 99,99\%$
Gold	vorhanden in Sputteranlage	Reinheit $\geq 99,999\%$
Stickstoff	Praxxair	Reinheit $\geq 99,999\%$
Indium-Zinnoxid	Delta Technologies	Flächenwiderstand 8 bis 12 $\Omega \text{ cm}^2$

Tabelle A.1: Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Materialien

B Weitere Charakterisierung und Probentabelle

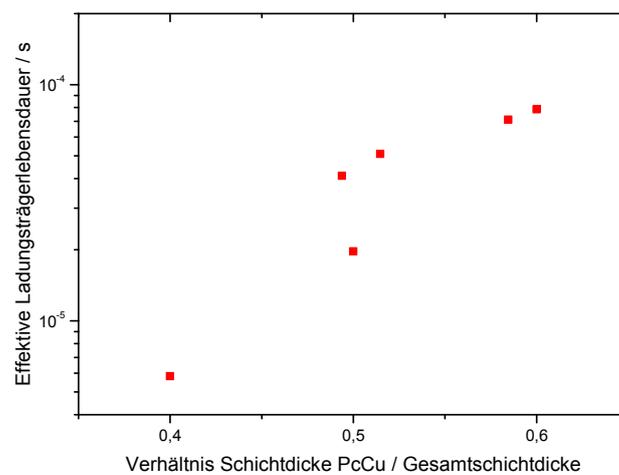


Abbildung B.1: Effektive Ladungsträgerlebensdauer für verschiedene Mischungsverhältnisse von Donor PcCu und Akzeptor C_{60} in BHJ-Solarzellen. Die Lebensdauer wurde bestimmt für eine Anzahl von $4 \cdot 10^{13}$ absorbierten Photonen bei Belichtung mit der Wellenlänge 632 nm.

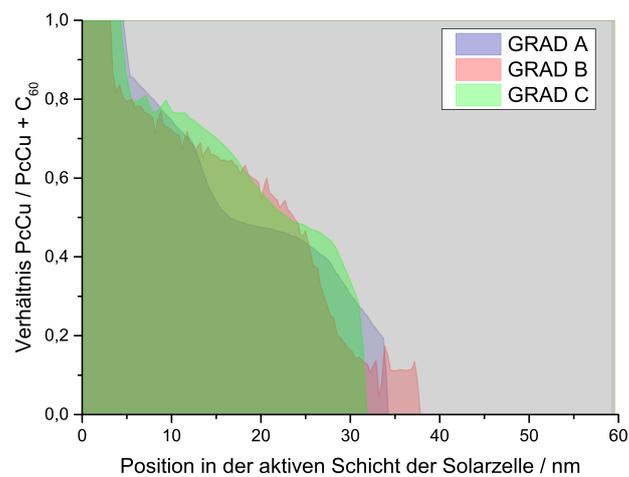


Abbildung B.2: Darstellung des Schichtprofils der Gradientenzellen

B.1 Details zu Tabelle 7.2

In [190] wird für IBHJ- und PHJ-Solarzellen eine Rekombinationsordnung von > 2 gefunden und damit der fallenunterstützten Rekombination zugeschrieben. Dabei ist die Rekombinationsordnung dort für eine IBHJ-Solarzelle, wie erwartet, höher als bei einer PHJ-Solarzelle. Dies wird einem verstärkten Einfang von Ladungsträgern in Fallenzuständen in der IBHJ-Solarzelle gegenüber der PHJ-Solarzelle mit einer geringeren Grenzfläche zugeschrieben. Die in dieser Arbeit vorliegenden Daten zeigen, dass auch in einer PHJ eine hohe Rekombinationsordnung auftreten kann, was entweder auf die Ausbildung der Grenzfläche und dort vorhandene Fallenzustände oder aber Defekte in den intrinsischen Schichten zurückzuführen ist. Für GRAD-Solarzellen bzw. PM-BHJ-Solarzellen wurden keine Vergleichsdaten in der Literatur gefunden.

In Abbildung B.3 ist die Lebensdauer bestimmt mittels IMVS gegenüber der Ladungsträgerkonzentration für IBHJ-Solarzellen verschiedener Mischungsverhältnisse dargestellt. Das Mischungsverhältnis wird durch den PcCu-Anteil festgelegt, welches in der Legende der Abbildung angegeben ist. Die Gesamtschichtdicke der aktiven Schicht bleibt dabei unverändert bei 60 nm.

Die Ladungsträgerlebensdauer sinkt für alle Mischungsverhältnisse mit steigender Ladungsträgerkonzentration. Dabei weisen die Daten je nach PcCu-Anteil eine unterschiedliche Steigung auf, welche ein Maß für die Rekombinationsordnung $\lambda + 1$ darstellt. Diese sind in Tabelle 7.2 dargestellt. Neben den unterschiedlichen Steigungen weisen die Daten eine unterschiedliche Verschiebung bezüglich der Ordinate auf. Diese Verschiebung kann im Bereich der Ladungsträgerkonzentrationen von $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bei den unkorrigierten Daten verglichen werden. Die Solarzelle mit 33 % PcCu-Anteil weist in diesem Bereich die niedrigste Lebensdauer auf, darauf folgt die Solarzelle mit 63 % PcCu-Anteil, welche jedoch eine höhere Steigung aufweist. Die Solarzellen mit 50 % und 63 % PcCu-Anteil weisen die höchsten Ladungsträgerlebensdauern auf. Diese beiden Solarzellen können weiterhin eine höhere Ladungsträgerdichte erreichen, als dies bei den Solarzellen mit 33 % und 71 % PcCu-Anteil möglich ist.

Bei den um die geometrische Kapazität korrigierten Daten (Abbildung B.3 rechts) sind gestrichelte Linien zum besseren Vergleich eingezeichnet. Die Solarzelle mit 71 % PcCu-Anteil ist hier nicht gezeigt, da die Ladung, bestimmt aus der geometrischen Kapazität die gesamte bestimmte Ladung übersteigt. Dies ist wahrscheinlich auf die vorhandene Messgenauigkeit zurückzuführen. Dadurch, dass die geometrische Kapazität nicht experimentell bestimmt und die Korrektur nur über $C_{\text{geo}} = \epsilon_r \epsilon_0 A/d$ mit $\epsilon_r = 3,5$ theoretisch durchgeführt wurde, kann es gerade bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen weiterhin zu einer fehlerhaften Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration kommen. Die Daten können im Bereich der Ladungsträgerkonzentrationen von $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bis $8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ verglichen werden. In diesem Bereich hat die Solarzelle mit 33 % PcCu-Anteil die niedrigste Lebensdauer, darauf folgen die Solarzellen mit 63 % und 50 % PcCu-Anteil. Die unterschiedlichen Mischungsverhältnisse führen zu unterschiedlichen Maxima der erreichten Ladungsträgerlebensdauern, was einen genauen Vergleich erschwert. Das Mischungsverhältnis zeigt in Abbildung B.3 einen starken Einfluss auf die Lebensdauer und auch auf

die Rekombinationsordnung (in Form der Steigung).

Betrachtet man die Rekombinationsordnungen $\lambda + 1$ (vgl. Tabelle 7.2), so fällt auf, dass die Solarzelle mit 36 % PcCu-Anteil eine Rekombinationsordnung von 1,19 aufweist. Die Solarzelle mit 50 % PcCu-Anteil und 63 % PcCu-Anteil weisen Rekombinationsordnungen von > 2 auf. Bei 50 % PcCu-Anteil wird sogar eine Rekombinationsordnung von 3,57 erreicht. Wie in diesem Abschnitt schon für verschiedene Solarzellenarchitekturen beschrieben, steht $\lambda + 1 \geq 2$ für eine fallenunterstützte Rekombination, welche für Solarzellen mit einem PcCu-Anteil von 50 % und 63 % beobachtet wird. Die fallenunterstützte Rekombination könnte nach diesen Daten für die Solarzellen mit einem hohen PcCu-Anteil stärker ausgeprägt sein. Bei der Solarzelle mit 50 % PcCu-Anteil würde dies nur bei höheren Lichtintensitäten zum Tragen kommen, da diese bei niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen eine niedrigere Steigung aufweist (siehe Abbildung B.3). Nach Tabelle 7.2 nimmt die Rekombinationsordnung für die Zelle mit 63 % PcCu-Anteil wieder ab, was darin begründet sein kann, dass durch den höheren PcCu-Anteil weniger isolierte Domänen in PcCu entstehen und somit ein Einfang von Ladungsträgern in PcCu-Domänen verringert wird und gleichzeitig mehr Ladungsträger in isolierten C_{60} -Domänen eingefangen werden. Diese Verschiebung des einen Mechanismus zu Gunsten des anderen kann einen Einfluss auf die Rekombinationsordnung haben, was die Beobachtung in Abbildung B.3 erklärt. Die Rekombinationsordnung der Solarzelle mit 36 % PcCu-Anteil von 1,19 spricht für eine Rekombination nach dem Shockley-Read-Hall-Mechanismus, weil die Rekombination von Löchern (Elektronen) nur von der Lochkonzentration (Elektronenkonzentration) und der Locheinfangwahrscheinlichkeit (Elektroneneinfangwahrscheinlichkeit) abhängt (vgl. Abschnitt 2.2.3). Dies kann z.B. aus dem Einfluss von Verunreinigungen herrühren.

Die Solarzellenarchitektur und das Mischungsverhältnis und damit die Ausbildung des interpenetrierenden Netzwerkes aus Donor- und Akzeptormolekülen zeigen demzufolge einen starken Einfluss auf das beobachtete Rekombinationsverhalten.

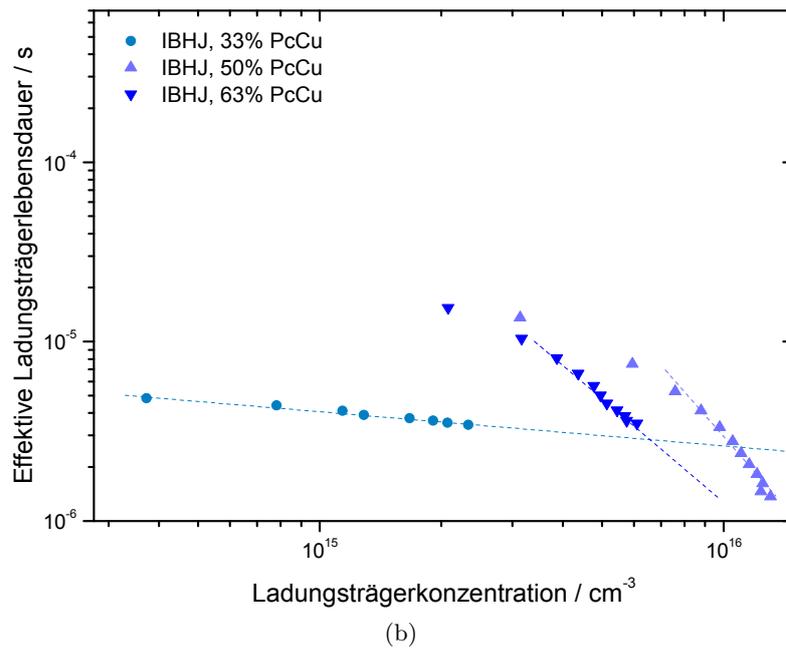
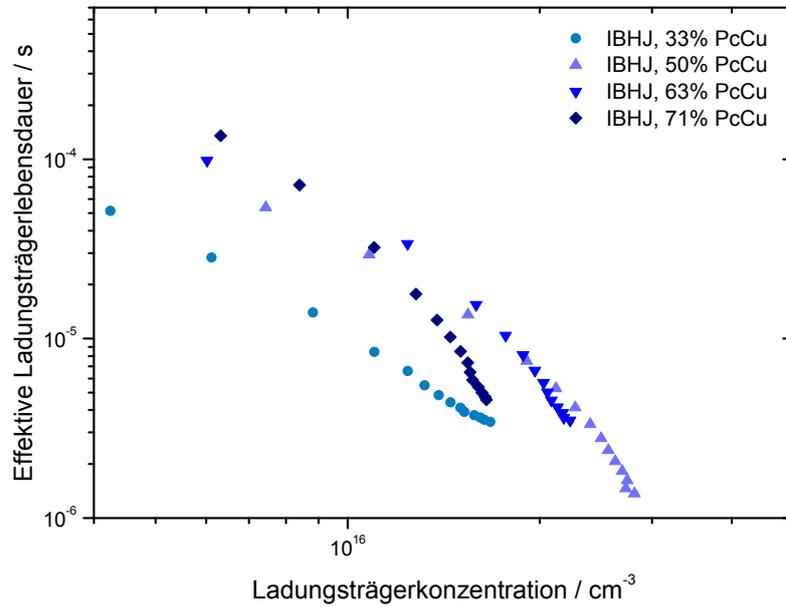


Abbildung B.3: Darstellung der effektiven Ladungsträgerlebensdauer aus IMVS gegenüber der Ladungsträgerkonzentration bestimmt mittels Impedanzspektroskopie für Solarzellen der IBHJ-Struktur in verschiedenen Mischungsverhältnissen, a) unkorrigiert, b) korrigiert um die geometrische Kapazität C_{geo}

Kapitel	Struktur	Schicht- dicke nm	PcCu- Anteil %	PEDOT:PSS	Druck mbar	PcCu	Mischschicht PcCu:C60	C ₆₀	BCP	Al
4.1, 6.1				4083						
4.1, 6.1				4083	$4 \cdot 10^{-8}$	A: 5 nm, 0,5 nm/min B: 5 nm, 3 nm/min				
4.1	PHJ	45		4083	$1 \cdot 10^{-7}$	5 nm; 0,5 nm/min		40 nm; 3 nm/min	10,5 nm; 3 nm/min	150 nm; 10 nm/min
4.1, 6.1	PHJ	45		4083	$7 \cdot 10^{-8}$	5 nm; 3 nm/min		40 nm; 3 nm/min	10,1 nm; 3 nm/min	150 nm; 10 nm/min
4.2	BHJ	80	49	4083	$4 \cdot 10^{-7}$	5 nm; 3 nm/min	(40 nm; 3 nm/min); (40 nm; 3 nm/min)			150 nm; 10 nm/min
4.3	PM-BHJ	60	33	4083	$2 \cdot 10^{-7}$	15 nm; 3 nm/min	(5 nm; 3 nm/min); (4,5 nm; 2,7 nm/min)	35 nm; 3 nm/min	10 nm; 3 nm/min	150 nm; 10 nm/min
5, 6.3	PHJ	60	33	4083	$6 \cdot 10^{-8}$	20 nm; 3 nm/min		40 nm; 3 nm/min	10 nm; 3 nm/min	150 nm; 10 nm/min
5	BHJ	65	58	4083	$2 \cdot 10^{-7}$		(38 nm; 3 nm/min); (27 nm; 2,1 nm/min)			162 nm; 10 nm/min
5	BHJ	68	51	4083	$4 \cdot 10^{-7}$		(35 nm; 2,8 nm/min); (33; 2,6 nm/min)			150 nm; 10 nm/min
5	BHJ	81	49	4083	$4 \cdot 10^{-7}$		(40 nm; 3 nm/min); (41 nm; 3 nm/min)			150 nm; 10 nm/min
5	BHJ	100	40	4083	$1 \cdot 10^{-7}$		(40 nm; 2 nm/min); (60 nm; 3 nm/min)			150 nm; 10 nm/min
5	BHJ	100	60	4083	$4 \cdot 10^{-7}$		(60 nm; 3 nm/min); (40 nm; 2 nm/min)			150 nm; 10 nm/min
5	BHJ	120	50	4083	$2 \cdot 10^{-7}$		(60 nm; 3 nm/min); (60 nm; 3 nm/min)			150 nm; 10 nm/min
6.1	PHJ	40		4083	$8 \cdot 10^{-8}$			40 nm; 3 nm/min	10 nm; 3 nm/min	150 nm; 10 nm/min
6.1	PHJ	40		PH1000	$4 \cdot 10^{-8}$			40 nm; 3 nm/min	11 nm; 3 nm/min	150 nm; 10 nm/min
6.1	PHJ	45		PH1000	$4 \cdot 10^{-8}$	5 nm; 3 nm/min		40 nm; 3 nm/min	9,5 nm; 3 nm/min	150 nm; 10 nm/min
6.2, 6.3	IBHJ	60	36	PH1000	$5 \cdot 10^{-8}$	5 nm; 3 nm/min	(17 nm; 2 nm/min); (34 nm; 4 nm/min)	5 nm; 3 nm/min	10 nm; 3 nm/min	150 nm; 10 nm/min
6.2	IBHJ	60	50	PH1000	$4 \cdot 10^{-8}$	5 nm; 3 nm/min	(25 nm; 3 nm/min); (24 nm; 3 nm/min)	5 nm; 3 nm/min	10 nm; 3 nm/min	150 nm; 10 nm/min
6.2	IBHJ	60	63	PH1000	$3 \cdot 10^{-8}$	5 nm; 3 nm/min	(33 nm; 4 nm/min); (16,5 nm; 2 nm/min)	5 nm; 3 nm/min	10 nm; 3 nm/min	150 nm; 10 nm/min
6.2	IBHJ	60	71	PH1000	$7 \cdot 10^{-8}$	5 nm; 3 nm/min	(38 nm; 4,5 nm/min); (12 nm; 1,5 nm/min)	6 nm; 3 nm/min	10 nm; 3 nm/min	150 nm; 10 nm/min
6.3	PM-BHJ	60	33	PH1000	$7 \cdot 10^{-8}$	15 nm; 3 nm/min	(5 nm; 3 nm/min); (5 nm; 3 nm/min)	35 nm; 3 nm/min	10 nm; 3 nm/min	150 nm; 10 nm/min
6.3	PM-BHJ	60	33	PH1000	$9 \cdot 10^{-8}$	12 nm; 3 nm/min	(8 nm; 3 nm/min); (9 nm; 3 nm/min)	30 nm; 3 nm/min	10 nm; 3 nm/min	155 nm; 10 nm/min
6.3	PHJ	60	33	PH1000	$7 \cdot 10^{-8}$	20 nm; 3 nm/min		40 nm; 3 nm/min	9,5 nm; 3 nm/min	150 nm; 10 nm/min
7	GRAD A	60	33	PH1000	$7 \cdot 10^{-8}$		Schichtprofil in B.2; bis 3 nm/min		9,5 nm; 3 nm/min	150 nm; 10 nm/min
7	GRAD B	60	33	PH1000	$7 \cdot 10^{-8}$		Schichtprofil in B.2; bis 3 nm/min		9,5 nm; 3 nm/min	150 nm; 10 nm/min
7	GRAD C	59	35	PH1000	$1 \cdot 10^{-7}$		Schichtprofil in B.2; bis 6 nm/min		9,5 nm; 3 nm/min	150 nm; 10 nm/min

Tabelle B.1: Auflistung aller verwendeter Proben mit den zugehörigen Präparationsparametern. Bei Verwendung von Clevios PH1000 wurden immer 5 vol-% DMSO beigemischt. Das Feld Schichtdicke gibt die Schichtdicke der Absorberschicht bei einer vollständigen Solarzelle an.

C Bedienhinweise der Herstellungsanlage und der Softwarewerkzeuge

Dieses Kapitel behandelt die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Änderungen am bereits dokumentierten Experimentiersystem [155] und gibt einen kurzen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Softwarewerkzeuge in Form einer Auswertesoftware für Solarzellenkennlinien und einer Automatisierung der Messdatenaufnahme am Zahner CIMPS-System. Dabei soll dieses Kapitel als Handbuch bzw. Bedienhinweis für zukünftige Nutzer dienen.

C.1 Nutzung des Verdampfungssystems

C.1.1 Umbau Schleusensystem

Im Hinblick auf die Verkapselung der Probe, sowie aufgrund des Problems, die Transferstange beim Einschleusen genau zu positionieren, so dass der Transfer des Probenhalters in die Vakuumkammer ohne Probleme möglich ist, wurde das Schleusensystem überarbeitet.

Dazu wurde das Kreuz, an dem die Transferstange zum Einbringen einer Probe befestigt wurde, durch einen zylinderförmigen Abschnitt mit einem Anschluss für eine weitere Turbomolekularpumpe, sowie Druckmesser und ein Gate zum Einschleusen der Probe ersetzt (siehe Abbildung C.1). Durch den Umbau ist es möglich, die Schleusenkammer separat mit Stickstoff zu fluten. Weiterhin wird durch den weitgehenden Verzicht auf KF-Anschlüsse ein Vakuum von besser als $3 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht. Die Transferstange ist nun dauerhaft an der Vakuumkammer befestigt. Daher konnte diese korrekt einjustiert werden, so dass ein Transfer der Probe innerhalb der Kammer fortan problemlos möglich ist. Der Einschleusevorgang einer Probe nach dem beschriebenen Umbau ist in Abschnitt C.1 beschrieben.

C.1.2 Einschleusen einer Probe

Ist das Vakuumsystem in Betrieb, so wird die Transferstange in die Schleuse zurückgefahren und daraufhin das Gate 1 (siehe Abbildung C.1) zwischen Schleuse und mittlerem Kreuz geschlossen. Die im folgenden benutzten Abkürzungen sind an der Vakuumkammer zu finden.

Beide Turbomolekularpumpen werden abgeschaltet und das Ventil VP1 geschlossen. Mit

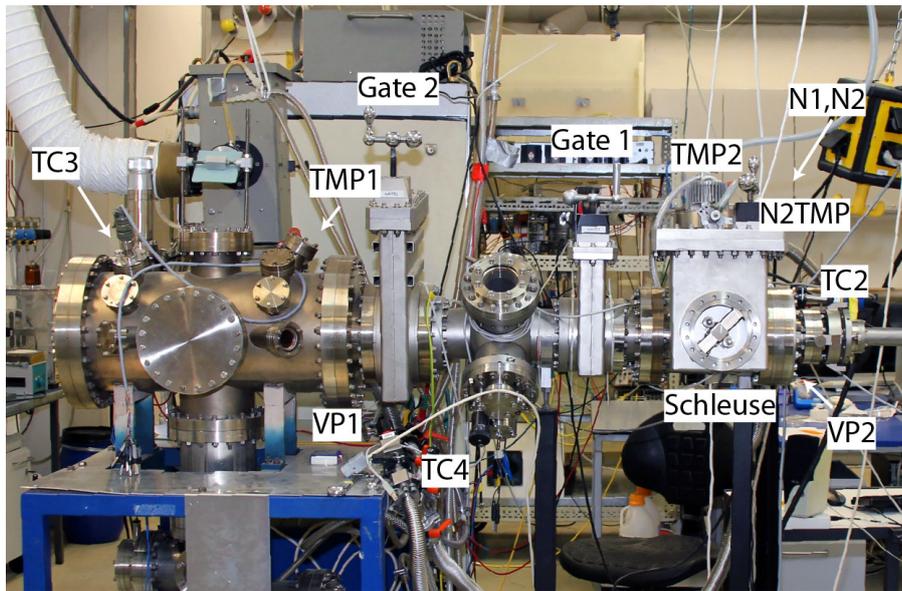


Abbildung C.1: Darstellung der Vakuummkammer nach Ergänzung einer Schleuse

dem Ventil an der Turbomolekularpumpe N2TMP an der Schleuse, kann diese nun stoßweise heruntergebremst werden. Ist die Turbomolekularpumpe gebremst, so kann Ventil VP2 geschlossen und VP1 wieder geöffnet werden.

Zum stärkeren Fluten der Schleuse können die Ventile N1 und N2 geöffnet werden. Nach Öffnen des äußeren Schließengates kann der Probenhalter an der Transferstange festgeschraubt und die Transferbox in der Schleuse positioniert werden. Daraufhin wird das Schließengate wieder geschlossen, sowie im nächsten Schritt die Ventile N1, N2, TMP2, VP1.

Durch Öffnen des Ventils VP2 wird die Schleuse grob evakuiert. Ab einem Schließendruck von < 10 mbar (Druckmesser TC2) kann die Turbomolekularpumpe TMP2 eingeschaltet werden. Das Ventil VP1 wird bei einem Vordruck (Druckmesser TC4) von $< 0,1$ mbar wieder geöffnet und daraufhin die TMP1 für die große Kammer eingeschaltet.

Ist die Differenz der Drücke in der großen Kammer (Druckmesser TC3) und der Schleuse (Druckmesser TC2) $< 0,5$ mbar, so kann das Gate 1 geöffnet und der Probenhalter in die erste Station gefahren werden.

C.1.3 Erweiterung Verdampfungsquellen

Am bestehenden System waren zwei Verdampfungsquellen an der Vakuummkammer vorhanden. Zum Aufdampfen von BCP (vgl. Kapitel 2.1.5.3) wurde in dieser Arbeit eine weitere Verdampfungsquelle installiert.

Je nach gewählter Verdampfungsquelle müssen die Anschlüsse an der Stromquelle sowie am Frequenzzähler angepasst werden. Die Zuordnungen der Verdampfungsquellen sind in

Quelle	Stromquelle	Frequenzzähler	LabVIEW Steuerung	Molekül
K1A	Kanal 1	Kanal 1	Kanal 1	PcCu
K2A	Kanal 2	Kanal 2	Kanal 2	C ₆₀
K2B	Kanal 1	Kanal 1	Kanal 1	BCP

Tabelle C.1: Anschluss der Verdampfungsquellen

Tabelle C.1 zu finden.

Dabei können die Quellen K1 A oder B mit den Quellen K2 A oder B zur Koverdampfung genutzt werden. In dieser Arbeit wurde K1A und K2A zur Koverdampfung genutzt, sowie K2B als Einfachverdampfung. Die horizontale Verschiebung der Schichten auf dem Substrat wurde durch den Abstand der Maske von ca. 2 mm zur Probenoberfläche (siehe auch [155]) bei dem Neudesign der Probenstruktur berücksichtigt.

C.1.4 LabVIEW Steuerung

Das verwendete LabVIEW-Programm *vaclab v10* wurde von Max Beu im Rahmen seiner Diplomarbeit [151] entwickelt und innerhalb dieser Arbeit um weitere Funktionen erweitert. Dazu zählen ein Modul zur Messwertaufnahme des Drucks in der Hauptkammer, die Ansteuerung des Elektronenstrahlverdampfers, sowie die automatische Regelung aller Verdampfungsquellen mittels PID-Regler. Die Ansteuerung des Elektronenstrahlverdampfers mit einem PID-Regler war notwendig, da die Genauigkeit der analogen Ansteuerung nicht ausreichte, um die gewünschte Kontrolle über den Aufdampfvorgang zu haben.

C.1.4.1 Drucküberwachung

Zur Ansteuerung des Druckmessgerätes *Varian Multigauge* wurde eine USB-Schnittstelle (National Instruments NI-6211 USB) verwendet. Der Analogausgang des *Varian Multigauge* wurde mit der USB-Schnittstelle verbunden. Die damit aufgenommenen Spannungswerte müssen nach folgender Methode in den korrekten Druckwert umgerechnet werden. Der aufgenommene Spannungswert sei in der Form $A.B$. Dann bestimmt sich der Exponent des Druckwertes folgendermaßen

$$\text{Exponent} = A - 11 \quad (\text{C.1})$$

Die Mantisse des Druckwerts bestimmt sich nach:

$$\text{Mantisse} = (B + 0.1)/0.11 \quad (\text{C.2})$$

Damit ergibt sich für den Wert des Drucks

$$\text{Druck} = \text{Mantisse} \cdot 10^{\text{Exponent}} \text{ Torr} \quad (\text{C.3})$$

Die LabVIEW-Software wurde dahingehend geändert, dass mit dieser per Fernsteuerung der aktuell in der Vakuumkammer vorhandene Druck überwacht und aufgezeichnet werden kann, so dass der Pumpvorgang jederzeit kontrolliert werden und ggf. eingegriffen

werden kann. Dazu wurde ein zusätzlicher Graph in der Hauptansicht eingefügt. Die Druckmessung kann mit dem Button *Enable Pressure Measurement* gestartet und gestoppt werden.

C.1.4.2 Ansteuerung Elektronenstrahlverdampfer

Mit dem in der Betriebsanweisung des Elektronenstrahlverdampfers beschriebenen Verfahren zur Aluminiumverdampfung konnten bei hoher Emissionsleistung keine guten Aufdampfraten erzielt werden, da durch die Platzierung des Aluminiums direkt auf dem Kupfertiegel die Wärmeableitung zu stark war und das zu verdampfende Material nicht weiter erhitzt werden konnte.

Durch den Einsatz von Graphitlinern konnte die Wärmeableitung verringert und die Aufdampfrate erhöht werden, so dass fortan die Steuerung mit dem analogen Handregler zu grob war. Daraufhin wurde über eine USB-Schnittstelle (National Instruments NI-6211 USB) ein Steuersignal auf den Steuereingang des Elektronenstrahlverdampfers gegeben, so dass dieser nun mit LabVIEW angesteuert werden kann. Dazu wurde die Software *vaclab v10* in dieser Arbeit um die Steuerung des Elektronenstrahlverdampfers ergänzt. Die NI-Schnittstelle wird über die LabVIEW-Software so angesteuert, dass eine definierte Spannung auf dem Steuereingang des Elektronenstrahlverdampfers ausgegeben werden kann. In der LabVIEW-Software wird dies über einen zusätzlichen Reiter im Modul *Remote HeatControl* realisiert. Dort kann die Verdampfungsleistung des Elektronenstrahlverdampfers in Prozent eingegeben werden. 10 % entsprechen dabei einer angelegten Spannung von -1 V. Mit Hilfe der implementierten PID Regler (Kapitel C.1) kann die Aufdampfrate auf 10 ± 2 nm/min zuverlässig eingestellt werden (Reiter *PID eGun* in Abbildung C.2).

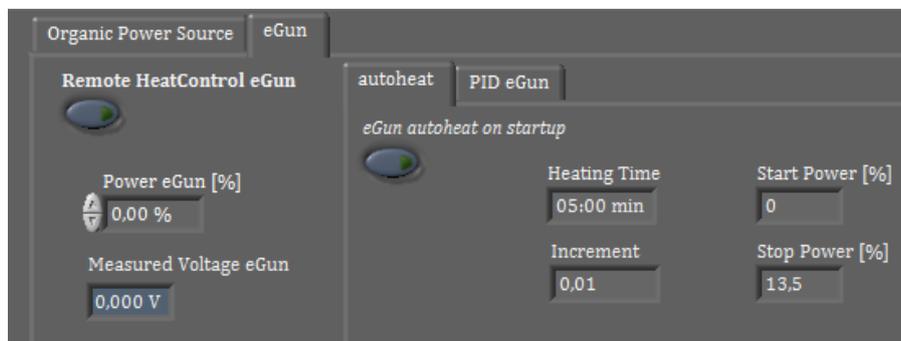


Abbildung C.2: Screenshot des Bereichs in *vaclab* zur Steuerung des Elektronenstrahlverdampfers

C.1.4.3 PID-Regler

Da die Aufdampfrate vor allem bei Nutzung des Elektronenstrahlverdampfers bei festgelegtem Emissionsstrom nicht konstant bleibt, wurde eine PID-Regelung in die Software *vaclab* integriert (siehe Abbildung C.3). Für diese müssen die Regelparameter *proportional gain*, *integral time* und *derivative time* für den jeweiligen Regelkreis entsprechend gesetzt

werden. Weiterhin sollte die *output range* so eingeschränkt werden, dass der Regler nicht zu extremen Werten im Falle eines Fehlers abweichen kann. Unter *Set VDR* wird die Aufdampfrate in nm/min eingegeben. *Output rate* limitiert die Änderung der geänderten Spannung pro Zeiteinheit. Nach dem Aufheizen der Quellen kann der Regler gestartet werden. Dazu sollte der Wert *low value* unter *output range* dem aktuell ausgegebenen Wert entsprechen. Man setzt mit *reinitialize* die Ausgabe des Reglers zurück auf die *low value* und kann diesen danach mit *activate PID* starten.

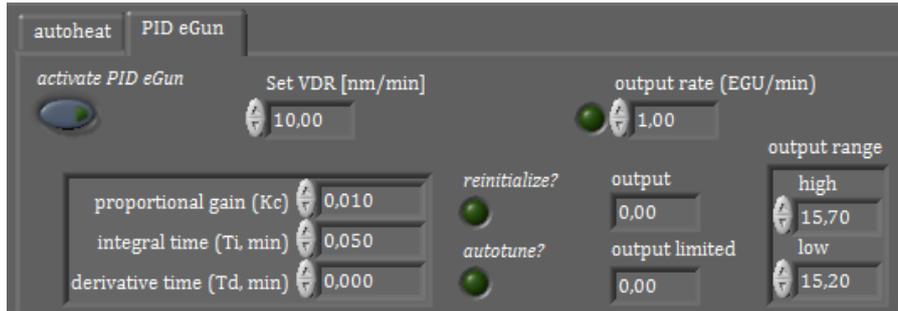


Abbildung C.3: Darstellung des Moduls zur PID-Regelung in vaclab

C.2 Auswertungssoftware LabVIEW

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Auswerteprogramm für Strom-Spannungskennlinien von Solarzellen entwickelt, um die Parameter der gemessenen Zellen flexibel und einfach miteinander zu vergleichen. Die Software wurde so ausgelegt, dass diese mit verschiedenen in der Arbeitsgruppe zur Verfügung stehenden Ausgabeformaten, vor allem der Geräte von Zahner und IviumTechnologies, arbeiten kann. Neben der direkten Anzeige der ermittelten Parameter können diese in Textdateien exportiert und mit Hilfe eines Importfilters in Origin importiert und automatisch dargestellt werden. Die beiden Betriebsmodi sind in Abbildung C.4 und Abbildung C.5 gezeigt.

Abbildung C.4 zeigt den Einzelmodus. In diesem können die Daten einer einzelnen Messung geladen und analysiert werden.

Der Bildschirm ist in die Bereiche *Zelle Cluster*, *Power Parameters* und *Performance Parameters*, sowie *Analyse IV Curve* aufgeteilt.

Zelle Cluster Unter dem Punkt *filepath Illuminated* bzw. *filepath Dark* werden die gemessenen Dateien der Hell- bzw. Dunkelkennlinie geladen. Sobald der Schalter *ZAHNER Import* deaktiviert ist, befindet sich die Software im Ivium-Modus und es können die Scannummern der Datei eingetragen werden. Im Falle des ZAHNER-Importmodus muss bei *Illuminated Scan* und *Dark Scan* jeweils 1 eingetragen werden. Unter *Description Dark* bzw. *Description Illuminated* können Beschreibungen zu den Daten eingegeben werden. In *Measured Light Intensity*, *Area of Solar Cell* werden die entsprechenden Daten als Grundlage zur Berechnung eingetragen. Werte für den *Offset Bias* werden eingetragen, wenn z.B. in einer elektrochemischen

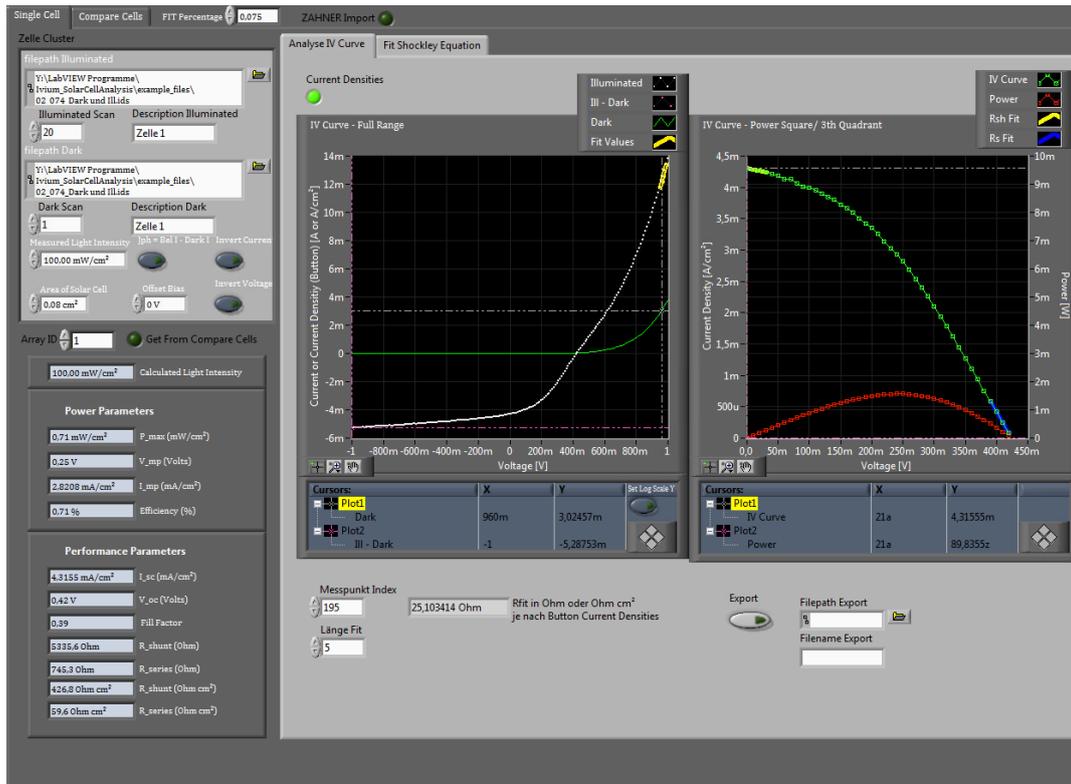


Abbildung C.4: Screenshot der Solarzellenanalysesoftware im Einzelauswertungsmodus

Messung von einer Farbstoffsolarzelle die gemessene Spannung um das Ruhepotential korrigiert werden soll. Mit Hilfe von *Invert Current* und *Invert Voltage* können die Vorzeichen der Messungen so angepasst werden, dass die Software die Daten verarbeiten kann. Zur korrekten Berechnung der Solarzellenparameter muss der Bereich der Strom-Spannungs-Charakteristik zwischen Kurzschlussstrom und offener Klemmspannung im vierten Quadranten liegen. Ist der Button *Jph = Bel I - Dark I* aktiviert, so wird aus der Hell- und Dunkelkennlinie der Fotostrom berechnet und dieser für die Bestimmung der Solarzellenparameter genutzt. Mit Hilfe des Auswahlfeldes *Array ID* und dem Button *Get From Compare Cells* können Daten aus dem Programmmodus *Compare Cells* übernommen werden. Bei jeder Veränderung einer der Parameter wird die Berechnung erneut durchgeführt und in den anderen Bereichen des Fensters dargestellt.

Power und Performance Parameters In diesem Abschnitt werden die aus der Strom-Spannungskennlinie berechneten Parameter ausgegeben. Unter *Power Parameters* werden die Daten im Maximum Powerpoint sowie der Wirkungsgrad der Zelle ausgegeben. Unter *Performance Parameters* werden Kurzschlussstrom, offene Klemmspannung, Füllfaktor, sowie Serien- und Parallelwiderstand ausgegeben.

Analyse IV Curve Im Abschnitt *Analyse IV Curve* werden die Daten dargestellt. Mit dem Button *Current Densities* kann die Achsenskalierung auf die Stromdichte um-

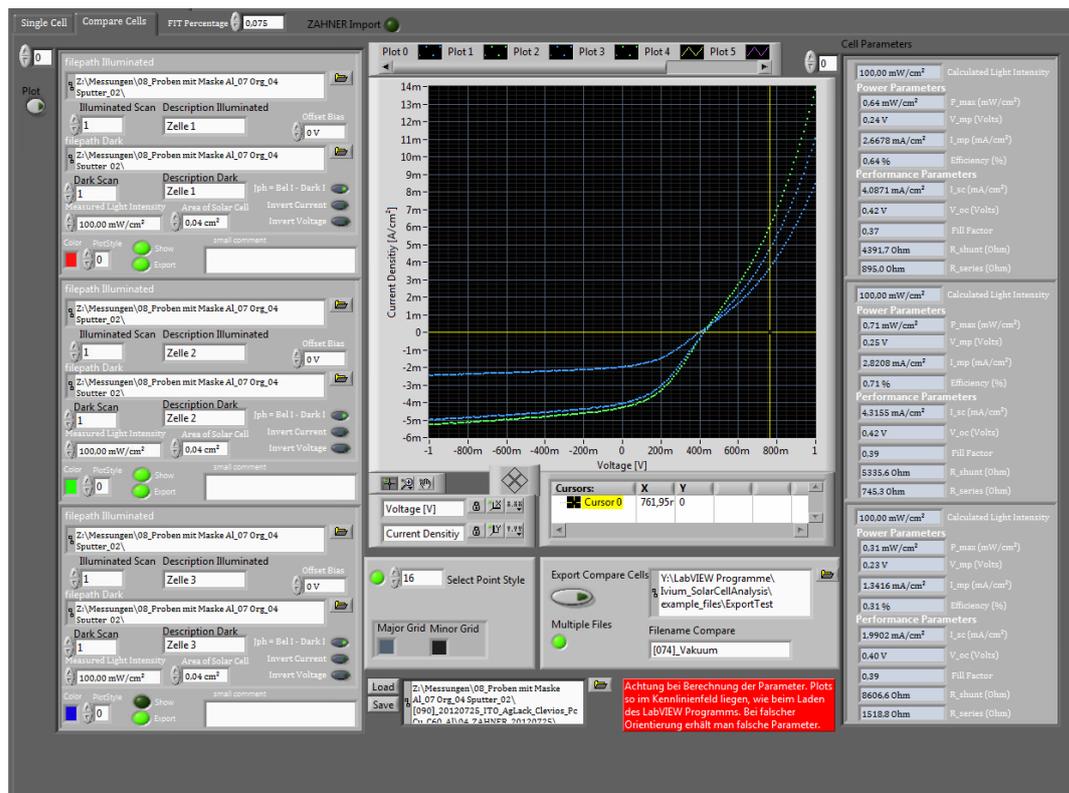


Abbildung C.5: Screenshot der Solarzellenanalysesoftware im Mehrfachauswertungsmodus (Compare Cells)

gestellt werden. Im linken Plot werden die Hell- und Dunkelkennlinie, sowie ggf. der Photostrom angezeigt. Der gelb gekennzeichnete Bereich bestimmt die Position für einen Fit, den man mit den Feldern *Messpunkt Index* und *Länge Fit* durchführen kann. *Messpunkt Index* gibt den Startpunkt des Fits an, *Länge Fit* die Anzahl der Messpunkte über die der lineare Fit gelegt werden soll. Das Ergebnis des Fits wird im Feld rechts daneben als Widerstand angezeigt. Der rechte Plot zeigt die Hellkennlinie bzw. den Fotostrom (je nach Selektion) im aktiven Quadranten, sowie die Leistungskurve, aus der der Maximum Power Point ersichtlich ist.

Abbildung C.5 zeigt den Mehrfachauswertungsmodus des Programms, der auf den Einzelmodus aufbaut. Dieser ist so angelegt, dass mehrere Messungen verglichen werden können. Der Bildschirm ist in vier verschiedene Bereiche aufgeteilt: Auf der linken Seite befindet sich die Liste für die gemessenen Daten, in der Mitte die Anzeige der Daten, sowie darunter Parameter zur Darstellung, zum Abspeichern des Status und zum Export, rechts befindet sich die Auswertung der Parameter.

Diese Bereiche werden im Folgenden beschrieben:

Zelle Cluster Im Bereich links werden die Daten der einzelnen Messungen analog zur Beschreibung im Einzelmodus eingetragen. Zusätzlich können die Farben der Kenn-

linien mittels *Color* sowie die Art der Linie mittels *PlotStyle* geändert werden. Weiterhin kann für den Export unter *small comment* ein Kommentar eingetragen werden. Durch die Darstellung in Form eines Arrays können mehrere Messungen auf einmal angegeben werden. Mit den Buttons *Show* bzw. *Export* wird die Anzeige bzw. der Export dieses Datensatzes aktiviert bzw. deaktiviert.

Plot Mitte Im Plot werden alle Datensätze angezeigt, bei denen *Show* aktiviert ist. Die Hell- und Dunkelkennlinien werden dabei mit der gleichen Farbe dargestellt.

Bereich unter des Plots Im Bereich unter des Plots können links mit *Select Point Style* die Darstellung der Kennlinien geändert werden. Weiterhin kann die Farbe des Gitters variiert werden. Rechts davon befindet sich der Export der Daten. Hier kann ein Ordner, in den die Daten exportiert werden sollen, sowie ein Dateiname unter *Filename Compare* angegeben werden. Durch Anklicken des Buttons *Export Compare Cells* werden die Daten in diesen Ordner exportiert und können dann mit Hilfe eines Origin Import Filters weiter verarbeitet werden. Die mittels des Programms bestimmten Parameter, sowie alle für die Berechnungen relevanten Eingaben werden mit in die Datei geschrieben.

Cell Parameters Unter *Cell Parameters* werden die Parameter analog zum Einzelmodus der einzelnen Messungen dargestellt.

C.3 Automatisierung der Messdatenaufnahme mit dem Zahner Messsystem

Aufgrund des hohen Bedarfs an Personenstunden bei der Durchführung von Serienmessungen mit dem Zahner CIMPS-System in Höhe von bis zu 10 Messstunden pro Probe, wurde ein System zur Automatisierung entwickelt, da die Zahner-Software keine Möglichkeit für Serienmessungen bietet und nicht offen für Veränderungen ist. Dadurch war es möglich die aktive Teilnahme an der Messung auf ca. eine Stunde zu begrenzen, sowie sicherzustellen, dass jede Messung identisch durchgeführt wird. Die Automatisierung wurde zunächst für die intensitätsmodulierte Fotostromspektroskopie (IMPS) und IMVS-Messungen, sowie *Fast Intensity Transients*-Messungen entwickelt, im weiteren Verlauf jedoch auf Impedanzspektroskopie, Ansteuerung der Serienmessungsfunktion für Impedanzspektroskopie des Zahner Systems, Charge Extraction, Static Transfer Functions, Strom-Spannungs-Kennlinien, sowie Aufnahme eines Impedanzspektrums bei der Klemmspannung einer Solarzelle erweitert, so dass alle in der Arbeitsgruppe durchgeführten Messungen damit automatisch durchgeführt werden können. Dadurch konnten die benötigten Personenstunden auch in der Gruppe um etwa den gleichen Umfang reduziert werden. Die Auswertung der IMPS und IMVS, sowie *Fast Intensity Transients*-Daten wurde mit selbst entwickelten Origin-Skripten durchgeführt. Mit diesen kann die IMPS bzw. IMVS-Messung angefittet und die Zeitkonstante automatisch ermittelt werden. Bei den *Fast Intensity Transients*-Daten erhält man aus dem Integral unter dem Abfall der Stromkurve vom Zeitpunkt des Lichtausschaltens bis zu einem Strom von Null die Ladung. Diese kann auch mit Hilfe eines Origin-Skripts für eine beliebige Anzahl an

Messdaten berechnet werden.

An dieser Stelle soll die Messautomatisierung des Zahner CIMPS-Systems kurz dokumentiert werden. In Ermangelung einer entsprechenden Schnittstelle der Zahner-Software wurde auf das Skripttool *AutoHotkey* [152] zurückgegriffen. *AutoHotkey* ist ein freies und offenes Werkzeug für Windows, mit dem man Tastenanschläge, Mausklicks u.a. automatisieren kann. Mit diesem Werkzeug wurden folgende Bibliotheken geschrieben:

LIB_EIS.ahk In dieser Bibliothek befinden sich Funktionen zum Ansteuern der Serienmessungen für die Impedanzspektroskopie. Damit können alle Einstellungen gesetzt, die Messung gestartet und die Daten abgespeichert werden.

LIB_EISILL.ahk Mit dieser Bibliothek sind Impedanzspektroskopiemessungen bei der offenen Klemmspannung einer Solarzelle möglich. Zur Realisierung dieser Messung wird zuerst eine Strom-Spannungs-Kennlinie aufgenommen, aus dieser die offene Klemmspannung extrahiert und danach der Potentiostat auf diese eingestellt. Danach wird eine Impedanzspektroskopiemessung durchgeführt. Dies kann für verschiedene Lichtintensitäten durchgeführt werden.

LIB_FIT.ahk Diese Bibliothek beinhaltet die Funktionen für die Messung der *Fast Intensity Transients*, d.h. der schnellen Strom- oder Spannungstransienten. Sie kann wie die EISILL-Bibliothek bei verschiedenen Lichtintensitäten durchgeführt werden. Diese werden in einer Konfigurationsdatei angegeben.

LIB_QExtraction.ahk In dieser Bibliothek befinden sich die Funktionen für die Charge Extraction-Messung, welche auch bei verschiedenen Lichtintensitäten durchgeführt werden können.

LIB_SetupZAHNER.ahk Mit dieser Funktionensammlung wird die Zahner Software bei Verwendung jedes Skriptes initialisiert.

LIB_StaticTF.ahk Diese Bibliothek setzt auf die LIB_ZAHNER Bibliothek auf und stellt Funktionen für die sogenannten *Static Transfer Functions* bereit, d.h. Messung des Kurzschlussstroms, sowie der offenen Klemmspannung bei verschiedenen Lichtintensitäten.

LIB_ZAHNER.ahk Diese in dieser Arbeit am intensivsten verwendete Bibliothek stellt die Funktionen zur Durchführung einer Serienmessung mit IMPS und IMVS bei verschiedenen Lichtintensitäten bereit. Weiterhin können IMPS Messungen bei unterschiedlichen angelegten Spannungen durchgeführt werden.

Die Ansteuerung dieser Bibliotheken erfolgt über ein zentrales Skript, welches jeder Benutzer selbst definieren muss. In diesem werden im ersten Abschnitt die Bibliotheken eingebunden, sowie die Zahner Software initialisiert. Im zweiten Abschnitt werden alle für die Messung benötigten Parameter anhand einer Vorlage gesetzt. Nach dem Setzen der Parameter werden die einzelnen Messungen durch Ansteuerung der Bibliotheksbefehle gestartet. Dafür sind Befehlsblöcke als Vorlagen vorhanden, diese können aber selbst definiert werden.

Wird das Skript gestartet, so darf die Durchführung nicht durch Tastatur- oder Mauseingaben unterbrochen werden. Das System beginnt dann selbstständig die entsprechenden

Befehle abzuarbeiten. Eine Überwachung des Messverlaufs kann über einen anderen Rechner über die Fernsteuerungssoftware *TightVNC* [201] durchgeführt werden. Mit dieser ist sichergestellt, dass man die Messung nicht unterbrechen, jedoch aber überwachen kann.

Die Auswertung der IMPS und IMVS Daten erfolgt über Origin-Skripte. Dabei wird die Funktion in Gleichung (2.64) an die Daten des Nyquist-Plots angefitet. Bei Auswertung der *Fast Intensity Transients*-Daten wird das Integral unter der Stromkurve vom Zeitpunkt des Ausschaltens des Lichtes bis zum Erreichen eines Stromwertes von Null gebildet.

D Veröffentlichungen

André Dragässer und Derck Schlettwein. *Intensity-Modulated Photovoltage Spectroscopy at Evaporated Bulk Heterojunctions of PcCu and C₆₀ to Determine the Average Effective Lifetime of Charge Carriers*. In MRS Proceedings. Bd. 1493, 2013.

André Dragässer, Osama Shekhah, Olexandra Zybalyo, Cai Shen, Manfred Buck, Christof Wöll, und Derck Schlettwein. *Redox mediation enabled by immobilised centres in the pores of a metal-organic framework grown by liquid phase epitaxy*. Chemical communications (Cambridge, England) 48, Nr. 5 (Januar 2012): 663-5.

Max Beu, André Dragässer, Christopher Keil, und Derck Schlettwein. *Charge separation in organic semiconductor blends studied by electrical in situ characterization during film growth*. Physica Status Solidi (a) 209, Nr. 2 (2012): 323-326.

Dominik Klaus, Robin Knecht, André Dragässer, Christopher Keil, und Derck Schlettwein. *(Photo-)conduction measurements during the growth of evaporated bulk heterojunctions of a subphthalocyanine donor and a perfluorinated phthalocyanine acceptor*. Phys. Status Solidi A 206, Nr. 12 (November 2009): 2723.

E Tagungsbeiträge

André Dragässer, Robin Knecht, Christopher Keil, Günter Schnurpfeil und Derck Schlettwein, *Mixed films of phthalocyanines and perylene imids as bulk heterojunction materials*, DPG Frühjahrstagung Dresden, 2009 (Poster)

André Dragässer, Max Beu, Christopher Keil und Derck Schlettwein, *Evaporated mixed films of electron acceptor and donor molecules as model systems of bulk heterojunction materials*, DPG Frühjahrstagung Regensburg, 2010 (Vortrag)

Stefanie Nagel, Martin Lener, André Dragässer, Robert Gerdes, Sergiu Gorun und Derck Schlettwein, *Electrochromic redox reactions of fluorinated phthalocyanine thin films*, Molecules at Interfaces, Kiev Polytechnic Institute, 2011 (Vortrag)

Stefanie Nagel, Martin Lener, André Dragässer, Robert Gerdes, Sergiu Gorun und Derck Schlettwein, *Fast switching of the electrochromism in thin films of a perfluoroalkyl-substituted phthalocyanine*, DPG Frühjahrstagung Dresden, 2011 (Poster)

André Dragässer, Osama Shekhah, Olexandra Zybaylo, Cai Shen, Manfred Buck, Christof Wöll und Derck Schlettwein, *Redox mediation by immobilised centres in the pores of a SURMOF metal-organic framework*, DPG Frühjahrstagung Berlin, 2012 (Vortrag)

André Dragässer und Derck Schlettwein, *Time-resolved measurements of photocurrent and photovoltage at evaporated bulk heterojunctions*, MRS Fall Meeting Boston, 2012 (Poster)

André Dragässer und Derck Schlettwein, *Effective charge carrier lifetimes in organic solar cells prepared by coevaporation of C₆₀ and CuPc in different mixtures and geometries*, DPG Frühjahrstagung Regensburg, 2013 (Vortrag)

F Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich bei dieser Arbeit unterstützt und zum Gelingen beigetragen haben.

PROF. DR. DERCK SCHLETTWEIN für die Möglichkeit meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen, die Betreuung und immer vorhandene Diskussionsbereitschaft.

PROF. DR. BRUNO K. MEYER für die Begutachtung dieser Arbeit.

SILVIA SCHMANDT für die Bereitstellung der Chemikalien und der technischen Unterstützung in den chemischen Bereichen.

DEN MITARBEITERN DER FEINMECHANIKWERKSTATT UND DER ELEKTRONIKWERKSTATT des Fachbereiches Physik für die Zusammenarbeit, Diskussion und Unterstützung bei vielen technischen Problemen und die Herstellung und Modifikation von verschiedenen Geräten.

KLAUS PEPPLER für die Hilfe bei den Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen.

ALLEN AKTUELLEN UND EHEMALIGEN MITGLIEDERN DER AG SCHLETTWEIN für die gute Zusammenarbeit, Diskussions- und Hilfsbereitschaft und die gute Laune, auch neben der Arbeit.

MEINEN FREUNDEN, die immer für ausreichend Ablenkung gesorgt und mich in der jeweiligen Art unterstützt haben.

MEINER FAMILIE, die immer für mich da ist und mich in jeder Lebensphase unterstützt hat.

JANINE, dafür, dass sie jederzeit da ist, sowie für die stetige Unterstützung und Motivation im Verlauf dieser Arbeit.

G Abkürzungsverzeichnis

APCE (Absorbed Photon to Current Efficiency)

auch IQE

BHJ (Bulk-Heteroübergang)

Englisch: bulk heterojunction

CNL (Charge-neutrality Level)

DSSC (farbstoffsensibilisierte Solarzelle)

Englisch: dye-sensitized solar cell

EQE (externe Quanteneffizienz)

Englisch: external quantum efficiency, also incident photon to current efficiency (IP-CE)

GRAD (Solarzelle mit einer Gradientenschicht)

HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital)

highest occupied molecular orbital

IBHJ (Bulk-Heteroübergang mit intrinsischen Schichten)

Englisch: bulk heterojunction with intrinsic layers

IC (innere Umwandlung)

Englisch: internal conversion

ICT (Integer Charge Transfer-Modell)

IDIS (Induced Density of States-Modell)

IMPS (intensitätsmodulierte Fotosstromspektroskopie)

Englisch: intensity modulated photocurrent spectroscopy

IMVS (intensitätsmodulierte Fotospaltungsspektroskopie)

Englisch: intensity modulated photovoltage spectroscopy

IPCE (Incident Photon to Current Efficiency)

auch EQE

IQE (interne Quanteneffizienz)

Englisch: internal quantum efficiency, also absorbed photon to current efficiency (AP-CE)

ISC (Interkombination)

Englisch: inter system crossing

ITO (Indium-Zinn-Oxid)

Englisch: indium tin oxide

LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)

lowest unoccupied molecular orbital

MPP (Punkt maximaler Leistung)

Englisch: maximum power point

MTR (Multiple Trapping and Release-Modell)

multiple trapping and release model

PHJ (planarer Heteroübergang)

Englisch: planar heterojunction

PM-BHJ (gemischter Planar-Bulk-Heteroübergang)

Englisch: planar-mixed bulk heterojunction

H Symbolverzeichnis

a	mittlerer Abstand der Hüpfstellen
α	Absorptionskoeffizient
A'	Grenzfläche zwischen Molekül und Substrat
B_L	Vorfaktor Langevin-Rekombination
C_{geo}	geometrische Kapazität
χ	Elektronenaffinität
d	Schichtdicke
DOS	Zustandsdichte
Δ	Grenzflächendipol
D'	Abstand zwischen Molekülen
E	elektrische Feldstärke
ε_0	elektrische Feldkonstante
E_c	Leitungsbandkante
E_F	Fermienergie
E_g	Energielücke
E_λ	Extinktion
ε_r	relative Permittivität
η	Wirkungsgrad
E_v	Valenzbandkante
FF	Füllfaktor
$G(E)$	Gaußsche Verteilungsfunktion
γ	inverser Bohrscher Radius
\hbar	Plancksches Wirkungsquantum
I	Lichtintensität
IE	Ionisierungsenergie
J	Stromdichte
J_0	Dunkelsättigungsstrom
J_{photo}	Fotostrom
J_{sc}	Kurzschlussstromdichte
\vec{k}	Wellenvektor
k_B	Boltzmannkonstante

L	Diffusionslänge
$\lambda + 1$	Rekombinationsordnung
m	Steigung in einem doppeltlogarithmischen Plot von τ über I
μ_n	Elektronenbeweglichkeit
μ_p	Lochbeweglichkeit
n	Elektronenkonzentration
n_1	intrinsische Elektronenkonzentration
n_i	intrinsische Ladungsträgerkonzentration
n_{id}	Idealitätsfaktor
p	Lochkonzentration
p_1	intrinsische Lochkonzentration
Φ	Austrittsarbeit
Ψ_{bi}	Diffusionspotential
q	Elementarladung
ΔR_{ij}	Abstand der Hüpfstellen i und j
R_L	Rekombinationsrate nach Langevin
r_C	Coulombefangradius
ρ	Dichte
$R_{s,d}$	Serienwiderstand, bestimmt aus der Dunkelkennlinie
$R_{sh,d}$	Parallelwiderstand, bestimmt aus der Dunkelkennlinie
$R_{sh,i}$	Parallelwiderstand, bestimmt aus der Hellkennlinie
$R_{s,i}$	Serienwiderstand, bestimmt aus der Hellkennlinie
σ	Leitfähigkeit
σ_v	Breite einer Gaußverteilung
S, S^*	Slope-Parameter
T	Temperatur
τ	Ladungsträgerlebensdauer
v_0	Frequenzfaktor
\vec{v}_D	Driftgeschwindigkeit
v_{ij}	Hüpftrate
V_{oc}	Offene Klemmspannung
Z	Impedanz

I Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung der Orbitale zweier Kohlenstoffatome	15
2.2	Darstellung der Orbitale eines Benzolrings	16
2.3	Jablonski Diagramm	17
2.4	Schematische Darstellung der verschiedenen Exzitonentypen (aus [10]) . .	18
2.5	Schematische Darstellung von Förster- und Dexter-Mechanismus	19
2.6	Ausbildung eines Grenzflächendipols	23
2.7	Metall-Halbleiter-Kontakt	24
2.8	Strukturformeln der verwendeten Moleküle	27
2.9	Darstellung des Banddiagramms eines pn-Übergangs	31
2.10	Darstellung einer Realisierungsmöglichkeit von selektiven Kontakten . . .	32
2.11	Prozesse in einer organischen Solarzelle	33
2.12	Schematische Darstellung verschiedener Grenzfälle einer pn-Heterostruktur	35
2.13	Rekombinationsprozesse	37
2.14	Langevin-Rekombination nach Koster et al. und SRH-Rekombination nach Kuik et al.	40
2.15	Schematische Darstellung der Energieniveaus in einer PM-BHJ	44
2.16	Darstellung Strom-Spannungs-Kennlinie	47
2.17	Darstellung des Ersatzschaltbildes des Eindiodenmodells	49
2.18	Einfluss von Serien- und Parallelwiderstand auf den Verlauf der Strom- Spannungs-Charakteristik	50
2.19	Schema der Elektronentransferkinetik für DSSC nach Schlichthörl et al. .	51
2.20	Schematische Darstellung der Frequenzantwort bei IMVS	55
2.21	Impedanz im Koordinatensystem und Ersatzschaltbild einer Solarzelle . .	57
3.1	Fotomaske zur ITO-Strukturierung und Probenhalter	64
3.2	CAD-Darstellung der Präparationskammer	65
3.3	Zellarchitekturen	66
3.4	Probenstruktur in Drauf- und Seitenansicht	67
3.5	Kontaktierung der Solarzellen	68
3.6	Schema zur Funktionsweise der IMVS mit dem Zahner CIMPS-System .	69
4.1	Rasterkraftmikroskopieaufnahmen eines PEDOT:PSS-Films sowie von zwei PcCu-Filmen auf PEDOT:PSS bei unterschiedlichen Aufdampfpraten . . .	74
4.2	Strom-Spannungskennlinien unter Belichtung einer PHJ, hergestellt mit verschiedenen Aufdampfpraten	74
4.3	Strom-Spannungs-Charakteristika vor und nach der Verkapselung mit dem Ossila Epoxid	76

4.4	Stabilität der verkapselten Solarzellen	77
5.1	Dunkelkennlinien von BHJ- und PHJ-Solarzellen	81
5.2	Strom-Spannungs-Charakteristik unter Belichtung von BHJ- und PHJ-Solarzellen	83
5.3	Exemplarische Darstellung der IMVS-Messungen für verschiedene BHJ-Solarzellen	85
5.4	Effektive Ladungsträgerlebensdauer in Abhängigkeit von der Lichtintensität für BHJ- und PHJ-Solarzellen	86
5.5	Effektive Ladungsträgerlebensdauer bei einer festen Lichtintensität	87
6.1	Rasterkraftmikroskopieaufnahme von PEDOT:PSS und PcCu	92
6.2	Strom-Spannungskennlinien einer PHJ-Zelle mit und ohne PcCu-Schicht bei Clevios 4083	93
6.3	Strom-Spannungskennlinien einer PHJ-Zelle mit und ohne PcCu-Schicht bei Clevios PH1000	94
6.4	Metall-Halbleiter-Kontakt	95
6.5	Strom-Spannungs-Charakteristik von verschiedenen IBHJ-Solarzellen	97
6.6	Dunkelkennlinien von IBHJ-Solarzellen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen, sowie einer PM-BHJ-Solarzelle	98
6.7	Absorptionsspektren für IBHJ-Solarzellen verschiedener Mischungsverhältnisse, sowie einer PM-BHJ Solarzelle	100
6.8	Darstellung der externen Quanteneffizienz für IBHJ-Solarzellen verschiedener Mischungsverhältnisse	100
6.9	Darstellung von IMVS-Messungen für IBHJ-Solarzellen	103
6.10	Effektive Ladungsträgerlebensdauer in Abhängigkeit von der Anzahl der absorbierten Photonen	105
6.11	Effektive Ladungsträgerlebensdauer in Abhängigkeit von der offenen Klemmspannung für IBHJ-Solarzellen verschiedener Mischungsverhältnisse	105
6.12	Darstellung der Rekombinationsrate und der IQE in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis für verschiedene Solarzellarchitekturen	106
6.13	Effektive Ladungsträgerlebensdauern in Abhängigkeit vom PcCu-Anteil für verschiedene Solarzellarchitekturen	108
6.14	Schematische Darstellung der Bandstruktur einer PM-BHJ oder IBHJ-Solarzelle	109
6.15	Strom-Spannungs-Charakteristika zum Vergleich von IBHJ-, PHJ-, und PM-BHJ-Zellen	111
6.16	Darstellung der externen Quanteneffizienz für Solarzellen in IBHJ, PM-BHJ und PHJ-Struktur	112
6.17	Vergleich der effektiven Ladungsträgerlebensdauer für verschiedene Zellarchitekturen	114
6.18	Darstellung der Solarzellenparameter und der effektiven Lebensdauer gegenüber einer normierten, angenommenen Grenzfläche für unterschiedliche Solarzellenarchitekturen und Mischungsverhältnisse	115

7.1	Strom-Spannungs-Charakteristika für Solarzellen mit einer Gradientenschicht	123
7.2	Darstellung der externen Quanteneffizienz für Solarzellen mit einer Gradientenschicht	126
7.3	Vergleich der effektiven Ladungsträgerlebensdauer in Abhängigkeit der offenen Klemmspannung	127
7.4	Darstellung der effektiven Ladungsträgerlebensdauer gegenüber der Ladungsträgerkonzentration für verschiedene Solarzellarchitekturen	130
B.1	Effektive Ladungsträgerlebensdauer bei einer festen Photonenzahl	139
B.2	Darstellung des Schichtprofils der Gradientenzellen	139
B.3	Darstellung der effektiven Ladungsträgerlebensdauer gegenüber der Ladungsträgerkonzentration für Solarzellen in IBHJ-Struktur	142
C.1	Darstellung der Vakuumkammer nach Ergänzung einer Schleuse	146
C.2	Screenshot des Bereichs in vaclab zur Steuerung des Elektronenstrahlverdampfers	148
C.3	Darstellung des Moduls zur PID-Regelung in vaclab	149
C.4	Screenshot der Solarzellenanalysesoftware im Einzelauswertungsmodus	150
C.5	Screenshot der Solarzellenanalysesoftware im Mehrfachauswertungsmodus (Compare Cells)	151

J Tabellenverzeichnis

4.1	Solarzellenparameter einer PM-BHJ-Solarzelle an verschiedenen Tagen . . .	77
5.1	Leistungsparameter PHJ-, BHJ-Solarzellen	80
6.1	Leistungsparameter PHJ-, BHJ-, und PM-BHJ Solarzellen	102
7.1	Leistungsparameter von Solarzellen mit einer Gradientenschicht	125
7.2	Rekombinationsordnung verschiedener Architekturen und Mischungsverhältnisse	132
A.1	Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Materialien	137
B.1	Probentabelle	143
C.1	Anschluss der Verdampfungsquellen	147

K Literatur

1. International Energy Agency. *World Energy Outlook 2012* (2012).
2. International Energy Agency. *World Energy Outlook 2012 - Renewable Energy Outlook* (2012).
3. IPCC 2013. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change 2013*.
4. Fraunhofer ISE. *Photovoltaics Report* (2013). <www.ise.fraunhofer.de> (besucht am 31. 10. 2013).
5. Green, M. A. The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **17**, 183–189 (2009).
6. Hübler, A., Trnovec, B., Zillger, T., Ali, M., Wetzold, N., Mingebach, M., Wagenpfahl, A., Deibel, C. & Dyakonov, V. Printed Paper Photovoltaic Cells. *Advanced Energy Materials* **1**, 1018–1022 (2011).
7. Barr, M. C., Rowehl, J. a., Lunt, R. R., Xu, J., Wang, A., Boyce, C. M., Im, S. G., Bulović, V. & Gleason, K. K. Direct Monolithic Integration of Organic Photovoltaic Circuits on Unmodified Paper. *Advanced Materials*, 1–6 (2011).
8. Zhou, Y., Fuentes-Hernandez, C., Khan, T. M., Liu, J.-C., Hsu, J., Shim, J. W., Dindar, A., Youngblood, J. P., Moon, R. J. & Kippelen, B. Recyclable organic solar cells on cellulose nanocrystal substrates. *Scientific Reports* **3**, 24–26 (2013).
9. Gevorgyan, S. a. *et al.* An inter-laboratory stability study of roll-to-roll coated flexible polymer solar modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 1398–1416 (2011).
10. Schwoerer, M. & Wolf, H. C. *Organische molekulare Festkörper: Einführung in die Physik von pi-Systemen* (Wiley-VCH-Verl., Weinheim, 2005).
11. Angmo, D., Larsen-olsen, T. T. & Krebs, F. C. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Materials Today* **15**, 36–49 (2012).
12. Fraunhofer ISE. *Farbstoff- und Organische Solarzellen* (2013). <www.ise.fraunhofer.de> (besucht am 07. 11. 2013).
13. Schwoerer, M. & Wolf, C. Flach, flexibel und organisch. *Physik Journal*, 29–32 (2008).
14. Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters* **48**, 184 (1986).

15. Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. & Dunlop, E. D. Solar cell efficiency tables (version 41). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **21**, 1–11 (2013).
16. Hiramoto, M., Fujiwara, H. & Yokoyama, M. Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments. *Applied Physics Letters* **58**, 1062–1064 (1991).
17. Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F. & Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **270**, 1789–1791 (1995).
18. Forrest, S. R. Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques. *Chemical reviews* **97**, 1793–1896 (1997).
19. Peumans, P., Yakimov, A. & Forrest, S. R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *Journal of Applied Physics* **93**, 3693 (2003).
20. Solarsserver. *Neuer Weltrekord in der Organischen Photovoltaik: Heliatek erreicht 12 % Solarzellen-Wirkungsgrad* (2013). <<http://www.solarsserver.de/solar-magazin/nachrichten/archiv-2013/2013/kw03/neuer-weltrekord-in-der-organischen-photovoltaik-heliatek-erreicht-12-solarzellen-wirkungsgrad.html>> (besucht am 07. 11. 2013).
21. Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. & Dunlop, E. D. Solar cell efficiency tables (version 42). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **21**, 827–837 (2013).
22. Jørgensen, M., Norrman, K., Gevorgyan, S. A., Tromholt, T., Andreasen, B. & Krebs, F. C. Stability of Polymer Solar Cells. *Advanced Materials* **24**, 580–612 (2012).
23. Hoppe, H. & Sariciftci, N. S. Organic solar cells: An overview. *Journal of Materials Research* **19**, 1924–1945 (2011).
24. Xue, J., Rand, B. P., Uchida, S. & Forrest, S. R. Mixed donor-acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. II. Device performance. *Journal of Applied Physics* **98**, 124903 (2005).
25. Riede, M. *et al.* Efficient Organic Tandem Solar Cells based on Small Molecules. *Advanced Functional Materials* **21**, 3019–3028 (2011).
26. Sánchez-Díaz, A., Burtone, L., Riede, M. & Palomares, E. Measurements of Efficiency Losses in Blend and Bilayer-Type Zinc Phthalocyanine/C 60 High-Vacuum-Processed Organic Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 16384–16390 (2012).
27. Byers, J. C., Ballantyne, S., Rodionov, K., Mann, A. & Semnikhin, O. Mechanism of recombination losses in bulk heterojunction P3HT:PCBM solar cells studied using intensity modulated photocurrent spectroscopy. *ACS Applied Materials & Interfaces* **3**, 392–401 (2011).

-
28. Taguchi, D., Shino, T., Chen, X., Zhang, L., Li, J., Weis, M., Manaka, T. & Iwamoto, M. Analyzing carrier lifetime of double-layer organic solar cells by using optical electric-field-induced second-harmonic generation measurement. *Applied Physics Letters* **98**, 133507 (2011).
 29. Riede, M., Mueller, T., Tress, W., Schueppel, R. & Leo, K. Small-molecule solar cells-status and perspectives. *Nanotechnology* **19**, 424001 (2008).
 30. Credgington, D., Hamilton, R., Atienzar, P., Nelson, J. & Durrant, J. R. Non-Geminate Recombination as the Primary Determinant of Open-Circuit Voltage in Polythiophene:Fullerene Blend Solar Cells: an Analysis of the Influence of Device Processing Conditions. *Advanced Functional Materials* **21**, 2744–2753 (2011).
 31. Leo, K. *Organic Semiconductor World* (2013). <<http://www.orgworld.de>> (besucht am 22.10.2013).
 32. Mortimer, C. E. & Müller, U. *Chemie - Das Basiswissen der Chemie* 8. Auflage. 790 S. (Thieme, 2001).
 33. Hädener, A. & Kaufmann, H. *Grundlagen der organischen Chemie* 14. Auflag. 374 S. (Birkhäuser Verlag, 2006).
 34. Wolf, H. C. & Haken, H. *Molekülphysik und Quantenchemie* (Springer, Berlin; Heidelberg, 2006).
 35. Schlenker, C. W. & Thompson, M. E. The molecular nature of photovoltage losses in organic solar cells. *Chemical communications* **47**, 3702–16 (2011).
 36. Thuselt, F. *Physik der Halbleiterbauelemente* 1. Aufl. (Springer-Verlag, Berlin, 2011).
 37. Bergmann, L., Schaefer, C. & Kassing, R. *Lehrbuch der Experimentalphysik: Festkörper* 2. Aufl. 998 S. (de Gruyter, 2005).
 38. Bäessler, H. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors. *Physica Status Solidi (B)* **175**, 15–56 (1993).
 39. Ishii, B. H., Sugiyama, K., Ito, E. & Seki, K. Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Advanced Materials*, 605–625 (1999).
 40. Witte, G., Lukas, S., Bagus, P. S. & CVL, T. Vacuum level alignment at organic/metal junctions: “Cushion” effect and the interface dipole. *Journal of the American Chemical Society*, 2005–2007 (2005).
 41. Braun, S., Salaneck, W. R. & Fahlman, M. Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Advanced Materials* **21**, 1450–1472 (2009).
 42. Gommans, H., Verreert, B., Rand, B. P., Muller, R., Poortmans, J., Heremans, P. & Genoe, J. On the Role of Bathocuproine in Organic Photovoltaic Cells. *Advanced Functional Materials* **18**, 3686–3691 (2008).
 43. Bube, R. H. *Photoelectronic Properties of Semiconductors* 1. Aufl. 340 S. (Cambridge University Press, 1992).

44. Sze, S. & Kwok, K. N. *Physics of Semiconductor Devices* Third Edit. 814 S. (Wiley, 2007).
45. Kahn, A., Koch, N. & Gao, W. Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and pi-conjugated molecular films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **41**, 2529–2548 (2003).
46. Bardeen, J. Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact. *Physical Review* **71**, 717 (1947).
47. Greczynski, G. Photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT-PSS conjugated polymer blend: a mini-review and some new results. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **121**, 1–17 (2001).
48. Fahlman, M. & Salaneck, R. Surfaces and interfaces in polymer-based electronics. *Science and Technology* **500**, 904–922 (2002).
49. Greiner, M. T., Helander, M. G., Tang, W.-M., Wang, Z.-B., Qiu, J. & Lu, Z.-H. Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides. *Nature Materials* **11**, 76–81 (2011).
50. Amsalem, P., Niederhausen, J., Wilke, A., Heimel, G., Schlesinger, R., Winkler, S., Vollmer, A., Rabe, J. P. & Koch, N. Role of charge transfer, dipole-dipole interactions, and electrostatics in Fermi-level pinning at a molecular heterojunction on a metal surface. *Physical Review B* **87** (2013).
51. Ley, L., Smets, Y., Pakes, C. I. & Ristein, J. Calculating the Universal Energy-Level Alignment of Organic Molecules on Metal Oxides. *Advanced Functional Materials* **23**, 794–805 (2013).
52. Armstrong, N. R., Alloway, D., Schlettwein, D., Back, A., Nebsny, K. & Lee, P. *Hubbard Encyclopedia of Surface and Colloid Science* 4349–4363 (Marcel Decker, New York, 2006).
53. Gregory, P. Industrial applications of phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **04**, 432–437 (2000).
54. Snow, A. *The Porphyrin Handbook* (Hrsg. Kadish, K. M., Smith, K. & Guillard, R.) 17. Aufl. (Academic Press, San Diego, 2003).
55. Uhlmann. *Uhlmann's Encyclopedic of Industrial Chemistry* (Wiley-VCH, Weinheim, 2003).
56. Thomas, A. *Phthalocyanine Research and Applications* (CRC Press, Boca Raton, 1990).
57. Gregory, P. Steamrollers, sports cars and security: phthalocyanine progress through the ages. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **3**, 468–476 (1999).
58. Han, K., Yi, Y., Song, W., Cho, S., Jeon, P., Lee, H., Whang, C. & Jeong, K. Dual enhancing properties of LiF with varying positions inside organic light-emitting devices. *Organic Electronics* **9**, 30–38 (2007).
59. Uchida, S., Xue, J., Rand, B. P. & Forrest, S. R. Organic small molecule solar cells with a homogeneously mixed copper phthalocyanine: C60 active layer. *Applied Physics Letters* **84**, 4218 (2004).

-
60. Maennig, B. *et al.* Organic p-i-n solar cells. *Applied Physics A* **79**, 1–14 (2004).
 61. Tcherniak, J. & von Braun. *Chemische Berichte*, 2709 (1907).
 62. Diesbach, D. & von der Weid. *Helvetica Chimica Acta* **10**, 886 (1927).
 63. Linstead, R. P. Phthalocyanines: A New Class of Synthetic Colours. *British Association for the Advancement of Science Reports*, 465 (1933).
 64. Robertson, J. M. & Woodward, I. D. An X-Ray study of the structure of the Phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 36 (1940).
 65. Robertson, J. M. & Woodward, I. An X-Ray study of the structure of the Phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 219 (1937).
 66. Robertson, J. M. & Linstead, R. P. The stereochemistry of metallic Phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 1736–1738 (1936).
 67. Simon, J. & André, J.-J.-. *Molecular Semiconductors* 1. Aufl. (Hrsg. Lehn, J. M. & Rees, C. W.) (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
 68. Leznoff, C. *Phthalocyanines* 1. Aufl. (Hrsg. Leznoff, C. & Lever, A.) (VCH Weinheim, 1989).
 69. Leznoff, C. & Lever, A. *Phthalocyanines and Applications* 3. Aufl. (VCH Weinheim, 1993).
 70. Park, S. H., Jeong, J. G., Kim, H.-J., Park, S.-H., Cho, M.-H., Cho, S. W., Yi, Y., Heo, M. Y. & Sohn, H. The electronic structure of C60/ZnPc interface for organic photovoltaic device with blended layer architecture. *Applied Physics Letters* **96**, 013302 (2010).
 71. Rand, B. P., Xue, J., Uchida, S. & Forrest, S. R. Mixed donor-acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. I. Material properties. *Journal of Applied Physics* **98**, 124902 (2005).
 72. Opitz, A., Bronner, M. & Brütting, W. Charge carrier injection and ambipolar transport in C60/CuPc organic semiconductor blends. *Journal of Physics: Conference Series* **100**, 082043 (2008).
 73. Yang, F. & Forrest, S. R. Photocurrent generation in nanostructured organic solar cells. *ACS nano* **2**, 1022–32 (2008).
 74. Molodtsova, O. V. & Knupfer, M. Electronic properties of the organic semiconductor interfaces CuPc/C60 and C60/CuPc. *Journal of Applied Physics* **99**, 053704 (2006).
 75. Kroto, H. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162 (1985).
 76. Krätschmer, W., Fostiropoulos, K. & Huffman, D. R. The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C60 molecule. *Chemical Physics Letters* **170**, 167–170 (1990).
 77. Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K. & Huffman, D. R. Solid C60: a new form of carbon. *Nature* **347**, 354–358 (1990).

78. Liu, S., Lu, Y.-J., Kappes, M. M. & Ibers, J. A. The Structure of the C₆₀ Molecule: X-Ray Crystal Structure Determination of a Twin at 110 K. *Science* **254**, 408–410 (1991).
79. Kroto, H., Allaf, A. & Balm, S. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Chemical Reviews* **91**, 1213–1235 (II 1991).
80. Krüger, A. *Neue Kohlenstoffmaterialien* 1. Aufl. (Viehweg+Teubner, 2007).
81. Mitsumoto, R. *et al.* Electronic Structures and Chemical Bonding of Fluorinated Fullerenes Studied by NEXAFS, UPS, and Vacuum-UV Absorption Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry A* **102**, 552–560 (1998).
82. Peimo, H., Xuejia, Z., Xinbin, Z. & Wenzhou, L. Electrical conductivity studies of a pure single C₆₀ crystal. *Journal of Physics: Condensed Matter* **5**, 7013–7016 (1993).
83. Wen, C., Li, J., Kitazawa, K., Aida, T., Honma, I., Komiyama, H. & Yamada, K. Electrical conductivity of a pure C₆₀ single crystal. *Applied Physics Letters* **61**, 2162–2163 (1992).
84. Peumans, V., Bulovic, S. R., Forrest, S. R., Peumans, P. & Bulovic, V. Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes. *Applied Physics Letters* **76**, 2650 (2000).
85. O'Brien, D. F., Baldo, M. A., Thompson, M. E. & Forrest, S. R. Improved energy transfer in electrophosphorescent devices. *Applied Physics Letters* **74**, 442–444 (1999).
86. Kirchmeyer, S. & Reuter, K. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Journal of Materials Chemistry* **15**, 2077 (2005).
87. Clevios. *Clevios PH 1000 Datenblatt* (2013). <http://www.heraeus-clevios.com/media/webmedia_local/media/datenblaetter/81076210_Clevios_PH_1000_20101222.pdf> (besucht am 08. 11. 2013).
88. Clevios. *Clevios VP AI 4083 Datenblatt* (2013). <http://www.heraeus-clevios.com/media/webmedia_local/media/datenblaetter/81075812_CLEVIOS_P_VP_AI_4083_20101222.pdf> (besucht am 08. 11. 2013).
89. Clarke, T. M. & Durrant, J. R. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. *Chemical Reviews* **110**, 6736–6767 (2010).
90. Gregg, B. A. & Hanna, M. C. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation. *Journal of Applied Physics* **93**, 3605 (2003).
91. Nelson, J. *The Physics of Solar Cells* 1. Aufl. (Imperial College Press, London, 2003).
92. Bernède, J. C. Organic Photovoltaic Cells: History, Principle and Techniques. *Journal of the Chilean Chemical Society* **3**, 1549–1564 (2008).
93. Würfel, P. Photovoltaic Principles and Organic Solar Cells. *CHIMIA International Journal for Chemistry* **61**, 770–774 (2007).

-
94. Würfel, P. *Physics of Solar Cells* 188 S. (Wiley-VCH, 2005).
 95. Opitz, A., Wagner, J., Brütting, W., Hinderhofer, A. & Schreiber, F. Molecular semiconductor blends: Microstructure, charge carrier transport, and application in photovoltaic cells. *Physica Status Solidi (a)*, 1–12 (2009).
 96. Xue, J., Uchida, S., Rand, B. P. & Forrest, S. R. 4.2 percent efficient organic photovoltaic cells with low series resistances. *Applied Physics Letters* **84**, 3013 (2004).
 97. Opitz, A. *Charge carrier generation and transport at interfaces in organic semiconductor devices* (2009).
 98. Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J. & Wudl, F. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science* **258**, 1474–1476 (1992).
 99. Deibel, C., Mack, D., Gorenflot, J., Schöll, A., Krause, S., Reinert, F., Rauh, D. & Dyakonov, V. Energetics of excited states in the conjugated polymer poly(3-hexylthiophene). *Physical Review B* **81**, 085202 (2010).
 100. Peumans, P. & Forrest, S. R. Separation of geminate charge-pairs at donor–acceptor interfaces in disordered solids. *Chemical Physics Letters* **398**, 27–31 (2004).
 101. Petersen, A., Ojala, A., Kirchartz, T., Wagner, T. A., Würthner, F. & Rau, U. Field-dependent exciton dissociation in organic heterojunction solar cells. *Physical Review B* **85** (2012).
 102. Liu, A., Zhao, S., Rim, S.-B., Wu, J., Könemann, M., Erk, P. & Peumans, P. Control of Electric Field Strength and Orientation at the Donor–Acceptor Interface in Organic Solar Cells. *Advanced Materials* **20**, 1065–1070 (2008).
 103. Klaus, D., Knecht, R., Dragässer, A., Keil, C. & Schlettwein, D. (Photo-)conduction measurements during the growth of evaporated bulk heterojunctions of a subphthalocyanine donor and a perfluorinated phthalocyanine acceptor. *Physica Status Solidi (a)* **206**, 2723 (2009).
 104. Tress, W., Leo, K. & Riede, M. Effect of concentration gradients in ZnPc:C60 bulk heterojunction organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 2981–2986 (2011).
 105. Howard, I. a. & Laquai, F. Optical Probes of Charge Generation and Recombination in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Macromolecular Chemistry and Physics* **211**, 2063–2070 (2010).
 106. Kuik, M., Koster, L. J. A., Wetzelaer, G. A. H. & Blom, P. W. M. Trap-Assisted Recombination in Disordered Organic Semiconductors. *Physical Review Letters* **107**, 256805 (2011).
 107. Onsager, L. Initial Recombination of Ions. *Physical Review* **54**, 554–557 (1938).
 108. Braun, C. L. Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production. *Journal of Physical Chemistry* **80**, 4157–4161 (1984).

109. Langevin, P. Recombinaison et mobilités des ions dans les gaz. *Annales de chimie et de physique* **28**, 433 (1903).
110. Blom, P. W. M., De Jong, M. J. M. & Breedijk, S. Temperature dependent electron-hole recombination in polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters* **71**, 930–932 (1997).
111. Groves, C. & Greenham, N. C. Bimolecular recombination in polymer electronic devices. *Physical Review B* **78**, 155205 (2008).
112. Van der Holst, J. J. M., van Oost, F. W. A., Coehoorn, R. & Bobbert, P. A. Electron-hole recombination in disordered organic semiconductors: Validity of the Langevin formula. *Physical Review B* **80**, 235202 (2009).
113. Mensfoort, S. L. M. v., Billen, J., Carvelli, M., Vulto, S. I. E., Janssen, R. a. J. & Coehoorn, R. Predictive modeling of the current density and radiative recombination in blue polymer-based light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics* **109**, 064502 (2011).
114. Koster, L. J. A., Mihailetschi, V. D. & Blom, P. W. M. Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters* **88**, 052104 (2006).
115. Tress, W., Pfuetzner, S., Leo, K. & Riede, M. K. Open circuit voltage and IV curve shape of ZnPc:C60 solar cells with varied mixing ratio and hole transport layer. *Journal of Photonics for Energy* **1**, 011114 (2011).
116. Schäfer, S. *et al.* Influence of the indium tin oxide/organic interface on open-circuit voltage, recombination, and cell degradation in organic small-molecule solar cells. *Physical Review B* **83**, 1–13 (2011).
117. Hall, R. Electron-Hole Recombination in Germanium. *Physical Review* **87**, 387–387 (1952).
118. Shockley, W. & Read, W. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Physical Review* **87**, 835–842 (1952).
119. Wetzelaer, G., Kuik, M., Nicolai, H. & Blom, P. Trap-assisted and Langevin-type recombination in organic light-emitting diodes. *Physical Review B* **83**, 1–5 (2011).
120. Wetzelaer, G. A. H., Koster, L. J. A. & Blom, P. W. M. Validity of the Einstein Relation in Disordered Organic Semiconductors. *Physical Review Letters* **107** (2011).
121. Sah, R., Noyce, R. N. & Shockley, W. Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junction Characteristics. *Proceedings of the IRE* **45**, 1228–1243 (1957).
122. Shuttle, C. G., O'Regan, B., Ballantyne, a. M., Nelson, J., Bradley, D. D. C., de Mello, J. & Durrant, J. R. Experimental determination of the rate law for charge carrier decay in a polythiophene: Fullerene solar cell. *Applied Physics Letters* **92**, 093311 (2008).

-
123. Shuttle, C. G., Maurano, A., Hamilton, R., O'Regan, B., de Mello, J. C. & Durrant, J. R. Charge extraction analysis of charge carrier densities in a polythiophene/fullerene solar cell: Analysis of the origin of the device dark current. *Applied Physics Letters* **93**, 183501 (2008).
 124. Deibel, C., Wagenpfahl, A. & Dyakonov, V. Origin of Reduced Polaron Recombination in Organic Semiconductor Devices. *Physical Review B* **80**, 7 (2009).
 125. Baumann, A., Savenije, T. J., Murthy, D. H. K., Heeney, M., Dyakonov, V. & Deibel, C. Influence of Phase Segregation on Recombination Dynamics in Organic Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **21**, 1687–1692 (2011).
 126. Foertig, a., Baumann, a., Rauh, D., Dyakonov, V. & Deibel, C. Charge carrier concentration and temperature dependent recombination in polymer-fullerene solar cells. *Applied Physics Letters* **95**, 052104 (2009).
 127. Peumans, P. & Forrest, S. R. Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine / C60 photovoltaic cells. *Applied Physics Letters* **79**, 126 (2001).
 128. Sullivan, P., Heutz, S., Schultes, S. M. & Jones, T. S. Influence of codeposition on the performance of CuPc–C60 heterojunction photovoltaic devices. *Applied Physics Letters* **84**, 1210 (2004).
 129. Heutz, S., Sullivan, P., Sanderson, B., Schultes, S. & Jones, T. Influence of molecular architecture and intermixing on the photovoltaic, morphological and spectroscopic properties of CuPc–C60 heterojunctions. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **83**, 229–245 (2004).
 130. Li, N., Lassiter, B. E., Lunt, R. R., Wei, G. & Forrest, S. R. Open circuit voltage enhancement due to reduced dark current in small molecule photovoltaic cells. *Applied Physics Letters* **94**, 023307 (2009).
 131. Köhler, M. *Ätzverfahren für die Mikrotechnik* 414 S. (Wiley VCH, 1998).
 132. Reyes-Reyes, M., Kim, K., Dewald, J., López-Sandoval, R., Avadhanula, A., Curran, S. & Carroll, D. L. Meso-structure formation for enhanced organic photovoltaic cells. *Organic letters* **7**, 5749–52 (2005).
 133. Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Physik* **155**, 206–222 (1959).
 134. Mattox, D. M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing* 949 S. (Noyes Publications, 1998).
 135. Kippelen, B. & Brédas, J.-L. Organic photovoltaics. *Energy and Environmental Science* **2**, 251 (2009).
 136. Schlichthörl, G., Huang, S. Y., Sprague, J. & Frank, A. J. Band Edge Movement and Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells : A Study by Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 8141–8155 (1997).

137. Schlichthörl, G., Park, N. G. & Frank, A. J. Evaluation of the Charge-Collection Efficiency of Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry B* **103**, 782–791 (1999).
138. Guillén, E., Peter, L. M. & Anta, J. a. Electron Transport and Recombination in ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 22622–22632 (2011).
139. Halme, J. Linking optical and electrical small amplitude perturbation techniques for dynamic performance characterization of dye solar cells. *Physical chemistry chemical physics* **13**, 12435–46 (2011).
140. Peter, L. M. & Wijayantha, K. G. U. Electron transport and back reaction in dye sensitised nanocrystalline photovoltaic cells. *Electrochimica Acta* **45**, 4543–4551 (2000).
141. Giebink, N., Lassiter, B., Wiederrecht, G., Wasielewski, M. & Forrest, S. R. Ideal diode equation for organic heterojunctions. II. The role of polaron pair recombination. *Physical Review B* **82**, 1–8 (2010).
142. Maurano, A. *et al.* Recombination Dynamics as a Key Determinant of Open Circuit Voltage in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells: A Comparison of Four Different Donor Polymers. *Advanced Materials* **22**, 4987–4992 (2010).
143. Zerza, G., Brabec, C., Cerullo, G., De Silvestri, S. & Sariciftci, N. Ultrafast charge transfer in conjugated polymer-fullerene composites. *Synthetic Metals* **119**, 637–638 (2001).
144. Garcia-Belmonte, G., Munar, A., Barea, E., Bisquert, J., Ugarte, I. & Pacios, R. Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy. *Organic Electronics* **9**, 847–851 (2008).
145. Barsoukov, E. & Macdonald, J. R. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications* Second Edition (Wiley-Interscience, New Jersey, 2005).
146. Garcia-Belmonte, G., Boix, P. P., Bisquert, J., Sessolo, M. & Bolink, H. J. Simultaneous determination of carrier lifetime and electron density-of-states in P3HT:PCBM organic solar cells under illumination by impedance spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**, 366–375 (2010).
147. Eaton, P. & West, P. *Atomic Force Microscopy* 258 S. (OUP Oxford, 2010).
148. Egerton, R. F. *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM* 210 S. (Springer, 2006).
149. National Instruments. *Systemdesignsoftware NI LabVIEW* (2013). <<http://www.ni.com/labview/d/>> (besucht am 29.10.2013).
150. Georgi, W. *Einführung in LabVIEW: mit 146 Aufgaben* 514 S. (Hanser Verlag, 2009).
151. Beu, M. *Untersuchung thermischer Einflüsse an photovoltaisch aktiven organischen Mischschichten* Diplomarbeit (Institut für Angewandte Physik, Gießen, 2010).

-
152. Mallet, C. *AutoHotkey* (2013). <<http://www.autohotkey.com/>> (besucht am 29. 10. 2013).
 153. OriginLab Corporation. *OriginLab Origin* (2013). <<http://www.originlab.de/>> (besucht am 29. 10. 2013).
 154. Vollmann, B. *Strukturierung von Indiumzinnoxid* Studienprojekt (Institut für Angewandte Physik, Gießen, 2010).
 155. Dragässer, A. *Aufbau einer Messanordnung zur Präparation und in-situ Charakterisierung organischer Photovoltaik-Zellen* Diplomarbeit (Institut für Angewandte Physik, Gießen, 2009).
 156. Gwyddion. *Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software* (2013). <<http://gwyddion.net/>> (besucht am 29. 10. 2013).
 157. Schünemann, C., Elschner, C., Levin, A., Levichkova, M., Leo, K. & Riede, M. K. Zinc phthalocyanine — Influence of substrate temperature, film thickness, and kind of substrate on the morphology. *Thin Solid Films* **519**, 3939–3945 (2011).
 158. Peisert, H., Knupfer, M., Zhang, F., Petr, A., Dunsch, L. & Fink, J. Charge transfer and doping at organic/organic interfaces. *Applied Physics Letters* **83**, 3930 (2003).
 159. Keil, C. *Einfluss von Struktur, Morphologie und Kontakteinstellung auf die halbleitenden Eigenschaften von perfluorierten Phthalocyaninatokupfer in organischen Feldeffekttransistoren* Dissertation (Gießen, 2012). 192 S.
 160. Tress, W., Leo, K. & Riede, M. K. Influence of Hole-Transport Layers and Donor Materials on Open-Circuit Voltage and Shape of I-V Curves of Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **21**, 2140–2149 (2011).
 161. Tress, W., Petrich, A., Hummert, M., Hein, M., Leo, K. & Riede, M. K. Imbalanced mobilities causing S-shaped IV curves in planar heterojunction organic solar cells. *Applied Physics Letters* **98**, 063301 (2011).
 162. Pfuetzner, S., Mickel, C., Jankowski, J., Hein, M., Meiss, J., Schuenemann, C., Elschner, C., Levin, A. a., Rellinghaus, B. & Leo, K. The influence of substrate heating on morphology and layer growth in C60:ZnPc bulk heterojunction solar cells. *Organic Electronics* **12**, 435–441 (2011).
 163. Rusu, M., Strotmann, J., Vogel, M., Lux-Steiner, M. C. & Fostiropoulos, K. Effects of oxygen and illumination on the photovoltaic properties of organic solar cells based on phtalocyanine:fullerene bulk heterojunction. *Applied Physics Letters* **90**, 153511 (2007).
 164. Hermenau, M., Riede, M. K., Leo, K., Gevorgyan, S. a., Krebs, F. C. & Norrman, K. Water and oxygen induced degradation of small molecule organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 1268–1277 (2011).
 165. Jørgensen, M., Norrman, K. & Krebs, F. C. Stability/degradation of polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92**, 686–714 (2008).
 166. Vogel, M., Strotmann, J., Johnev, B., Lux-Steiner, M. C. & Fostiropoulos, K. Influence of nanoscale morphology in small molecule organic solar cells. *Thin Solid Films* **511–512**, 367–370 (2006).

167. Vogel, M., Doka, S., Breyer, C., Lux-Steiner, M. C. & Fostiropoulos, K. On the function of a bathocuproine buffer layer in organic photovoltaic cells. *Applied Physics Letters* **89**, 163501 (2006).
168. Dongaonkar, S. *et al.* Universality of non-Ohmic shunt leakage in thin-film solar cells. *Journal of Applied Physics* **108**, 124509 (2010).
169. Wetzelaer, G. a. H., Kuik, M., Lenes, M. & Blom, P. W. M. Origin of the dark-current ideality factor in polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters* **99**, 153506 (2011).
170. Tress, W., Leo, K. & Riede, M. K. Optimum mobility, contact properties, and open-circuit voltage of organic solar cells: A drift-diffusion simulation study. *Physical Review B* **85**, 155201 (2012).
171. Pfuetzner, S., Meiss, J., Petrich, A., Riede, M. K. & Leo, K. Thick C₆₀:ZnPc bulk heterojunction solar cells with improved performance by film deposition on heated substrates. *Applied Physics Letters* **94**, 253303 (2009).
172. Schünemann, C., Wynands, D., Wilde, L., Hein, M., Pfütznern, S., Elschner, C., Eichhorn, K.-J., Leo, K. & Riede, M. Phase separation analysis of bulk heterojunctions in small-molecule organic solar cells using zinc-phthalocyanine and C60. *Physical Review B* **85**, 1–10 (2012).
173. Burtone, L., Fischer, J., Leo, K. & Riede, M. Trap states in ZnPc:C60 small-molecule organic solar cells. *Physical Review B* **87**, 045432 (2013).
174. Brütting, W., Bronner, M., Götzenbruggner, M. & Opitz, A. Ambipolar Blends of Cu-Phthalocyanine and Fullerene: Charge Carrier Mobility, Electronic Structure and their Implications for Solar Cell Applications. *Macromolecular Symposia* **268**, 38–42 (2008).
175. Yu, J., Huang, J., Lin, H. & Jiang, Y. Exciton diffusion length analysis of mixed donor materials in organic solar cells by doping with phosphorescent iridium complex. *Journal of Applied Physics* **108**, 113111 (2010).
176. Davids, P. S., Campbell, I. H. & Smith, D. L. Device model for single carrier organic diodes. *Journal of Applied Physics* **82**, 6319 (1997).
177. Malliaras, G. G. & Scott, J. C. Numerical simulations of the electrical characteristics and the efficiencies of single-layer organic light emitting diodes. *Journal of Applied Physics* **85**, 7426 (1999).
178. Mao, H. Y., Wang, R., Huang, H., Wang, Y. Z., Gao, X. Y., Bao, S. N., Wee, A. T. S. & Chen, W. Tuning of C60 energy levels using orientation-controlled phthalocyanine films. *Journal of Applied Physics* **108**, 053706 (2010).
179. Wilke, A., Mizokuro, T., Blum, R.-P., Rabe, J. P. & Koch, N. Electronic Properties of Cu-Phthalocyanine/Fullerene Planar and Bulk Heterojunctions on PEDOT:PSS. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **16**, 1732–1737 (2010).

-
180. Ratcliff, E. L., Zacher, B. & Armstrong, N. R. Selective Interlayers and Contacts in Organic Photovoltaic Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2**, 1337–1350 (2011).
181. Potscavage, W. J., Yoo, S. & Kippelen, B. Origin of the open-circuit voltage in multilayer heterojunction organic solar cells. *Applied Physics Letters* **93**, 193308 (2008).
182. Garcia-Belmonte, G., Montero, J. M., Ayyad-Limonge, Y., Barea, E. M., Bisquert, J. & Bolink, H. J. Perimeter leakage current in polymer light emitting diodes. *Current Applied Physics* **9**, 414–416 (2009).
183. Mayer, T., Hein, C., Mankel, E., Jaegermann, W., Müller, M. M. & Kleebe, H.-J. Fermi level positioning in organic semiconductor phase mixed composites: The internal interface charge transfer doping model. *Organic Electronics* **13**, 1356–1364 (2012).
184. Sharp, J. H. & Abkowitz, M. Dimeric structure of a copper phthalocyanine polymorph. *The Journal of Physical Chemistry* **77**, 477–481 (1973).
185. Mali, S. S., Dalavi, D. S., Bhosale, P. N., Betty, C. A., Chauhan, A. K. & Patil, P. S. Electro-optical properties of copper phthalocyanines (CuPc) vacuum deposited thin films. *RSC Advances* **2**, 2100–2104 (2012).
186. Tress, W., Merten, A., Furno, M., Hein, M., Leo, K. & Riede, M. Correlation of Absorption Profile and Fill Factor in Organic Solar Cells: The Role of Mobility Imbalance. *Advanced Energy Materials*, 1–8 (2013).
187. Tress, W., Leo, K. & Riede, M. Dominating recombination mechanisms in organic solar cells based on ZnPc and C60. *Applied Physics Letters* **102**, 163901 (2013).
188. Tress, W., Corvers, S., Leo, K. & Riede, M. Investigation of Driving Forces for Charge Extraction in Organic Solar Cells: Transient Photocurrent Measurements on Solar Cells Showing S-Shaped Current–Voltage Characteristics. *Advanced Energy Materials*, 873–880 (2013).
189. Huang, J., Yu, J., Lin, H. & Jiang, Y. Detailed analysis of bathocuproine layer for organic solar cells based on copper phthalocyanine and C60. *Journal of Applied Physics* **105**, 073105 (2009).
190. Foertig, A., Wagenpfahl, A., Gerbich, T., Cheyngs, D., Dyakonov, V. & Deibel, C. Nongeminate Recombination in Planar and Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 1483–1489 (2012).
191. Chen, L., Tang, Y., Fan, X., Zhang, C., Chu, Z., Wang, D. & Zou, D. Improvement of the efficiency of CuPc/C60-based photovoltaic cells using a multisteped structure. *Organic Electronics* **10**, 724–728 (2009).
192. Maqsood, I., Cundy, L. D., Biesecker, M., Kimn, J.-H., Johnson, D., Williams, R. & Bommisetty, V. Monte Carlo Simulation of Förster Resonance Energy Transfer in 3D Nanoscale Organic Bulk Heterojunction Morphologies. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 21086–21095 (2013).

193. Marsh, R. A., Groves, C. & Greenham, N. C. A microscopic model for the behavior of nanostructured organic photovoltaic devices. *Journal of Applied Physics* **101**, 083509 (2007).
194. Watkins, P. K., Walker, A. B. & Verschoor, G. L. B. Dynamical Monte Carlo Modelling of Organic Solar Cells: The Dependence of Internal Quantum Efficiency on Morphology. *Nano Letters* **5**, 1814–1818 (2005).
195. Yang, F., Sun, K. & Forrest, S. R. Efficient Solar Cells Using All-Organic Nanocrystalline Networks. *Advanced Materials* **19**, 4166–4171 (2007).
196. Miller, N. C. *et al.* Use of X-Ray Diffraction, Molecular Simulations, and Spectroscopy to Determine the Molecular Packing in a Polymer-Fullerene Bimolecular Crystal. *Advanced Materials* **24**, 6071–6079 (2012).
197. Yan, H., Collins, B. A., Gann, E., Wang, C., Ade, H. & McNeill, C. R. Correlating the Efficiency and Nanomorphology of Polymer Blend Solar Cells Utilizing Resonant Soft X-ray Scattering. *ACS Nano* **6**, 677–688 (2012).
198. Collins, B. A. *et al.* Polarized X-ray scattering reveals non-crystalline orientational ordering in organic films. *Nature Materials* **11**, 536–543 (2012).
199. Rivnay, J., Mannsfeld, S. C. B., Miller, C. E., Salleo, A. & Toney, M. F. Quantitative Determination of Organic Semiconductor Microstructure from the Molecular to Device Scale. *Chemical Reviews* **112**, 5488–5519 (2012).
200. Collins, B. A., Li, Z., Tumbleston, J. R., Gann, E., McNeill, C. R. & Ade, H. Absolute Measurement of Domain Composition and Nanoscale Size Distribution Explains Performance in PTB7:PC71BM Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **3**, 65–74 (2013).
201. *TightVNC: VNC-Compatible Free Remote Control / Remote Desktop Software* (2013). <<http://www.tightvnc.com/>> (besucht am 22.08.2013).

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

ANDRÉ DRAGÄSSER
27. Februar 2014