Institut für Angewandte Photophysik
Fachrichtung Physik
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
Technische Universität Dresden

Strategien zur Optimierung organischer Solarzellen:

Dotierte Transportschichten und neuartige Oligothiophene mit reduzierter Bandlücke

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium

vorgelegt von
Christian Uhrich
geboren in Hannover

Dresden 2008

Eingereicht am 28. September 2007

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Leo

2. Gutachter: Prof. Dr. V. Dyakonov

3. Gutachter: Dr. A. Gombert

Verteidigt am 11. März 2008

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Physikalische Grundlagen organischer Festkörper 5

2.1 Organische Festkörper 5

2.2 Moleküle mit konjugiertem π-Elektronensystem 6

2.3 Optische Anregungszustände in organischen Molekülen 8

2.4 Vom Molekül zum organischen Festkörper 11

2.5 Exzitonen 12

2.6 Ladungsträger in organischen Festkörpern 14

2.6.1 Dotierung von organischen Halbleitern 16

3 Physik der Solarzelle 19

3.1 Photovoltaik basierend auf anorganischen Halbleitern 19

3.1.1 Gärtner-Modell 24

3.1.2 Quasi-Fermi-Niveaus 25

3.1.3 Ideale Solarzellenstruktur 27

3.2 Organische Photovoltaik 29

3.2.1 Bulk-Heteroübergänge 31

3.2.2 Rekombinationsmechanismen in organischen Solarzellen 32

3.2.3 Transportschichten in organischen Solarzellen 35

3.2.4 Organische Solarzellen aus kleinen Molekülen: ein Überblick 37

3.2.5 Effizienz limitierende Faktoren des Materialsystems C_{60}/ZnPc 38
3.2.6 Tandemzellen mit einer Absorption von 400 nm bis 800 nm 41
3.3 Zusammenfassung 43

4 Materialien und Experimente 45
4.1 Farbstoffe und Dotanden 45
4.2 Experimente 51
4.2.1 Vakuumsystem und Probenpräparation 51
4.2.2 Solarzellenmessplatz 52
4.2.3 Photoaktionsmessplatz 53
4.2.4 UPS-XPS-Aufbau 53

5 Das Materialsystem C_{60} / 4P-TPD 59
5.1 Materialien: C_{60} und 4P-TPD 60
5.1.1 Optische Eigenschaften von C_{60} und 4P-TPD 60
5.2 Solarzellen mit dem Donator-Akzeptor-Übergang C_{60} / 4P-TPD 62
5.2.1 Der Einfluss der Schichtstruktur auf die Funktionsweise der organischen Solarzelle 64
5.2.2 Intensitätsabhängige Entwicklung des Photostroms und der Leerlaufspannung 75
5.2.3 Der Einfluss der Löchertransportschicht in planaren und Bulk-Heterouübergängen 83
5.3 Optische Transistoren 90
5.3.1 *IV*-Kennlinien optischer Transistoren 92
5.3.2 Alterung und dynamisches Verhalten von optischen Transistoren 93
5.4 Zusammenfassung 95

6 Oligothiophene mit Dicyanovinyl-Endgruppen 97
6.1 Einführung: Oligothiophene 97
6.2 Reduzierung der Energielücke von Oligothiophenen mit Dicyanovinyl-Endgruppen 101

6.3 DCV3T 103
6.3.1 Optische Eigenschaften von DCV3T 104
6.3.2 Organik/Organik-Übergang ZnPc/DCV3T 108
6.3.3 Variation des Donator-Materials in planaren Heteroübergängen mit DCV3T als Akzeptor-Material 121
6.3.4 Akzeptor-Akzeptor Mischschichten (DCV3T:C_{60}) 126
6.3.5 Kombination von „Ping-Pong“ Schichten mit Bulk-Heteroübergängen . . 132
6.3.6 Tandem-Solarzellen mit Heteroübergängen aus C_{60}/4P-TPD und DCV3T/ZnPc 137
6.4 DCV4T 145
6.4.1 Optische Eigenschaften von DCV4T 145
6.4.2 Solarzellen mit DCV4T 147
6.5 Zusammenfassung 155

7 Zusammenfassung und Ausblick 157
7.1 Ergebnisse 158
7.2 Ausblick 161

Literaturverzeichnis 163

1 Einleitung

Das Umweltprogramm der Vereinten Nationen (United Nations Environment Programme, UNEP) kommt in ihrem Bericht über die Klimaänderung aus dem Jahr 2007 zu dem Schluss, dass mit einer sehr hohen Sicherheit der Mensch für eine globale Erwärmung verantwortlich ist [1]. Die Hauptursache für die Erwärmung sind die erhöhten Konzentrationen von Kohlendioxid, Methan und Stickoxiden in der Atmosphäre. Um den steigenden Kohlendioxidausstoß einzudämmen, ist es notwendig, Alternativen zu fossilen Energieträgern zu erforschen und weiterzuentwickeln. Eine Möglichkeit die Strahlungsenergie der Sonne für den Menschen nutzbar zu machen, ist die direkte Umwandlung in elektrische Energie durch Photovoltaik.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Erforschung und Weiterentwicklung einer relativ neuen Form der Photovoltaik: der organischen Solarzelle. Die photoaktiven Schichten dieser Bauelemente bestehen aus kleinen Molekülen oder Polymeren. Auf Grund der hohen Extinktionskoeffizienten ($> 5 \cdot 10^5$ 1/cm), die in organischen Schichten erreicht werden können, werden für die Produktion von organischen Solarzellen nur geringe Mengen der organischen Materialien benötigt. Des Weiteren ist die Prozessierungstemperatur von Solarzellen aus kleinen Molekülen vergleichsweise niedrig, was zu einer zusätzlichen Kosteneinsparung im Herstellungsprozess führt. Die geringen Prozessierungstemperaturen ermöglichen zudem die Präparation von organischen Solarzellen auf flexiblen Substraten, wie z. B. Plastikfolie. Die organische Photovoltaik hat das Potential für eine kostengünstige Herstellung und erweitert die Gestaltungsmöglichkeiten von photovoltaischen Elementen.

Die Effizienzen organischer Photovoltaik liegen zurzeit bei etwa 5 % [2, 3]. Die organische Photovoltaik besitzt aber theoretisch die gleiche physikalische Effizienz-Grenze wie Solarzellen aus

anorganischen Halbleitermaterialien[1]. In dieser Arbeit werden zwei Lösungsansätze vorgestellt, um die Effizienzen von Solarzellen aus kleinen Molekülen zu steigern:

- Durch eine Optimierung des Versatzes der Energieniveaus der organischen Materialien kann die Leerlaufspannung von Solarzellen maximiert werden.
- Des Weiteren kann der zur Ladungsträgererzeugung von Solarzellen aus kleinen Molekülen genutzte Spektralbereich des Sonnenspektrums durch neue Materialien erweitert werden, um die Anzahl photogenerierter Ladungsträger in den Bauelementen zu steigern.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Kapitel 2 gibt eine Einführung in die physikalischen Grundlagen organischer Festkörper. Kapitel 3 führt in die Physik der Solarzelle ein. Insbesondere werden hier die Physik der organischen Photovoltaik und die Verwendung von dotierten organischen Schichten in Solarzellen aus kleinen Molekülen beschrieben. In Kapitel 4 werden die organischen Materialien und die verwendeten experimentellen Messmethoden erläutert. Kapitel 5 stellt die Ergebnisse der Untersuchung des Materialsystems C_{60} / 4P-TPD vor. Dieses Materialsystem besitzt im Vergleich zu der häufig verwendeten Kombination von C_{60} und ZnPc eine energetisch günstigere Anordnung der Energieniveaus, was zu einer Steigerung der Leerlaufspannung führt. Auf Grund der günstigen Materialeigenschaften wird die Kombination von C_{60} und 4P-TPD als Testsystem verwendet, um die Leerlaufspannung und Rekombinationsprozesse photogenerierter Ladungsträger in Abhängigkeit von der Solarzellenarchitektur zu untersuchen. Der spannungsabhängige Transport photogenerierter Ladungsträger kann durch die Wahl geeigneter dotierter Löchertransportmaterialien optimiert werden, was zur Maximierung des Füllfaktors führt.
In Kapitel 6 werden neue Thiophenderivate vorgestellt, deren Energielücke durch die Kombination von donator- und akzeptorartigen Gruppen deutlich verringert wurde. Die Absorption dieser Materialien liegt im spektralen Bereich, der durch die Materialien C_{60} und ZnPc nicht genutzt wird. Dies führt zu einer potentiellen Erweiterung des genutzten Spektralbereichs organischer Solarzellen aus kleinen Molekülen. In diesem Kapitel wird ein neues Konzept zur Erhöhung der Ex-

[1] Im Gegensatz zu Solarzellen aus anorganischem Halbleiermaterial muss in organischer Solarzellen zusätzlich Energie aufgewendet werden, um die vergleichsweise hohe Bindungsenergie von photogenerierten Elektronen-Loch-Paaren zu überwinden. Dies kann zu einer Verminderung der physikalischen Effizienz-Grenze organischer Solarzellen führen.

zitonendiffusionslänge in Mischschichten vorgestellt. In diesen Mischschichten werden Singulett-Exzitonen auf einer Komponente der Mischschicht generiert und auf die andere Komponente übertragen, wo die Anregung in Triplett-Exzitonen umgewandelt wird. Die Triplett-Exzitonen werden schließlich auf die erste Komponente zurück übertragen. Die langlebigen Triplett-Exzitonen können in der Mischschicht zu einer Grenzfläche diffundieren, wo sie in Paare freier Ladungsträger umgewandelt werden. Die Untersuchung von Oligothiophenderivaten mit unterschiedlicher Thiophen-Kettenlänge ermöglicht eine Abschätzung des minimalen Energiegewinns, der zur Trennung von Exzitonen in freie Ladungsträger an Heteroübergängen benötigt wird.



Abb. 1.1: Organische Solarzelle mit einer Fläche von etwa 4 cm^2 auf einem flexiblen Substrat.

2 Physikalische Grundlagen organischer Festkörper

Dieses Kapitel dient als kurze Einführung in die Physik organischer Festkörper. Nach einem Vergleich organischer und anorganischer Festkörper wird im zweiten Abschnitt das π-Elektronensystem organischer Halbleiter eingeführt. Es folgen eine Betrachtung der optischen Anregungszustände in organischen Molekülen und ein Vergleich des molekularen Festkörpers mit dem isolierten Molekül. Anschließend werden Exzitonen und deren Transport im organischen Festkörper beschrieben. Das Kapitel endet mit der Beschreibung von Ladungsträgern im molekularen Festkörper und der Dotierung organischer Halbleiter.

2.1 Organische Festkörper

Moleküle, die als wesentliches Strukturelement Kohlenstoffatome besitzen, sind im festen Zustand Bausteine von organischen Einkristallen, Polykristallen oder Gläsern. Organische Festkörper unterscheiden sich in ihren optischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften stark von konventionellen Festkörpern wie z.B. kovalente oder ionische Kristalle [4]. Hauptmerkmal organischer Festkörper ist die Bindung der Moleküle durch van der Waals-Kräfte. Van der Waals-Bindungen beruhen auf der elektrischen Wechselwirkung zwischen fluktuierenden Multipolmomenten der neutralen Moleküle mit vollbesetzten Molekülorbitalen, die weder eine Ionenbindung noch eine kovalente Bindung noch eine metallische Bindung bilden können.

Die van der Waals-Bindung ist im Vergleich zur kovalenten Bindung schwach und hat eine sehr

kurze Reichweite. Die Energien kovalenter Bindung liegen bei etwa 2-8 eV, wohingegen die Energien der van der Waals-Bindung 0,001-0,01 eV betragen.

Auf Grund der schwachen intermolekularen Wechselwirkung zeichnen sich organische Festkörper in der Regel durch einen niedrigen Schmelz- und Siedepunkt, eine kleine Dielektrizitätskonstante und eine geringe Ladungsträgerbeweglichkeit aus. Darüber hinaus führt die schwache intermolekulare Wechselwirkung zu einer großen Variationsmöglichkeit bei der Bildung von Kristallstrukturen, die stark von äußeren Einflüssen wie Druck, Temperatur oder auch elektromagnetische Strahlung beeinflusst werden können.

Die schwache Wechselwirkung zwischen den Molekülen führt dazu, dass in organischen Festkörpern die Eigenschaften der einzelnen Moleküle sehr viel stärker erhalten bleiben als das für Bausteine anderer Stoffklassen der Fall ist.

2.2 Moleküle mit konjugiertem π-Elektronensystem

Viele organische Materialien sind Isolatoren. Eine Voraussetzung für den halbleitenden Charakter von organischen Festkörpern ist ein ausgedehntes π-Elektronensystem der Moleküle, das durch den Überlapp von p_z-Orbitalen benachbarter Atome entsteht. In Ethen wird dieses durch eine sp_2-Hybridisierung der Elektronenorbitale der beiden Kohlenstoffatome hervorgerufen. In Abbildung 2.1 sind die Orbitale der Valenzelektronen der Kohlenstoffatome von (a) Ethen und (b) Benzen schematisch dargestellt. Die Orbitale sind sp_2-hybridisiert, das bedeutet, dass die Basisfunktionen der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Valenzelektronen nicht mehr mit den Orbitalen des Wasserstoffs identisch sind, sondern eine Kombination aus den s-, p_x- und p_y-Orbitalen sind. Als Folge ergeben sich drei in einer Ebene liegende sp_2-hybrid Orbitale mit einem jeweiligen Abstand von 120° zueinander. Senkrecht zu dieser Ebene befindet sich das p_z-Orbital. Die beiden Kohlenstoffatome des Ethens sind auf Grund des Überlapps zweier sp_2-Orbitale, die eine σ-Bindung bilden, stark gebunden. Der große Überlapp der bindenden σ-Orbitale führt zu einer starken Aufspaltung in ein bindendes σ-Orbital, das zweifach besetzt ist, und ein nicht bindendes σ^*-Orbital (Abbildung 2.1(a), unten). Des Weiteren besitzen die p_z-Orbitale der beiden Kohlenstoffatome einen schwachen Überlapp. Dies führt zu einer so genannten π-Bindung ober-

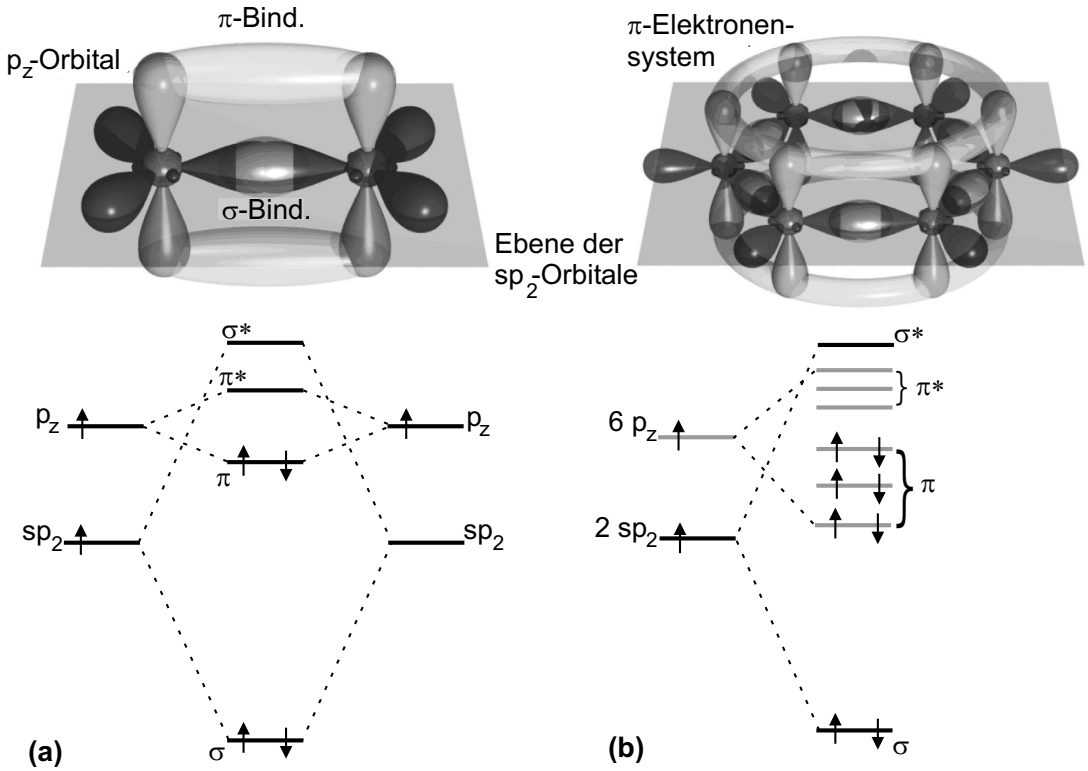


Abb. 2.1: Oben: Schematische Darstellung der Orbitale der Valenzelektronen sp_2-hybridisierter Kohlenstoffatome (a) Ethen und (b) Benzen. Unten: Aufspaltung der Energieniveaus in (a) Ethen und (b) Benzol gegenüber dem isolierten Kohlenstoffatom [nach, http://www.orgworld.de/, 2004].

und unterhalb der Ebene der sp_2-Orbitale. Auf Grund der geringeren Austauschwechselwirkung zwischen den p_z-Orbitalen, ist die Aufspaltung zwischen dem zweifach besetzten bindenden π-Orbital und unbesetzten antibindenden π^*-Orbital im Vergleich zu den σ-Orbitalen weniger groß. Aus diesem Grund bildet in typischen organischen Halbleitern das π-Orbital das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO, engl.: „highest occupied molecular orbital“) und das π^*-Orbital das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, engl.: „lowest unoccupied molecular orbital“). An den vier freien sp_2-Orbitalen befindet sich jeweils ein Wasserstoffatom. Diese sind in Abbildung 2.1 nicht dargestellt.

Ein wichtiger Baustein halbleitender Moleküle ist das Benzol, das durch die Kombination von sechs Kohlenstoffatomen mit einer sp_2-Hybridisierung zu einem Ring zusammengesetzt ist. In Abbildung 2.1 (b) sind die Orbitale der Valenzelektronen der Kohlenstoffatome schematisch dargestellt. Nicht dargestellt sind die sechs Wasserstoffatome an den frei verbliebenen sp_2-Orbitalen.

Erneut befinden sich oberhalb und unterhalb der Ebene der sp_2-Orbitale die p_z-Orbitale, die über gegenseitige Wechselwirkung das Molekül durch π-Bindungen stabilisieren. Die π-Orbitale sind über den gesamten Ring delokalisiert. Dies führt zu einer zusätzlichen Aufspaltung der π-Orbitale und somit zu Verringerung des Abstandes von HOMO und LUMO und zu einer Erhöhung der Anzahl von elektronischen Zuständen nahe dem Fermi-Niveau.

2.3 Optische Anregungszustände in organischen Molekülen

Absorbiert ein Molekül ein Lichtquant der Energie $h\nu$, befindet es sich in einem angeregten Zustand. Wenn keinerlei chemische Reaktionen stattfinden, kehrt das Molekül nach einer gewissen Zeit unter der Abgabe der aufgenommenen Energie in seinen Grundzustand zurück. In einem Molekül können neben Anregungen von Elektronen auch Schwingungen der Atomkerne mit einer Schwingungsquantenzahl ν, so genannte vibronische Zustände, angeregt werden.

Abbildung 2.2 zeigt die schematische Darstellung einiger Abklingprozesse aus verschiedenen angeregten Zuständen. Das Molekül wird durch Absorption von Licht aus dem Grundzustand S_0 in einen energetisch höher liegenden Singulett-Zustand (S_1, S_2,...) oder einem vibronischen Zustand dieser Singulett-Zustände mit der Ratenkonstante k angeregt. In Singulett-Anregungen sind die Elektronenspins paarweise abgesättigt, die Gesamtspinquantenzahl ist $S = 0$. Die Orientierung des Spins der Elektronen ist in den Kästen der Abbildung 2.2 angedeutet. Nach dem Kasha-Prinzip relaxiert jeder Anregungszustand sehr schnell strahlungslos in den niedrigsten Anregungszustand S_1 bzw. T_1 (Wellenlinie). Dieser Prozess wird als innere Umwandlung (engl.: „internal conversion“) bezeichnet.

Von diesem Zustand (S_1) kann das Molekül in den Grundzustand S_0 oder einen vibronischen Zustand von S_0 übergehen. Dies geschieht entweder unter Aussenden eines Photons (Fluoreszenz) mit der Ratenkonstanten k_r oder nicht strahlend mit einer Ratenkonstante k_{nr}.

In Abbildung 2.3 ist das Absorptions- und Emissionsspektrum von Perylen-3,4,9,10-Tetracarbonsäure-N,N'-Dimethyl-Diimid (MePTCDI) dargestellt [6]. Die Absorption im Bereich von 2,2 bis

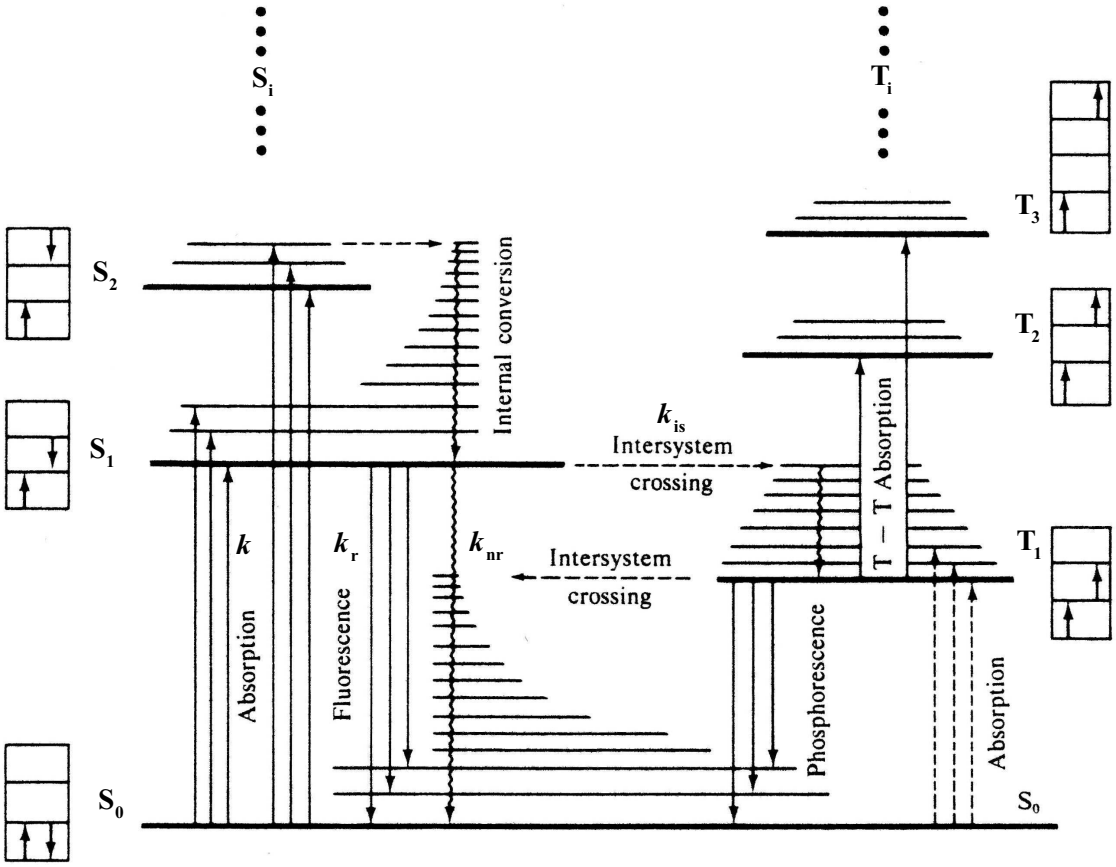


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Energieterme eines Moleküls (Jablonski-Schema) aus [5] dem Kasha-Prinzip folgend: Nach Anregung relaxiert das Molekül sehr schnell in den tiefsten elektronisch angeregten Zustand. Von dort rekombiniert die Anregung strahlend oder nicht strahlend. Eingetragen sind der Grundzustand S_0, Singulett-(S_1, S_2)- und Triplett-(T_1, T_2, T_3)-Anregungszustände und vibronische Zustände. Die Anordnung der Elektronenspins in den jeweiligen Anregungszuständen wird in den Kästen angegeben. Die Variable k_{nr} ist die Ratenkonstante der strahlungslosen Übergänge in den Grundzustand, k_r die Ratenkonstante der strahlenden Übergänge in den Grundzustand und k_{is} die Ratenkonstante der Interkombination.

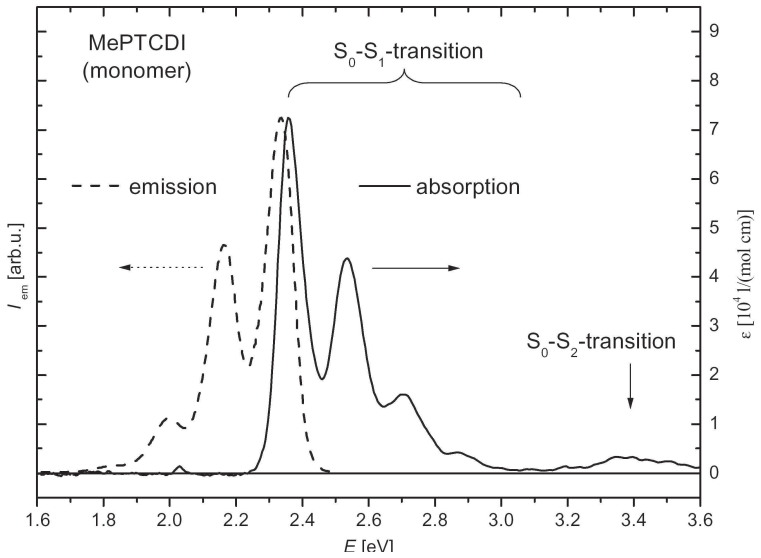


Abb. 2.3: Absorptions- und Emissionsspektrum von MePTCDI gelöst in Chloroform. Die Absorption im Bereich von 2,2 bis 3,0 eV ist auf Übergänge aus dem Grundzustand S_0 in den Singulett-Zustand S_1 zurückzuführen (S_0-S_1-transition). Es sind verschiedene vibronische Zustände erkennbar. Das Emissionsspektrum ist bezüglich der Absorption spiegelsymmetrisch. Aus [6].

3,0 eV ist auf Übergänge aus dem Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 zurückzuführen (S_0-S_1-transition). Das Absorptionsmaximum bei etwa 2,36 eV entspricht dem Übergang aus dem Grundzustand mit einer Schwingungsquantenzahl v"=0 in den ebenfalls schwingungslosen angeregten Zustand S_1 (v'=0). Die Absorptionsmaxima bei etwa 2,54 eV und 2,71 eV sind auf Übergänge aus dem Grundzustand in vibronische Zustände von S_1 zurückzuführen. Durch die Absorption von Photonen mit Energien um 3,4 eV werden Übergänge aus dem Grundzustand in den S_2-Zustand angeregt (S_0-S_2-transition). Das Emissionspektrum ist, bezüglich der Übergänge aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand, spiegelsymmetrisch zu niedrigeren Energien verschoben. Die als Emission sichtbar werdenden Übergänge finden von dem energetisch niedrigsten Anregungszustand (S_1) in den Grundzustand oder einen vibronischen Zustand von S_0 statt (Fluoreszenz, Abbildung 2.2). Der Grund für die Spiegelsymmetrie von Emissions- und Anregungsspektrum ist auf die Ähnlichkeit der vibronischen Zustände im Grundzustand und im angeregten Zustand zurückzuführen. Die Hauptmaxima der Absorption und Emission sind auf Grund der Reorganisation des Moleküls im angeregten Zustand leicht verschoben. Diese Verschiebung wird als Stokes-Shift bezeichnet.

Auf der rechten Seite in Abbildung 2.2 sind die Energien der Triplett-Zustände (T_1, T_2,...) eingezeichnet. In Triplett-Zuständen sind die Spins zweier Elektronen parallel, so dass sich die Gesamtspinquantenzahl $S = 1$ ergibt. Auf Grund der Erhaltung der Gesamtspinquantenzahl sind Übergänge zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen in Systemen mit geringer Spin-Bahn-Kopplung verboten. In Molekülen, die z. B. ein schweres Atom wie Brom enthalten, ist das Übergangsverbot durch eine starke Spin-Bahn-Kopplung teilweise aufgehoben. Hier können Anregungszustände aus S_1 in den Triplett-Zustand T_1 übergehen. Derartige Übergänge werden als Interkombination (engl.: „intersystem crossing“, ISC) bezeichnet. Die Lebensdauer dieser Triplett-Zustände übersteigen häufig die Lebensdauern der Singulett-Anregungen um mehrere Größenordnungen. Der strahlende Übergang aus T_1 in den Grundzustand wird als Phosphoreszenz bezeichnet.

2.4 Vom Molekül zum organischen Festkörper

In Abbildung 2.4 ist die Änderung der Anregungsenergien beim Übergang vom einzelnen Molekül zu einem Van der Waals gebundenen Festkörper mit abgesättigten π-Elektronensystem dargestellt. Das Ionisationspotential IP_F des Festkörpers ist gegenüber dem Ionisationspotential IP_M des Moleküls um die Polarisationsenergie P_h verringert. Auf Grund der geringen Wechselwirkung der Moleküle im Festkörper ist das Ladungsträgertransportniveau für Löcher E_h nur wenig verbreitert.

Die Energie des niedrigsten besetzten elektronischen Zustands HOMO(M^-) des molekularen Anions entspricht dem Ladungsträgertransportniveau für Elektronen E_e im organischen Festkörper. E_e ist gegenüber der Energie von HOMO(M^-) um die Polarisationsenergie P_e für Elektronen im Festkörper verringert. E_h und E_e werden häufig als HOMO- bzw. LUMO-Niveau des organischen Festkörpers bezeichnet.

Der erste angeregte Singulett-Zustand S_1 ist im Festkörper gegenüber dem Molekül auf Grund der intermolekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkung verbreitert. In reinen H-Aggregaten, in denen die Übergangsdipolmomente der Moleküle keinen Versatz zu den benachbarten Übergangsdipolmomenten besitzen, ist die Absorption blauverschoben, in so genannten J-Aggregaten führt der

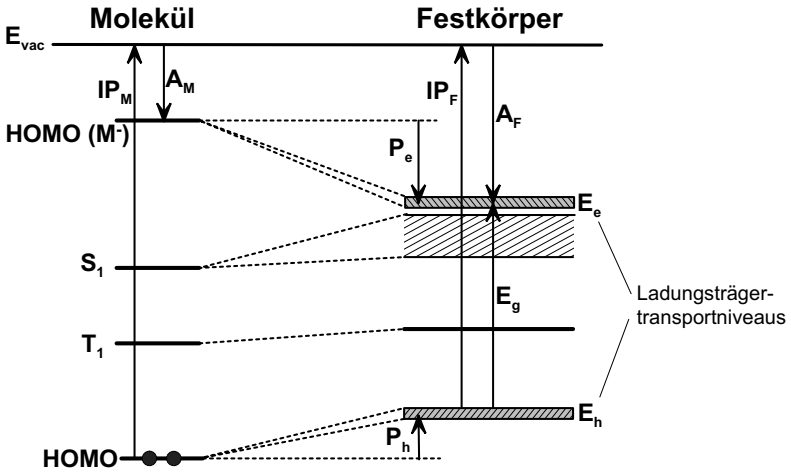


Abb. 2.4: Änderung der Energieterme eines einzelnen organischen Moleküls (links) mit abgesättigten π-Elektronensystem bei Bildung eines van der Waals gebundenen Festkörpers (rechts) nach [7]. IP_M bezeichnet das Ionisationspotential des Moleküls, A_M die Elektronenaffinität, IP_F das Ionisationspotential des Festkörpers und A_F die Elektronenaffinität. $HOMO(M^-)$ ist der niedrigste besetzte elektronische Zustand des molekularen Anions. E_{vac} ist die Vakuumenergie, E_g ist die Energielücke und $P_{e/h}$ sind die Polarisationsenergien für Elektronen bzw. Löcher beim Übergang vom Molekül zum Festkörper. Die Verbreiterung des ersten angeregten Singulett-Zustands (S_1) beim Übergang zum Festkörper wird durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung hervorgerufen. T_1 ist der energetisch niedrigste Triplett-Anregungszustand. Die Transportniveaus von Elektronen bzw. Löchern (E_e bzw. E_h) sind durch die Polarisationsenergien $P_{e/h}$ gegenüber den Niveau des einzelnen Moleküls energetisch stabilisiert und durch den Überlapp von π-Orbitalen leicht verbreitert.

Versatz der Übergangsdipolmomente zu einer Absenkung der Energie des angeregten Zustands und damit zu einer Rotverschiebung der Absorption. In Abbildung 2.5 ist die Aufspaltung der Energieniveaus des Dimers im Vergleich zum Monomer in Abhängigkeit von der Orientierung der Übergangsdipolmomente zueinander dargestellt. Die dipolverbotenen Übergänge sind als gestrichelte Pfeile dargestellt. Die linke Darstellung entspricht der H-Aggregation und führt zu einer Blauverschiebung des Absorptionsspektrums im Vergleich zum Monomer. Die rechte Darstellung zeigt die J-Aggregation und führt zur Rotverschiebung des Absorptionsspektrums.

2.5 Exzitonen

Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern entstehen in organischen Halbleitern bei der Absorption von Licht in den meisten Fällen keine freien Ladungsträger, sondern Exzitonen [8]. Exzitonen

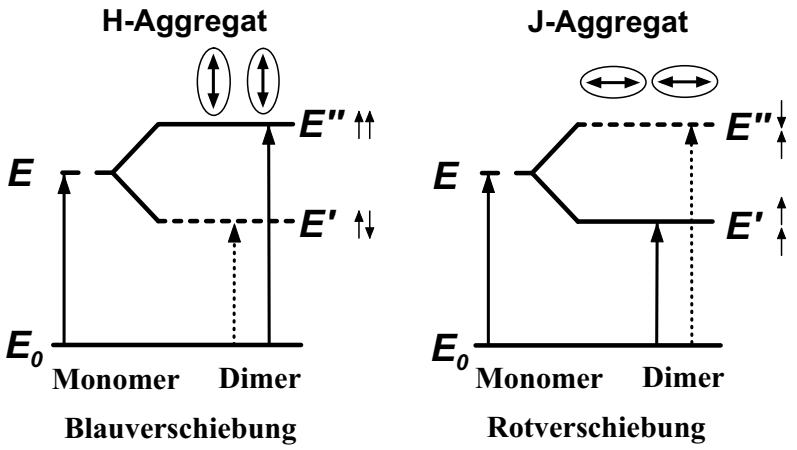


Abb. 2.5: Verschiebung der Anregungsenergie in Dimeren verschiedener Geometrie nach [5]. Die Orientierung der Übergangsdipolmomente der Monomere ist durch kurze Pfeile angedeutet. Die dipolverbotenen Übergänge der Dimere sind gestrichelt dargestellt.

sind Quasiteilchen, bestehend aus einem Elektron und einem Loch, die sich auf Grund der Coulombwechselwirkung anziehen. Zwei Gründe sind für die vergleichsweise hohe Anziehungskraft zwischen den Ladungsträgern verantwortlich [9]: (i) auf Grund der geringen Dielektrizitätskonstanten in organischen Halbleitern ist die Coulombanziehung im Vergleich zu anorganischen Materialien reichweitiger. (ii) Die Wellenfunktionen der Ladungsträger sind relativ stark lokalisiert, was zusätzlich zu einer Verstärkung der Anziehungskraft zwischen Elektron und Loch führt. Die Bindungsenergie zwischen Elektron und Loch ist mit 0,2-0,5 eV [5] vergleichsweise hoch. Ein hohes elektrisches Feld ($>10^6$ V/cm) ist notwendig, um das Exziton in freie Ladungsträger zu trennen, so dass eine thermische Ionisation bei Raumtemperatur nicht erfolgt. Die Quasiteilchen können sich durch den Festkörper bewegen und dadurch Anregungsenergie transportieren.

Der Transport von den elektrisch neutralen Exzitonen findet auf zwei Arten statt: durch Förster-Transfer [10] und Diffusion basierend auf dem Dexter-Mechanismus [11]. Beim Förster-Transfer geht ein angeregtes Molekül unter Aussendung eines Photons in seinen Grundzustand über. Dieses Photon wird von einem anderen Molekül absorbiert, so dass die Anregungsenergie transportiert wurde. Dieser Transfer kann über eine Entfernung von bis zu 10 nm stattfinden.

Die Diffusion der Ladungsträger über den Dexter-Mechanismus findet zwischen Molekülen nächster Nachbarn statt und basiert auf dem intermolekularen Überlapp der Molekülorbitale. Im Ge-

gensatz zum Förster-Transfer können durch den Dexter-Mechanismus spinverbotene Anregungszustände übertragen werden.

Die Diffusion von Exzitonen in einem isotropen Medium lässt sich über die Diffusionsgleichung beschreiben:

$$D\frac{d^2p(\vec{r})}{d\vec{r}^2} + G(\vec{r}) - \frac{1}{\tau_0}p(\vec{r}) = 0, \tag{2.1}$$

mit der Diffusionskonstanten D, der lokalen Exzitonendichte $p(\vec{r})$, der Generationsrate von Exzitonen $G(\vec{r})$ und der Lebensdauer der Exzitonen τ_0. Über D und τ_0 ist die Exzitonendiffusionslänge L definiert:

$$L = \sqrt{\tau_0 D}. \tag{2.2}$$

Diese Größe ist für organische Solarzellen von besonderem Interesse, da die Exzitonen zur Trennung in freie Ladungsträger zu einer Grenzfläche diffundieren müssen. Die Entfernung, die von den Exzitonen zurückgelegt wird, wird durch die Exzitonendiffusionslänge L beschrieben.

2.6 Ladungsträger in organischen Festkörpern

Der Ladungsträgertransport in Abhängigkeit vom elektrischen Feld F wird durch die spezifische Leitfähigkeit σ eines Materials charakterisiert. Die spezifische Leitfähigkeit σ ist definiert durch:

$$\vec{J} = \sigma\vec{F}, \tag{2.3}$$

wobei $\vec{J}$ die Stromdichte ($\left|\vec{J}\right| = I/A$, I =Stromstärke und A = Fläche) und $\vec{F}$ die elektrische Feldstärke ist. Wenn der Strom nur von Elektronen getragen wird, lässt sich die Stromdichte $\vec{J}$ schreiben:

$$\vec{J} = -e\,n_e\,\vec{v}_D^{\,e}, \tag{2.4}$$

wobei e die elektrische Ladung ist, n_e die Anzahl von Elektronen und $\vec{v}_D^e$ die Driftgeschwindigkeit. Die Relation zwischen $\vec{v}_D$ und $\vec{F}$ wird als Ladungsträgerbeweglichkeit μ bezeichnet:

$$\vec{v}_D = \mu \vec{F}. \tag{2.5}$$

Beim Transport von Ladungsträgern in Festkörpern ist zwischen Band- und Hüpftransport zu unterscheiden. Einige nahezu perfekte molekulare Kristalle zeigen über einen weiten Temperaturbereich einen bandartigen Ladungsträgertransport [12], wie er auch in konventionellen kristallinen Halbleitern wie Silizium beobachtet wird. In den meisten Fällen und insbesondere in amorphen Strukturen wird aber bei organischen Halbleitern ein Hüpftransport beobachtet.

Im Bändermodell, für das Bloch 1928 den Grundstein legte [13], bewegen sich Ladungsträger mit einer effektiven Masse quasi-frei, wobei ihre Wellenfunktion durch das gitterperiodische Potential der ionisierten Atomrümpfe moduliert wird. Die Wechselwirkung der Ladungsträger führt zu einer Aufspaltung der Energieniveaus und zur Bildung von Bändern.

Bandtransport drückt sich experimentell in dem Anstieg der Beweglichkeit μ bei Abnahme der Temperatur in einem großen Temperaturbereich aus. Für den Fall der Streuung an akustischen Phononen ist μ proportional zu $T^{-3/2}$, wobei T die Temperatur ist. Bei tiefen Temperaturen sinkt die Beweglichkeit mit T auf Grund der Streuung an ionisierten Haftstellen.

Im Gegensatz dazu sind in vielen organischen Festkörpern die Ladungsträger auf einzelne Moleküle lokalisiert. Durch Besetzung des LUMOs eines Moleküls mit einem zusätzlichen Ladungsträger werden die Moleküle in der Umgebung durch das geladene Molekül polarisiert. Auf Grund der schwachen intermolekularen Wechselwirkung ist die Relaxationszeit dieser elektrischen Polarisation im Vergleich zur Transferzeit des geladenen Zustands auf ein Nachbarmolekül um etwa einen Faktor 100 kürzer. Die elektrische Polarisation der Umgebung des geladenen Moleküls folgt der Bewegung der Ladung instantan. Der Ladungsträger einschließlich der Polarisation wird als Polaron bezeichnet. Die Ladungsträger in vielen organischen Halbleitern werden innerhalb eines elektrischen Feldes durch einen thermisch aktivierten Hüpfprozess transportiert.

Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit μ unterscheidet sich bei diesem Hüpftransport fundamental von der Abhängigkeit bei bandartigem Ladungsträgertransport. In der Regel ist hier

die Beweglichkeit um ein vielfaches geringer und μ steigt mit Erhöhung der Temperatur an. Der Transport von Ladungsträgern geht von bandartig zu einem Hüpftransport über, wenn die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger auf die Größenordnung der Gitterkonstanten abfällt.

Für den Hüpftransport existieren zahlreiche Modelle (z.B.[4, 5]). Erwähnt sei hier das Modell von Bässler [14]. Die energetische Verteilung der Zustände (DOS, engl.: „density of states“) wird im Bässler-Modell als Gaußsche Verteilung angenommen. Die Hüpfprozesse zu Nachbarn kleinerer Energie sind hierbei unabhängig von dem energetischen Abstand der beiden Zustände, wobei die Hüpfrate zu Nachbarn mit größerer Energie von dem energetischen Abstand der beiden Zustände, der Feldstärke und der Temperatur abhängen. Das Ergebnis von Bässler für die Beweglichkeit bei kleiner Feldstärke ist

$$\mu = \mu_0 \, exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^2\right] \tag{2.6}$$

mit

$$T_0 = \frac{2\sigma}{3k}, \tag{2.7}$$

wobei μ_0 die Beweglichkeit des unordnungsfreien Halbleiters bei $T \to \infty$ ist und σ die Breite des DOS. Neben der Temperaturabhängigkeit von μ in ungeordneten Festkörpern ist die Beweglichkeit auch von der elektrischen Feldstärke F abhängig. Nach dem Bässler-Modell ergibt sich eine Abhängigkeit in der Form von $\mu \propto \exp\sqrt{F}$.

2.6.1 Dotierung von organischen Halbleitern

Ein Halbleiter wird als intrinsisch bezeichnet, wenn die freien Elektronen und Löcher ausschließlich aus den Zuständen des Materials selbst thermisch erzeugt werden. Ein extrinsischer Halbleiter enthält Beimischungen, die Elektronen aufnehmen (Akzeptoren) oder abgeben (Donatoren) und so die Dichte der freien Ladungsträger erhöhen.

Die p-Dotierung von organischen Halbleitern lässt sich als Reaktion eines Matrix-Moleküls M mit

einem Dotiermolekül A mit dem Massenwirkungsgesetz beschreiben:

$$M + \widetilde{M}A \rightleftharpoons M + \left[\widetilde{M}^{+}A^{-}\right] \rightleftharpoons M^{+} + \widetilde{M}A^{-}, \tag{2.8}$$

wobei M ein beliebiges Matrixmolekül ist und $\widetilde{M}$ ein dem Dotand A benachbartes Molekül.

Der erste Schritt der p-Dotierung ist der Elektronenübertrag vom Matrixmolekül $\widetilde{M}$ auf den Akzeptor A. Auf Grund der starken Lokalisation der Ladungsträger auf einzelne Moleküle und der geringen elektrostatischen Abschirmwirkung in organischen Materialien ($\varepsilon = 3-4$ [5]) existiert eine starke elektrostatische Wechselwirkung der Ladungsträger in diesem sogenannten Charge-Transfer Zustand $\left[\widetilde{M}^{+}A^{-}\right]$, die zur Erzeugung freier Ladungsträger $\left[M^{+} + \widetilde{M}A^{-}\right]$ überwunden werden muss. Die Coulombenergie liegt im Bereich von 0,5-1,0 eV und kann nicht alleine durch thermische Anregung überwunden werden. Durch Vielteilchenreaktionen kann die Gesamtenergie des Systems des freien Loches und auf dem Akzeptor lokalisierten Elektrons mit Hilfe von Polaronenbildung abgesenkt werden, so dass die Coulombwechselwirkung überwunden werden kann [7].

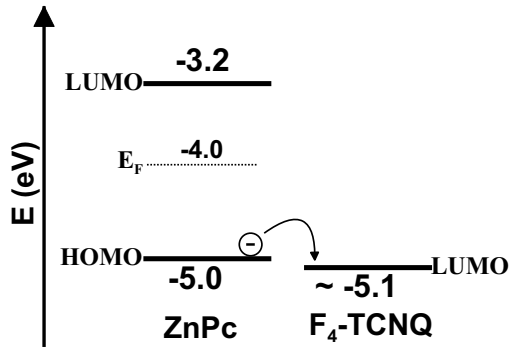


Abb. 2.6: Vergleich der energetischen Lagen des HOMO bzw. LUMO von ZnPc [15] und F_4-TCNQ [16]. E_F bezeichnet das Fermi-Niveau des undotierten ZnPc [17].

In Abbildung 2.6 ist der Dotierungsmechanismus von F_4-TCNQ in ZnPc schematisch dargestellt. Das LUMO von F_4-TCNQ liegt energetisch in etwa gleich mit dem HOMO von ZnPc. Das HOMO von F_4-TCNQ liegt bei etwa -8,3 eV [17] (nicht eingezeichnet). Ein Elektron kann thermisch aktiviert vom HOMO des ZnPcs auf das LUMO von F_4-TCNQ übertragen werden.

Die n-Dotierung von organischen Halbleitern ist im Gegensatz zur p-Dotierung etwas kompliziert-

ter, da für einen effektiven Ladungsübertrag ein Donator benötigt wird, dessen HOMO energetisch über dem LUMO des Matrix-Moleküls liegt. C_{60} besitzt eine Elektronenaffinität von -3,9 eV. Der benötigte Donator sollte also ein HOMO von $> -3,9$ eV besitzen und ist damit an Luft nicht mehr stabil. Um dieses Problem zu umgehen, können als Donatoren Alkalimetalle oder auch kationische Salze verwendet werden [18]. In dieser Arbeit wurde zur n-Dotierung Acridine Orange Base (AOB) verwendet, dessen Radikalkation $AOBH^+$ nicht stabil ist, aber dennoch zu einer effizienten n-Dotierung verwendet werden kann [19]. Des Weiteren wurde in einem Bauelement NDN1 der Novaled GmbH verwendet. Es handelt sich hierbei um einen nicht luftstabilen Dotanden, dessen HOMO über dem LUMO von C_{60} liegt.

3 Physik der Solarzelle

In diesem Kapitel wird zunächst die klassische Beschreibung von Solarzellen vorgestellt. Es folgt die Beschreibung des Transportes photogenerierter Ladungsträger durch elektrische Felder und auf Grund eines Konzentrationsgefälles, sowie die Einführung der Quasi-Fermi-Niveaus. Der folgende Abschnitt behandelt die organische Photovoltaik. Nach der Beschreibung des Konzeptes des Heteroübergangs zur Generierung freier Ladungsträger werden Rekombinationsmechanismen von Ladungsträgern und geminalen Paaren diskutiert. Das Kapitel endet mit Abschätzung des maximalen Wirkungsgrades in einer organischen Tandem-Solarzellenstruktur.

3.1 Photovoltaik basierend auf anorganischen Halbleitern

Die Voraussetzung für die Photovoltaik ist die Anregung eines Elektrons aus seinem Grundzustand in einen angeregten Zustand durch Licht. Die Elektronen müssen über einen selektiven Kontakt aus dem absorbierenden Medium abgeführt werden. Die Löcher werden über einen zweiten selektiven Kontakt abgeführt [20].

In der Photovoltaik aus anorganischen Halbleitermaterialien wird dies in den meisten Anwendungen durch den pn-Übergang realisiert: Ein p- und ein n-dotierter Halbleiter werden in Kontakt gebracht, freie Ladungsträger nahe des Kontakts werden auf Grund von Diffusion in den anderen Halbleiter getrieben. Es bildet sich eine Verarmungs- oder auch Raumladungszone, in der ein elektrisches Feld abfällt.

In Abbildung 3.1 ist das Energiediagramm eines pn-Übergangs ohne angelegte Spannung darge-

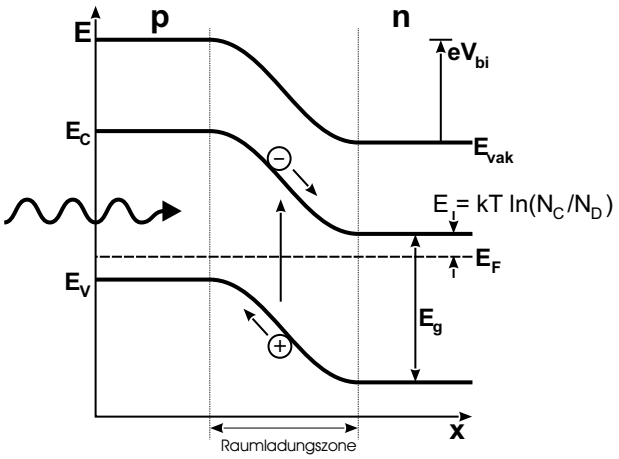


Abb. 3.1: Schematisches Energiediagramm eines unbelasteten pn-Übergangs. In der Raumladungszone bildet sich ein elektrisches Feld aus, das photogenerierte Ladungsträger zu den jeweiligen Kontakten transportiert. Der Abstand des Leitungsbandes E_C vom Fermi-Niveau E_F im n-dotierten Halbleiter wird durch das Verhältnis der effektiven Zustandsdichte im Leitungsband N_C zu der Konzentration der Donatoren N_D bestimmt.

stellt. Der Abstand des Valenzbandes (E_V) des p-dotierten Halbleiters zur Fermi-Energie (E_F) wird bestimmt durch:

$$\Delta E = kT\ln(N_V/N_A). \tag{3.1}$$

Entsprechend berechnet sich der Abstand des Leitungsbandes E_C zu E_F:

$$\Delta E = kT\ln(N_C/N_D). \tag{3.2}$$

N_V ist die effektive Zustandsdichte im Valenzband, N_C die effektive Zustandsdichte im Leitungsband, N_A die Konzentration von reduzierten Akzeptoren und N_D die Konzentration von ionisierten Donatoren. Damit berechnet sich das über die Raumladungszone abfallende elektrische Potential (eV_{bi}) zu:

$$eV_{bi} = E_g - kT\ln\left[N_C \cdot N_V/N_D \cdot N_A\right], \tag{3.3}$$

wobei E_g die Bandlücke des Halbleiters ist.

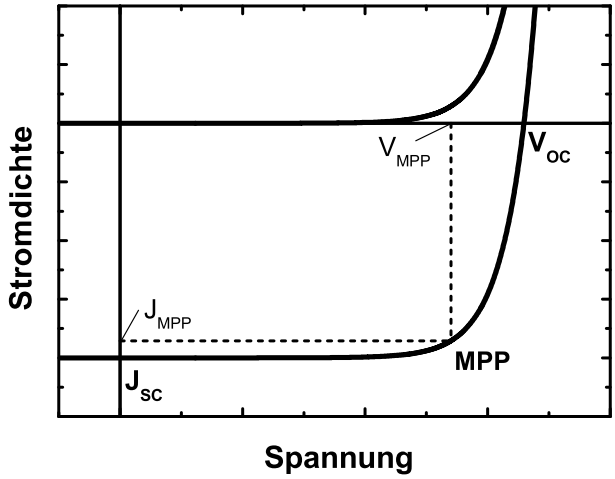


Abb. 3.2: Strom-Spannungskennlinie einer Solarzelle nach Gleichungen 3.4 und 3.5. Die Stromdichte der Solarzelle unter Beleuchtung, die bei einer von außen angelegten Spannung von 0 V fließt, wird als Kurzschlussstromdichte J_{SC} bezeichnet. Die Spannung, die durch die beleuchtete Solarzelle erzeugt wird, wenn kein Strom fließt, wird als Leerlaufspannung V_{OC} bezeichnet. An dem mit *MPP* bezeichneten Punkt wird die mögliche Leistungsentnahme maximal. Die entsprechende Spannung wird als V_{MPP} und die Stromdichte als J_{MPP} bezeichnet.

Bei Anlegen einer Spannung (V) mit dem positiven Pol am p-dotierten Halbleiter und dem negativen Pol am n-dotierten Halbleiter werden Ladungsträger in die Raumladungszone getrieben und es fließt ein Rekombinationsstrom. Bei Umkehrung der Polung von V sperrt die Diode. Es fließt eine kleine Sperrstromdichte (J_S). Für den Fall geringer Rekombinationsraten und geringer Injektion gilt für den belasteten pn-Übergang die Shockley-Gleichung [21]:

$$J = J_S \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right], \tag{3.4}$$

wobei J die Stromdichte ist, k die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur.

Wird der pn-Übergang beleuchtet (Abb. 3.1), werden Photonen vom Halbleiter absorbiert, so dass ein Loch im Valenzband und ein Elektron im Leitungsband innerhalb der Raumladungszone generiert werden kann. Die Ladungsträger werden auf Grund des elektrischen Feldes zu den jeweiligen Kontakten getrieben. Nimmt man eine Generationsrate von Ladungsträgern an, die unabhängig

von V ist, so gilt:

$$J = J_S \left[\exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right] - J_{ph}, \tag{3.5}$$

wobei J_{ph} der Photostrom ist. In Abbildung 3.2 ist die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle mit und ohne Beleuchtung nach Gleichung 3.5 dargestellt. J_{SC} bezeichnet den Kurzschlussstrom und entspricht in diesem Fall J_{ph}. Die Leerlaufspannung V_{OC} liegt zwischen den Kontakten der Solarzelle an, wenn kein Strom fließt. Nach Gleichung 3.5 ergibt sich:

$$V_{\mathrm{OC}} = kT/e \cdot \ln\left[J_{ph}/J_S + 1\right]. \tag{3.6}$$

Der Punkt der IV-Kennlinie, an dem das Produkt aus Spannung und photogeneriertem Strom und damit die mögliche Leistungsentnahme maximal wird, bezeichnet man als „maximum power point“ *MPP*. Die entsprechenden Werte für Strom und Spannung werden mit J_{MPP} bzw. V_{MPP} bezeichnet. Anstelle dieser beiden Größen wird jedoch in der Regel der Füllfaktor (FF) einer Kennlinie angegeben:

$$FF = \frac{V_{MPP}\, J_{MPP}}{V_{\mathrm{OC}}\, J_{\mathrm{SC}}}. \tag{3.7}$$

Der Wirkungsgrad (η) einer Solarzelle berechnet sich aus dem Verhältnis der maximalen photovoltaisch erzeugten Leistung zu der entsprechenden eingestrahlten Lichtleistung P_{Licht}:

$$\eta = \frac{V_{MPP}\, J_{MPP}}{P_{Licht}} = \frac{FF\, V_{\mathrm{OC}}\, J_{\mathrm{SC}}}{P_{Licht}}. \tag{3.8}$$

Der maximale Kurzschlussstrom J_{SC} einer kristallinen Silizium-Solarzelle lässt sich aus dem Beleuchtungsspektrum und der Bandlücke von Silizium (1,12 eV) berechnen. Als standardisierte Grundlage wird das AM 1,5 Spektrum angenommen. Es handelt sich um das Spektrum der Son-

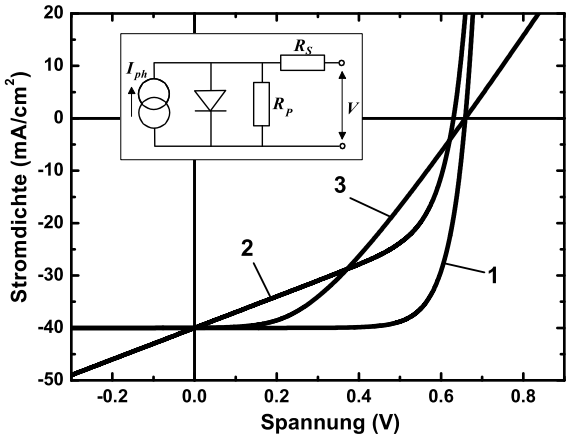


Abb. 3.3: Kennlinien einer Solarzelle mit 1: $R_S = 0\,\Omega, R_P = \infty$; 2: $R_S = 0\,\Omega, R_P = 30\,\Omega$, und 3: $R_S = 8\,\Omega, R_P = \infty$. Im kleinen Bild ist das Ersatzschaltbild dargestellt.

ne, welches 1,5 mal die Erdatmosphäre durchquert hat, was einem Winkel von 48° der Sonne gegenüber ihrem Zenit entspricht. Wenn alle Verluste vernachlässigt werden, so dass jedes Photon des AM 1,5 Spektrums (Intensität 100 mW/cm^2) mit einer Energie größer 1,12 eV zu einem Ladungsträgerpaar innerhalb der Silizium-Solarzelle umgewandelt wird, erhält man einen Strom I_{ph} von 44 mA/cm^2.

Messungen an realen Solarzellen weichen von der Strom-Spannungs-Kennlinie, wie sie durch Gleichung 3.5 beschrieben wird, erheblich ab. Ein Grund sind unter anderem parasitäre elektrische Widerstände. In Abbildung 3.3 ist das Ersatzschaltbild einer Solarzelle dargestellt, welches zusätzlich zu der Diode und der idealen Strom-Quelle einen Parallel-Widerstand R_P und einen in Serie geschalteten Widerstand R_S beinhaltet. Gleichung 3.5 erweitert sich daraufhin zu:

$$J = J_S \left[\exp\left(\frac{e\,(U - R_S J)}{kT} \right) - 1 \right] + \frac{U - R_S J}{R_P} - J_{ph} \tag{3.9}$$

Abbildung 3.3 zeigt, wie die Kennlinie durch R_P (2) und R_S (3) beeinflusst wird. Durch den Parallel-Widerstand wird die Kennlinie zu größeren positiven Strömen verschoben, die Verschiebung ist dem Strom proportional (2). Der Serienwiderstand wirkt im dritten Quadranten als eine

dem Strom proportionale Verschiebung der Kennlinie zu kleineren Spannungen (3). Beide Effekte führen zu einer Verringerung des Füllfaktors FF.

3.1.1 Gärtner-Modell

Das Gärtner-Modell sieht eine weitere Modifikation von Gleichung 3.5 vor [22]. Es ist eine analytische Lösung für eine beleuchtete Diode, bestehend aus Metall- und n-Halbleiterkontakt unter Berücksichtigung eines Driftstromes aus dem feldfreien Bereich des Halbleiters. Der Photostrom I_{ph} geht aus diesem Modell nicht als konstant hervor, sondern ist abhängig von den vorherrschenden Spannungsverhältnissen innerhalb der Solarzelle:

$$J_{ph} = -eJ_0 \left(1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L_p}\right). \tag{3.10}$$

Hierbei ist L_p die Diffusionslänge der Löcher, W die Breite der Raumladungszone, J_0 die Photonenflussdichte beim Eintreten des Lichts in den Halbleiter und α der Absorptionskoeffizient. Gleichung 3.10 gilt unter den Voraussetzungen, dass weder an der Oberfläche noch im Bereich der Raumladungszone Rekombination von Überschussladungsträgern stattfindet, die Volumenrekombination im feldfreien Bereich diffusionskontrolliert ist und der Ladungsübertritt an der Halbleiteroberfläche beliebig schnell ist. Im Grenzfall $L_p \ll W \ll \alpha^{-1}$ vereinfacht sich die Gleichung 3.10 zu:

$$J_{ph} = a(V - V_{bi})^{1/2}, \tag{3.11}$$

wobei a eine Konstante ist und V_{bi} die eingebaute Spannung.

Innerhalb der bisherigen Betrachtungen wurde der Diffusionsstrom von Ladungsträgern innerhalb der Verarmungszone nicht betrachtet. Das Gärtner-Modell bietet die Lösung eines Spezialfalls an, in dem die Diffusionsströme im feldfreien Bereich der Solarzelle berücksichtigt werden.

3.1.2 Quasi-Fermi-Niveaus

Im Allgemeinen wirken innerhalb von Solarzellen auf jeden Ladungsträger das elektrische Feld, das zum Feldstrom $j_{QF,i}$ führt, und Konzentrationsgradienten, die zu einem Diffusionsstrom $j_{QD,i}$ führen [9, 23, 24]. Der Feldstrom $j_{QF,i}$ für Elektronen kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$j_{QF,n} = -en_n\mu_n F = -\sigma_n F. \tag{3.12}$$

Dabei ist n_i die Konzentration der Teilchensorte i, μ_i die Beweglichkeit und σ_i die Leitfähigkeit der Teilchensorte i und F das elektrische Feld. Mit $F = -\text{grad}\varphi$ wird aus dem Ausdruck 3.12:

$$j_{QF,n} = \frac{\sigma_n}{e}\text{grad}\left(-e\varphi\right). \tag{3.13}$$

Der Diffusionsstrom $j_{QD,n}$ für Elektronen leitet sich aus dem Fickschen Gesetz ab:

$$j_{QD,n} = eD_n\text{grad}n_n \tag{3.14}$$

mit der Diffusionskonstante D_n. Mit $\frac{\text{grad}n_i}{n_i} = \text{grad}\ln\left(\frac{n_i}{N_C}\right)$ und dem chemischen Potential $\mu_i^{chem} = \mu_{i,0}^{chem} + kT\ln\frac{n_i}{N_C}$ ergibt sich:

$$j_{QD,n} = \frac{en_nD_n}{kT}\text{grad}\mu_n^{chem}. \tag{3.15}$$

Mit der Einstein-Relation $\frac{D_i}{\mu_i} = \frac{kT}{e}$ erhält man:

$$j_{QD,n} = n_n\mu_n\text{grad}\mu_n^{chem} = \frac{\sigma_n}{e}\text{grad}\mu_n^{chem}. \tag{3.16}$$

Der Gesamtladungsstrom $j_{Q,i}$ setzt sich zusammen aus Feldstrom $j_{QF,i}$ und Diffusionsstrom $j_{QD,i}$. Für Elektronen gilt:

$$j_{Q,n} = \frac{\sigma_n}{e}\left[\text{grad}\left(\mu_n^{chem}\right) + \text{grad}\left(e\varphi\right)\right] = \frac{\sigma_n}{e}\text{grad}\,\eta_n, \tag{3.17}$$

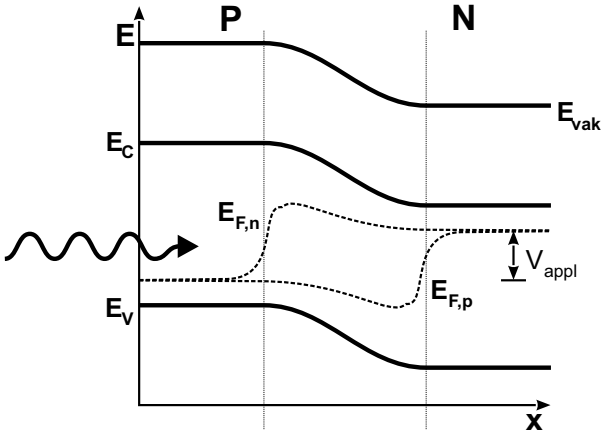


Abb. 3.4: Potentialverlauf eines beleuchteten pn-Übergangs mit anliegender Spannung kleiner als V_{bi}. Die Quasi-Fermi-Energien $E_{F,n}$ und $E_{F,p}$ sind aufgespalten. Der Gradient in den Quasi-Fermi-Energien zeigt einen Stromfluss an.

wobei $\eta_i = \mu_i^{chem} + e\varphi$ das elektrochemische Potential ist.

Das elektrochemische Potential η_i wird in der Halbleiterphysik üblicherweise als Fermi-Energie E_F bezeichnet, so dass für den Gesamtstrom aus Elektronen und Löchern gilt:

$$j_Q = \frac{\sigma_n}{e}\mathrm{grad}\,E_{F,n} + \frac{\sigma_p}{e}\mathrm{grad}\,E_{F,p}. \tag{3.18}$$

Auf Grund der Erzeugung von Ladungsträgern durch Beleuchtung des Halbleiters ist die Elektronendichte vergrößert und die Fermi-Energie muss näher an das Leitungsband rücken, wegen der vergrößerten Löcherdichte muss die Fermi-Energie aber näher an das Valenzband rücken. Aus diesem Grund spricht man von zwei Quasi-Fermi-Energien $E_{F,i}$ für Elektronen und Löcher [24].

In Abbildung 3.4 ist schematisch ein beleuchteter pn-Übergang dargestellt. Gestrichelt gezeichnet sind die Quasi-Fermi-Energien für Elektronen ($E_{F,n}$) und für Löcher ($E_{F,p}$). Die anliegende Spannung V_{appl} entspricht der Differenz der Quasi-Fermi-Niveaus im p-Gebiet und n-Gebiet und ist kleiner als die eingebaute Spannung V_{bi}. Die Ladungsträgerströme werden nach Gleichung 3.18 durch den Gradienten von $E_{F,i}$ bestimmt. Bei Erhöhung von V_{appl} verschwindet der Gradient, welcher den Transport der Elektronen in das n-dotierte Gebiet und der Löcher in das p-dotierte Gebiet bewirkt. Abbildung 3.5 zeigt den schematischen Potentialverlauf eines pn-Übergangs, in dem V_{bi} kleiner als die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus $E_{F,e} - E_{F,p}$ ist. Die eingezeichnete anliegen-

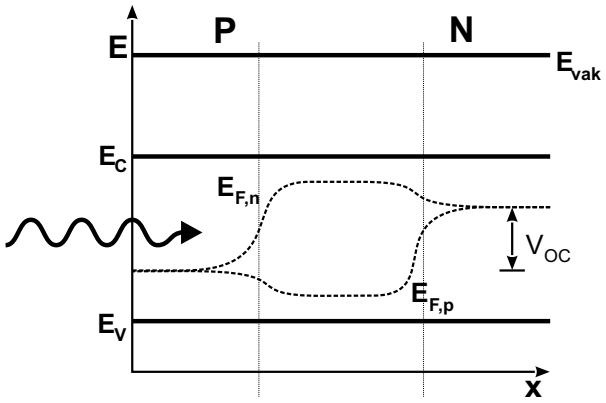


Abb. 3.5: Potentialverlauf in eines beleuchteten pn-Übergangs, in der V_{bi} kleiner $E_{F,n} - E_{F,p}$ ist. Es liegt die Leerlauf-Spannung an. Die chemische Energie der photogenerierten Ladungsträger wird nicht voll genutzt.

de Spannung V_{appl} ist gleich V_{bi}, so dass die elektrische Potentialdifferenz verschwindet. An den Rändern der Raumladungszone kommt es hier zu Rekombination photogenerierter Ladungsträger und die nutzbare Photospannung ist kleiner als die Differenz der Fermi-Energien. Die chemische Energie wird nicht vollständig genutzt.

3.1.3 Ideale Solarzellenstruktur

Um die chemische Energie photogenerierter Ladungsträger voll auszunutzen und V_{OC} damit zu maximieren, schlägt Würfel in [24] eine ideale Solarzellenstruktur vor. Diese Struktur ist in Abbildung 3.6 dargestellt. In Region B werden durch Beleuchtung Ladungsträger generiert. Es kommt zur Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus. In Region A und C werden keine Ladungsträger generiert. Der Kontakt zwischen B und A muss so beschaffen sein, dass Löcher sehr gut transportiert werden können, Elektronen aber vollständig reflektiert werden. Ein so beschaffener Kontakt wird als semipermeabel bezeichnet. Ein semipermeabler Kontakt wird in Abbildung 3.6 zwischen B und A durch eine Stufe im Leitungsband E_C realisiert. An dem Kontakt zwischen B und C werden Löcher reflektiert und Elektronen gut transportiert. Die photoaktive Schicht B ist von semipermeablen Membranen umschlossen. In dieser Struktur kann die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus unabhängig von der eingebauten Spannung V_{bi} ohne Verluste bis an die Kontakte geführt werden.

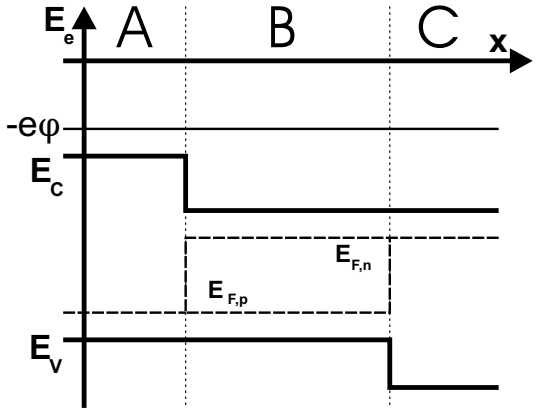


Abb. 3.6: Potentialverlauf in einer idealen Solarzelle nach Würfel [24]. An dem Kontakt B/A werden Elektronen reflektiert und Löcher gut transportiert. An dem Kontakt B/C werden Löcher reflektiert und Elektronen gut transportiert. Die Leerlaufspannung V_{OC} entspricht der Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus in B.

Es gilt hier:

$$eV_{\mathrm{OC}} = E_{F,n} - E_{F,h}. \tag{3.19}$$

Die Quasi-Fermi-Energien lassen sich mit Hilfe der Ladungsträgerkonzentrationen ausdrücken:

$$E_{F,n} = E_C - kT\ln\frac{N_C}{n}, \tag{3.20}$$

$$E_{F,p} = E_V + kT\ln\frac{N_V}{p} \tag{3.21}$$

Eingesetzt in Gleichung 3.19 ergibt sich:

$$eV_{\mathrm{OC}} = E_g - kT\ln\frac{N_C N_V}{n\,p} \tag{3.22}$$

Durch das Konzept der semipermeablen Membranen kann die Leerlaufspannung V_{OC} die eingebaute Spannung V_{bi} übersteigen.

3.2 Organische Photovoltaik

Man unterscheidet drei Arten von organischen Solarzellen. Die organischen Schichten der Solarzelle können erstens aus kleinen Molekülen oder zweitens aus Polymeren bestehen. Der Aufbau und die Funktionsweise dieser Solarzellen sind ähnlich. Ihr Unterschied besteht vornehmlich in den Materialien und in der Präparation. Kleine Moleküle werden in der Regel im Vakuum durch Sublimation auf ein Substrat deponiert, während Polymere in Lösung durch Rotationsbeschichtung (engl.: „spin-coating“) oder Druckverfahren verarbeitet werden. Eine dritte Art von organischen Solarzellen sind farbstoff-sensibilisierte Solarzellen (engl.: „dye-sensitized solar cells“) (auch Grätzel-Zellen) [25], die aus einer porösen Schicht Titandioxid und einem meist flüssigen Elektrolyten für den Ladungsträgertransport bestehen. Diese Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit organischen Solarzellen aus kleinen Molekülen.

Die organische Photovoltaik unterscheidet sich von ihrem anorganischen Pendant insbesondere durch die Bildung von exzitonischen Zuständen (Kapitel 2). Nach optischer Anregung eines organischen Halbleiters wird ein lokalisiertes Frenkel-Exziton generiert [4, 5]. Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern liegt hier also kein freies Elektron und Loch vor, sondern es wird ein Quasi-Teilchen gebildet, das eine Bindungsenergie von etwa 0,2 - 0,4 eV besitzt. Ein elektrisches Feld E größer als 10^6 V/cm ist nötig, um ein Exziton zu trennen [26].

Eine effiziente Trennung von Exzitonen kann an organischen Donator-Akzeptor-Übergängen erzielt werden [27, 28]. Ein solcher Übergang ist schematisch in Abbildung 3.7 dargestellt. Ein Donator-Akzeptor-Heteroübergang besteht aus einem Donator-Material mit niedrigem Ionisationspotential (IP) und einem Akzeptor-Material mit hoher Elektronenaffinität (A). Abhängig von der Anordnung der Energieniveaus zueinander und der Energie des zu trennenden Exzitons ist der Prozess der Trennung des Exzitons in ein freies Elektron auf dem Akzeptor-Material und einem freies Loch auf dem Donator-Material energetisch günstig. Um eine Trennung herbeizuführen, muss in jedem Fall der energetische Abstand des LUMOs des Akzeptors zum HOMO des Donators geringer sein als die Energie des Exzitons. Die Ladungsträger werden nach erfolgter Trennung auf Grund der Diffusion und des elektrischen Feldes zu den Kontakten getrieben.

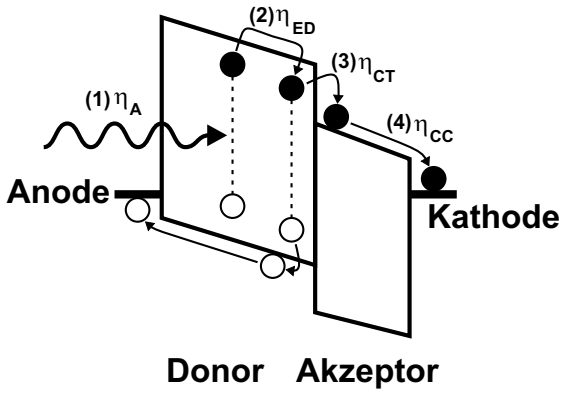


Abb. 3.7: Schematische Darstellung der Energie-Niveaus eines Donator-Akzeptor-Heteroübergangs unter Kurzschlussbedingungen. Nach (1) Absorption eines Photons diffundiert das generierte Exziton zu dem Heteroübergang (2). Das Exziton wird mit der Effizienz η_{CT} in ein Elektron auf dem LUMO des Akzeptors und ein Loch auf dem HOMO des Donators getrennt (3). Die Ladungsträger werden an den Kontakten extrahiert (4).

Die Effizienz, mit der dieser Prozess abläuft, bezeichnet man als externe Quanteneffizienz η_{EQE}. Diese quantifiziert das Verhältnis der an den Kontakten generierten Ladungsträger zur Anzahl der eingestrahlten Photonen. Die Effizienz η_{EQE} ist abhängig von der Energie des Photons und von der an die Solarzelle angelegten Spannung und lässt sich schreiben als [29]:

$$\eta_{EQE}(V,\lambda) = \eta_A(\lambda) \cdot \eta_{ED} \cdot \eta_{CT}(V,\lambda) \cdot \eta_{CC}(V). \tag{3.23}$$

In Abbildung 3.7 sind die einzelnen Prozesse dargestellt. η_A ist die wellenlängenabhängige Absorptions-Effizienz. Sie wird durch die Absorptionseigenschaften und Schichtdicke der Materialien bestimmt, aber auch die Architektur der Solarzelle und optische Dünnschichteffekte. Bei ausreichender Schichtdicke kann in bestimmten Wellenlängenbereichen jedes eingestrahlte Photon absorbiert werden.

Die Effizienz der Exzitonendiffusion η_{ED} gibt an, wie viele der generierten Exzitonen an den Donator-Akzeptor-Übergang gelangen, um in freie Ladungsträger getrennt zu werden. Dies ist ein rein diffusiver Prozess. Damit ist η_{ED} abhängig von der Verteilung und der Anzahl der Exzitonen. Typische Exzitonendiffusionslängen L_D in organischen Materialien liegen bei 5-10 nm (in Ausnahmefällen wie C_{60} beträgt $L_D \approx 40$ nm) [29]. In planaren Heteroübergängen ist das Produkt $\eta_A \cdot \eta_{ED}$ auf Grund der Zunahme des mittleren Abstandes des Ortes der Exzitonengeneration zum

Heteroübergang mit steigender Schichtdicke limitiert.

Die Effizienz der Trennung des Exzitons in freie Ladungsträger η_{CT} (charge transfer) ist eine Eigenschaft des Donator-Akzeptor-Übergangs. Besonders wichtig sind hier der Versatz der Energieniveaus und der Energiegewinn aus der Trennung des Exzitons. Eigenschaften wie Delokalisierbarkeit der Ladungsträger auf den jeweiligen Materialien, Beweglichkeit, elektrisches Feld und Übergangs-Dipole haben ebenfalls Einfluss [30]. Eine effiziente Trennung findet auf Zeitskalen τ_{CT} von einigen hundert Femtosekunden oder weniger statt [31, 32]. Damit ist die Trennung des Exzitons in freie Ladungsträger schneller als konkurrierende Prozesse und kann eine Effizienz von nahezu 100 % erreichen.

Die Ladungsträger müssen nun zu den Kontakten transportiert werden und durch die Kontakte extrahiert werden. Die Effizienz dieser Prozesse wird in η_{CC} (charge collection) zusammengefasst und kann ebenfalls bis zu 100 % erreichen. Dieser Prozess ist abhängig von der angelegten Spannung V.

3.2.1 Bulk-Heteroübergänge

Um eine Verbesserung des gesamten Wirkungsgrades zu realisieren, benötigt man Materialien mit besonders großen Exzitonendiffusionslängen L_D. Alternativ kann der mittlere Abstand der Exzitonengeneration zur trennenden Grenzfläche minimiert werden. Die Minimierung des Abstandes erreicht man durch so genannte Bulk-Heteroübergänge [27, 33, 34]. Donator- und Akzeptor-Material liegen hier als gemischte Schicht vor, Exzitonen müssen nur eine kurze Strecke zurücklegen, um zu einem trennenden Übergang zu gelangen. Damit kann η_{ED} auch in dickeren Schichten 100 % erreichen. Der Transport der generierten Ladungsträger zu den Kontakten erfolgt weiterhin auf dem jeweiligen Material. Es müssen also geschlossene Transportpfade vom Ort der Generation zu den jeweiligen Kontakten vorhanden sein. Der Anteil geschlossener Transportpfade nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab. Des Weiteren werden die Transporteigenschaften, die in η_{CC} eingehen, im Vergleich zu reinen Schichten erheblich verschlechtert. Eine nahezu ideale Morphologie des Bulk-Heteroübergangs ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Um eine gewisse Entmischung der beiden Materialien herbeizuführen, werden einige aus Lösung hergestellte organische Solarzellen

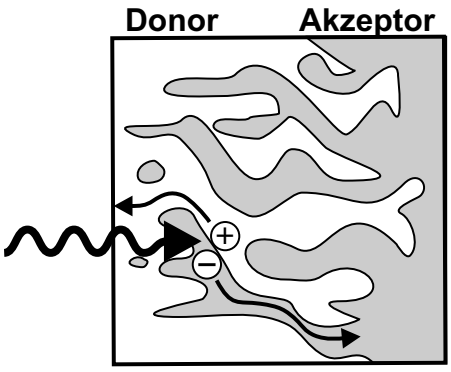


Abb. 3.8: Schematische Darstellung einer nahezu idealen Donator-Akzeptor-Mischschicht. Der mittlere Abstand von Exzitonengeneration zum Donator-Akzeptor-Übergang ist gering und die Transportpfade sind geschlossen.

nach der Präparation getempert [2]. Die Deposition der Mischschicht mit Hilfe von Sublimation auf geheiztem Substrat kann durch ein kristallineres Wachstum der Schichten ebenfalls zu einer günstigeren Morphologie der Mischschicht führen.

3.2.2 Rekombinationsmechanismen in organischen Solarzellen

Nachdem ein Photon innerhalb der Schichten des Donator-Akzeptor-Übergangs absorbiert wurde, gibt es mehrere Rekombinationsmechanismen, die die Umwandlung der exzitonischen Anregung in freie Ladungsträger an den Kontakten verhindern. Ein in organischen Schichten generiertes Exziton kann strahlend oder nichtstrahlend rekombinieren.

Zunächst rekombinieren Elektron und Loch eines durch Absorption eines Photons generierten Exzitons mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, bevor eine Grenzfläche von Donator- und Akzeptor-Material erreicht werden kann. Das Exziton wird nun in ein Elektron auf dem Akzeptor-Material und ein Loch auf dem Donator-Material getrennt. Für die oben beschriebene Effizienz η_{CT} sollen hier zwei Teilprozesse unterschieden werden. Beim Elektronen-Loch Paar, das aus der Trennung eines Exzitons hervorgegangen ist spricht man von einem *geminalen Paar*, wobei sich zunächst die Ladungsträger auf benachbarten Molekülen befinden.

Damit ist ihr Abstand r identisch mit dem mittleren Molekülabstand von etwa 0,7 nm. In C_{60}-Schichten beträgt dieser in etwa 1,0 nm [5] und in ZnPc-Schichten etwa 0,3 nm [8]. Der Coulomb-Einfang-Radius r_c ist der Abstand eines positiven und negativen Ladungsträgers, bei dem die

Coulombenergie der thermischen Energie entspricht:

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r_c} = kT. \tag{3.24}$$

Unter Annahme einer relativen Dielektrizitätskonstante ε von 3,5 ergibt sich bei Raumtemperatur ($T = 300\,\mathrm{K}$) ein Einfangradius von $r_c = 15,9\,\mathrm{nm}$, der sehr viel größer als der mittlere Abstand der Moleküle an dem Donator-Akzeptor-Übergang und damit sehr viel größer als der Abstand der Ladungsträger des geminalen Paares ist.

Die Wahrscheinlichkeit $f(r,\theta)$ der Trennung eines geminalen Paares mit einem Abstand $\vec{r}$ in freie Ladungsträger (mit $|\vec{r}| > r_c$) in einem elektrischen Feld $\vec{F}$ wird von der Onsagertheorie [35] angegeben:

$$f(r,\theta) = exp\left(-\frac{r_c}{r}\right) \cdot \left[1 + r_c \frac{eF}{2kT}(1+\cos\theta)\right], \tag{3.25}$$

wobei θ der Winkel zwischen Abstandsvektor $\vec{r}$ und dem Vektor des anliegenden elektrischen Feldes $\vec{F}$ ist. Nach dieser Theorie ist die Trennung von geminalen Paaren in freie Ladungsträger sehr unwahrscheinlich, falls nicht sehr hohe Felder anliegen. Dies widerspricht den experimentellen Beobachtungen.

Diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment konnte bisher nicht vollständig aufgeklärt werden. Arkhipov et al. [30] schlagen vor, dass die Trennung des geminalen Paares durch eine abstoßende Potentialbarriere unterstützt wird. Der zu erwartende Übergangsdipol an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche konnte allerdings nur bei wenigen Materialsystemen nachgewiesen werden.

Nicht-geminale Rekombination

Alle Rekombinationsprozesse von Ladungsträgern, die nach Trennung geminaler Paare in freie Ladungsträger auftreten, werden als *nicht-geminale* Rekombination bezeichnet. Man unterscheidet hier zwei Arten von Rekombination. Erstens *direkte nicht-geminale* Rekombination (oder auch bimolekulare Rekombination), bei der ein freies Elektron auf dem LUMO des Akzeptor-Materials direkt mit einem positiven Ladungsträger auf dem HOMO des Donator-Materials re-

kombiniert. Davon unterscheidet man zweitens die *indirekte nicht-geminale* Rekombination, bei der die Rekombination über Zustände innerhalb der Energielücke, sogenannte Fallenzustände (engl.: „traps“), stattfindet. Diese Fallenzustände sind meist Verunreinigungen der organischen Schichten.

Für die direkte nicht-geminale Rekombination gilt:

$$R_{\text{ngr,direkt}} = c_{n_f - p_f} \cdot n_f \cdot p_f, \tag{3.26}$$

wobei n_f die Dichte freier negativen Ladungsträger ist und p_f die Dichte freier positiver Ladungsträger. Bei direkter nicht-geminaler Rekombination kann die Langevin-Rekombinationsrate angenommen werden, so dass für $c_{n_f - p_f}$ gilt:

$$c_{n_f - p_f} = \frac{\mu_n + \mu_p}{\varepsilon_0 \varepsilon}. \tag{3.27}$$

Die Langevin-Rekombination gilt unter der Voraussetzung, dass die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger im Vergleich zum Einfangradius r_c klein ist. Dies ist in organischen Halbleitern auf Grund schmaler Bänder und geringer Beweglichkeiten von unter $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ erfüllt. In Gleichung 3.27 sind μ_n und μ_p die Beweglichkeiten von Elektronen bzw. Löchern.

Die nicht-geminale indirekte Rekombination kann über die Shockley-Read-Hall Theorie beschrieben werden. In dieser für anorganische Halbleiter entwickelten Theorie findet die Rekombination über ein diskretes Niveau in der Mitte der Bandlücke (engl.: “deep trap“), das sowohl Löcher als auch Elektronen einfangen kann, statt [24]. Die Rekombinationsrate wird beschrieben durch:

$$R_{e,St} = \sigma_{e,St} \cdot v_e \cdot n_e \cdot n_{h,St}, \tag{3.28}$$

wobei $n_{h,St}$ die Dichte der mit einem Loch besetzten Störstellen ist, $\sigma_{e,St}$ ihr Einfangquerschnitt, n_e die Dichte der Elektronen und v_e deren Geschwindigkeit. Die Rekombination für Löcher wird in analoger Weise beschrieben.

Auf Grund der unterschiedlichen Abhängigkeiten der Rekombinationen von der Ladungsträger-

dichte ergibt sich eine charakteristische Abhängigkeit des Photostroms einer Solarzelle von der Generation geminaler Paare, je nach dem, welcher Rekombinationsmechanismus vorherrscht. Im Allgemeinen ist die Photostromdichte J_{ph} proportional zur Beleuchtungsintensität Int^{α} [5]. In den Fällen von *geminaler Rekombination* erhält man $\alpha = 1$, im Fall von *direkter nicht-geminaler Rekombination* ist $\alpha = 0,5$ [36, 37]. Des Weiteren konnten Koster und Mihailetchi et al. [38] zeigen, dass im Fall von raumladungsbegrenzten Strömen (SCLC, engl.: "space charge limited currents") der Anstieg des Photostroms mit der Beleuchtungsintensität ebenfalls sublinear ist.

3.2.3 Transportschichten in organischen Solarzellen

Die erste organische Solarzelle mit einer Effizienz von etwa 1 %, wurde 1986 von Tang veröffentlicht [39] und bestand aus einem planaren Heteroübergang aus Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) als Donator-Material und einem Perylen-Derivat als Akzeptor. Als Anode wurde Indium-Zinn-Oxid (ITO) verwendet, als Kathode Silber. Die Struktur dieser Solarzelle ist in Abbildung 3.9(a) dargestellt.

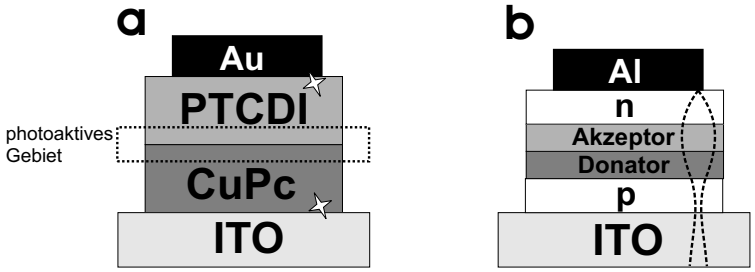


Abb. 3.9: a) Schichtaufbau einer organischen Solarzelle nach Tang [39] und b) einer Solarzelle in p-i-n Architektur mit dotierten organischen Transportschichten. Die Vorteile des Aufbaus b sind: (i) Exzitonengeneration ausschließlich im photoaktiven Gebiet; (ii) keine Löschung von Exzitonen an ITO und Metallkontakt (Sterne in a); (iii) absorbierende Schichten im Intensitätsmaximum positionierbar (gestrichelte Linie in b); (iv) Erleichterung der ohmschen Kontaktierung durch Dotierung.

In Abbildung 3.9(b) ist eine organische Dünnschicht-Solarzelle in p-i-n-Struktur schematisch dargestellt. Die intrinsischen Schichten des photoaktiven Heteroübergangs sind zwischen zwei dotierten, nicht absorbierenden Transportschichten eingebettet. Der Akzeptor wird durch eine n-dotierte organische Schicht und der Donator durch eine p-dotierte Schicht kontaktiert. Im Vergleich zur ur-

sprünglichen Solarzelle von Tang können in diesen Zellen interne Quanteneffizienzen von nahezu 100 % erzielt werden. Die Gründe dafür sind die Folgenden: (i) Die Donator-Akzeptor-Schichten können so dünn hergestellt werden, dass alle generierten Exzitonen den trennenden Übergang erreichen bzw. die Schichtdicke von Donator-Akzeptor-Mischschichten können so gewählt werden, dass ein ausreichender Ladungsträgertransport in diesen stattfinden kann. (ii) Durch das Einbringen von dotierten Transportschichten sind die Exzitonen innerhalb der Donator- und Akzeptor-Schichten lokal vom ITO und Metallkontakt separiert, so dass ein Löschen der Exzitonen an diesen Übergängen verhindert wird. (iii) Die Dicke der Transportschichten ist frei wählbar, so dass die absorbierenden Schichten optimal in das Intensitäts-Maximum von einfallendem und reflektiertem Licht positionierbar sind. (iv) Durch Dotierung kann leicht ein ohmscher Kontakt zwischen Organik und äußeren Kontakten hergestellt werden, wobei die Transportschichten den aktiven Schichten energetisch angepasst werden können.

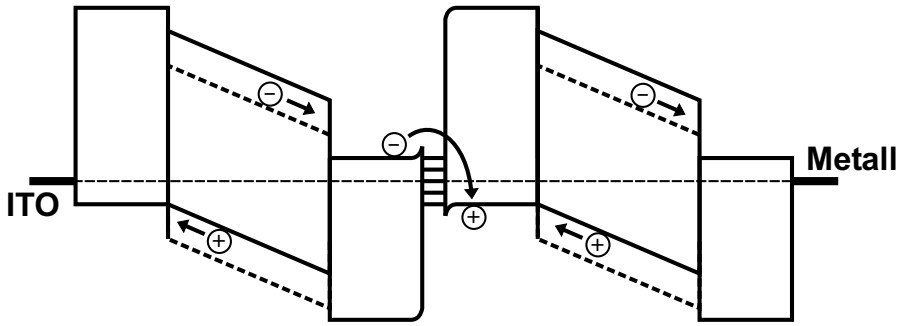


Abb. 3.10: Schematische Darstellung der Schichtfolge und der Energie-Niveaus einer unbelasteten Solarzelle mit Tandem-Struktur nach [40].

Ein weiterer Vorteil von Solarzellenstrukturen mit dotierten Schichten ist die besonders einfache Stapelbarkeit mehrerer Zellen übereinander. In Abbildung 3.10 ist die Struktur einer organischen Tandem-Solarzelle dargestellt [41]. Zwei Solarzellen mit der Schichtfolge p-i-n werden übereinander präpariert. Zwischen den Einzelzellen befindet sich eine Rekombinationsschicht, die bei einem möglichst kleinen Verlust an freier Energie für eine schnelle Rekombination der Ladungsträger sorgt. Es handelt sich um eine Serien-Schaltung von zwei Solarzellen. Die Spannungen der Einzelzellen addieren sich, wobei der Strom durch den geringeren Photostrom der Einzelzellen limitiert wird. Auf Grund der nicht absorbierenden, hoch leitfähigen Transportschichten ist es möglich, die

Dünnschichtoptik innerhalb der Zellen optimal zu nutzen. Einfallendes und am Metall-Kontakt reflektiertes Licht überlagern sich, da die Schichtdicken geringer als die Kohärenzlänge des Lichtes sind. Durch konstruktive und destruktive Interferenz kommt es zu Intensitätsmaxima und -minima in Abhängigkeit von der Wellenlänge und dem Abstand zum Kontakt. Durch geeignete Wahl der Transportschichtdicken können die absorbierenden Materialien des Donator-Akzeptor-Übergangs optimal in den Intensitätsmaxima positioniert werden. Gleichzeitig ist bei der Architektur darauf zu achten, dass beide Einzelzellen denselben Strom unter AM 1,5 liefern. Auf Grund der guten Leitfähigkeit der dotierten Schichten wird die Effizienz des Bauelements nicht durch zusätzliche Serienwiderstände limitiert.

3.2.4 Organische Solarzellen aus kleinen Molekülen: ein Überblick

Die ersten organischen Solarzellen waren Schottky-Dioden, die aus einer Schicht eines organischen Materials zwischen zwei Metallkontakten bestehen. Die Trennung der Exzitonen findet hier auf Grund einer Energieniveauverbiegung des organischen Materials nahe einem Kontakt statt. Die Effizienz dieses Prozesses ist aber gering, weshalb die Wirkungsgrade der Energieumwandlung unter 0,1 % liegen [42, 43, 44].

Die bereits erwähnte Veröffentlichung von Tang [39] (1986) einer Solarzelle aus einer Doppelschicht eines Donator- und eines Akzeptor-Materials mit einer Effizienz von etwa 1 % war ein großer Fortschritt für die organische Solarzelle.

Neben kleinen Molekülen wurde ebenfalls an Doppelschichten und Mischschichten aus Polymeren [45, 46, 47] und an Doppelschichten aus Polymeren und Fullerenen gearbeitet [48]. 1995 wurde von Yu et al. [27] der erste organische Bulk-Heteroübergang, bestehend aus einer Mischschicht aus einem Fulleren und einem Polymer, veröffentlicht.

Shaheen et al. [33] erreichten 2001 eine Effizienz von 2,5 % mit Hilfe einer Mischschicht aus dem Fulleren-Derivat PCBM (1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-1-phenyl-(6,6)-C61) und einem Polymer MDMO-PPV (Poly(2-Methoxy-5-(3,7-Dimethyloctyloxy)- 1,4-Phenylen Vinylen)). Durch die Verwendung von P3HT (Poly(3-Hexylthiophen)) [2, 49] als Donator-Material und durch Ver-

besserung des Produktionsprozesses konnten Effizienzen von 5 % mit organischen Solarzellen aus Polymeren erzielt werden.

Das Konzept des Bulk-Heteroübergangs wurde ebenfalls erfolgreich auf Solarzellen aus kleinen Molekülen angewandt [50, 51, 52, 53]. Meissner et al. [54] erreichten im Jahr 2000 eine Effizienz von etwa 1 %. Die Mischschicht bestehend aus dem Fulleren C_{60} und einem Phthalocyanin ist zwischen reinen Schichten des Phthalocyanins und einem Perylen-Derivat eingebettet. Peumans et. al [29, 55] konnten die Wirkungsgrade von Doppelschicht-Systemen durch das Einfügen einer dünnen Schicht aus BCP (Bathocuproin) zwischen dem Metallkontakt und der Fulleren-Schicht auf mehr als 3 % steigern. Die BCP-Schicht verhindert das Löschen von Exzitonen an dem Metallkontakt, stellt aber keine Barriere für den Elektronentransport dar.

Die ersten organischen Tandem-Solarzellen wurden 1990 von Hiramoto et al. [56] veröffentlicht. Die bisher höchste Effizienz von 5,7 % in organischen Tandem-Solarzellen erzielten Forrest et al. [3, 57] mit einer Kombination aus planarem und Bulk-Heteroübergang mit den Materialien C_{60} und Kupferphthalocyanin (CuPc).

Im Jahr 2000 präsentierten Pfeiffer et al. die Verwendung von dotierten organischen Schichten in Solarzellen [58]. Dadurch konnte der Serienwiderstand der Solarzellen gesenkt werden. 2004 wurde von Männig et al. die erste organische p-i-n Solarzelle veröffentlicht [40]. Drechsel et al. erzielten 2005 mit einer Tandem-Struktur aus zwei übereinander geschichteten p-i-n Solarzellen eine Effizienz von 3,8 % [41].

3.2.5 Effizienz limitierende Faktoren des Materialsystems C_{60}/ZnPc

Die höchsten Wirkungsgrade organischer Solarzellen aus kleinen Molekülen wurden bisher mit Hilfe des Donator-Akzeptor-Systems bestehend aus einem Phthalocyanin (ZnPc, CuPc) und dem Fulleren C_{60} erzielt [55, 29]. Die höchsten Effizienzen in Tandem-Solarzellen wurden ebenfalls mit diesem Materialsystem erlangt [41, 3].

In Abbildung 3.11 ist die externe Quanteneffizienz η_{EQE} einer organischen Dünnschicht Solarzelle in p-i-n Struktur dargestellt, deren Donator-Akzeptor-Übergang aus einer 50 nm dicken Mischschicht aus Zink-Phthalocyanin (ZnPc) und dem Fulleren C_{60} besteht. Zusätzlich sind in der Ab-

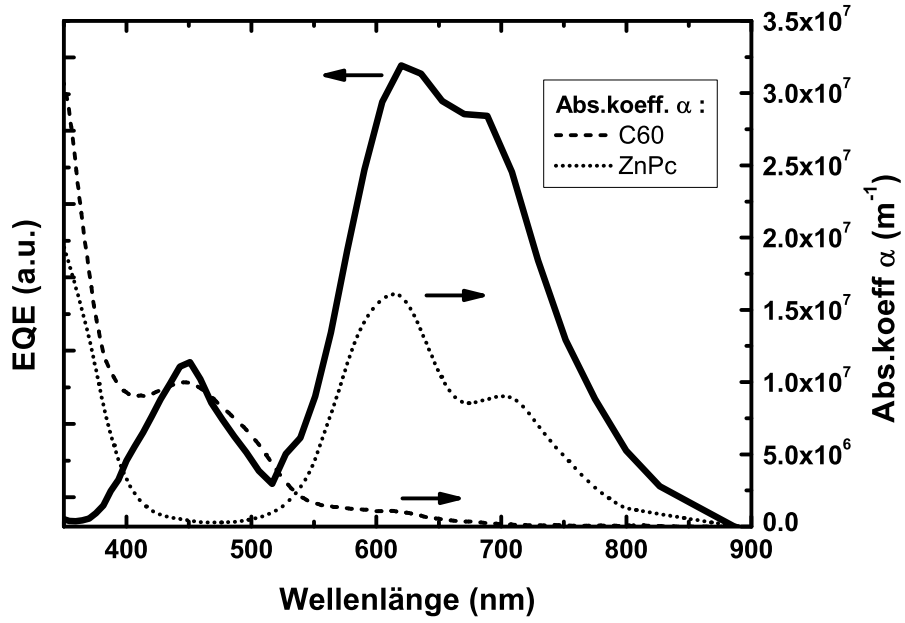


Abb. 3.11: Externe Quanteneffizienz einer organischen Solarzelle mit einer photoaktiven Schicht aus C_{60} und ZnPc (Mischschicht, 50 nm)(durchgezogene Linie). Im Vergleich die Absorptionskoeffizienten von C_{60} (gepunktet) und ZnPc (gestrichelt).

bildung die Absorptionskoeffizienten α der beiden Materialien dargestellt. Die Absorption von Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) ist der des ZnPcs sehr ähnlich. Wie oben erwähnt, repräsentiert dieses Materialsystem das bisher erfolgreichste in organischen Solarzellen aus kleinen Molekülen.

Das EQE-Spektrum besitzt ein Maximum bei etwa 450 nm und zeigt eine Doppel-Peak-Struktur bei 620 und 700 nm. Das erste Maximum ist auf die Absorption von C_{60} zurückzuführen, die zwei weiteren Maxima stimmen gut mit der Absorption von ZnPc überein. Das EQE-Spektrum zeigt ein lokales Minimum bei etwa 500 nm, was auf die geringe Absorption der beiden Materialien in diesem Wellenlängenbereich zurückzuführen ist.

Um die Effizienz von organischen Solarzellen zu steigern, werden Materialien benötigt, welche in den nicht genutzten Wellenlängenbereichen (um 500 nm und oberhalb 800 nm) optisch aktiv sind. Diese Materialien können in Tandem-Solarzellen oder Solarzellen mit mehr als zwei exzitonentrennenden Übergängen mit dem gängigen Material-System C_{60}-ZnPc kombiniert werden. Auch

eine Sensibilisierung in dem entsprechenden Wellenlängenbereich der herkömmlichen Materialien durch Beimischungen ist möglich, so dass größere Bereiche des Sonnenspektrums genutzt werden können.

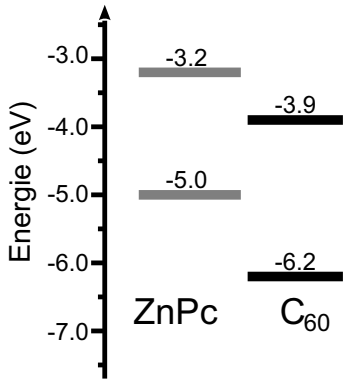


Abb. 3.12: Schematische Darstellung der Energieniveaus von ZnPc und C_{60}. Das untere Niveau bezeichnet das HOMO, das obere das LUMO Niveau.

Neben der nicht vollständigen Photonenausbeute des gesamten Sonnenspektrums besitzt das System C_{60}-ZnPc den weiteren Nachteil einer ungünstigen Anordnung der Energieniveaus zueinander. Die Energieniveaus von ZnPc und C_{60} sind schematisch in Abbildung 3.12 dargestellt. Nach Gleichung 3.22 skaliert die maximal erreichbare Leerlauf-Spannung V_{OC} mit der Energielücke E_g. Als effektive Energielücke ist hier die Differenz zwischen dem LUMO des Akzeptors und dem HOMO des Donators zu betrachten. Die Differenz des LUMOs von C_{60} und des HOMOs von ZnPc beträgt 1,1 eV. Um die Energieausbeute jedes getrennten Exzitons zu maximieren, muss die effektive Energielücke zwischen dem HOMO des Donators und dem LUMO des Akzeptors maximiert werden. Gleichzeitig müssen die Energieniveaus von Donator und Akzeptor einen hinreichenden Versatz aufzeigen, um eine effiziente Trennung der Exzitonen herbeizuführen. Die Exzitonen relaxieren nach Anregung schnell in den niedrigsten exzitonischen Zustand. Dieser kann in ZnPc durch eine lineare Anpassung der niederenergetischen Flanke der Absorption (800 nm) abgeschätzt werden, was einer Energie von 1,55 eV entspricht. Der niederenergetischste exzitonische Zustand in C_{60}, der bevölkert wird, ist ein Triplett-Zustand mit einer Energie von 1,65 eV [5]. Die Trennung eines Exzitons in ein Loch auf dem HOMO von ZnPc und ein Elektron auf

dem LUMO von C_{60} führt zu einem Energieverlust von etwa 0,45 eV bzw. 0,55 eV. Dieser Energieverlust ist größer, als für eine effektive Trennung von Exzitonen mit Energien von 1,55 eV bzw. 1,65 eV benötigt wird. Durch die ungünstige Anordnung der Energie-Niveaus von ZnPc und C_{60} wird also Energie verschwendet. Mit diesem System werden experimentell maximale Werte von Leerlauf-Spannungen von etwa 0,5 V bei Raumtemperatur und unter Beleuchtung von einer Sonne (AM1,5; 100 mW/cm^2) erzielt.

Um die Effizienz von organischen Solarzellen aus kleinen Molekülen weiter steigern zu können, sind also neue Materialien mit hoher Absorption in Wellenlängenbereichen, welche nicht von den herkömmlichen Materialien (insbesondere C_{60} und ZnPc) abgedeckt werden, erforderlich. Des Weiteren kann eine Steigerung der Effizienz durch eine effektivere Anordnung der Energieniveaus zueinander erzielt werden. Durch eine Minimierung des Energieverlustes der absorbierten Energie durch Relaxation in den energetisch niedrigsten exzitonischen Zustand (z.B. C_{60}: Photonenenergie bei 450 nm $\cong$ 2,8 eV; niedrigster exz. Zustand: Triplett 1,65 eV) kann die effektive Energielücke zwischen LUMO des Akzeptors und HOMO des Donators und damit V_{OC} bei gleichzeitiger effektiver Trennung der Exzitonen weiter angehoben werden.

3.2.6 Tandemzellen mit einer Absorption von 400 nm bis 800 nm

Im vorigen Abschnitt wurde die Notwendigkeit aufgezeigt, neue Materialien zu finden, die das herkömmliche Materialsystem C_{60} und ZnPc in Tandem-Solarzellen ergänzen. In diesem Abschnitt wird vorgestellt, wie eine ideale Tandem-Zellen-Struktur aussehen kann und welche Effizienzen erreichbar sind.

In Abbildung 3.13 ist das AM 1,5 Spektrum (100 mW/cm^2) sowie das Integral des Spektrums ab 400 nm dargestellt. Es soll eine Tandem-Solarzelle konstruiert werden, die zwischen 400 nm und 800 nm photoaktiv ist. Dies ist eine realistische Annahme, da auf Grund der Absorption von Glas, ITO und Transportschichten unterhalb von 400 nm nur wenige Photonen zur Verfügung stehen. Das Maximum von 800 nm wurde gewählt, da dies die minimale Absorption von ZnPc ist und bisher keine Materialien zur Verfügung stehen, die hinreichend stark bei längeren Wellenlängen absorbieren.

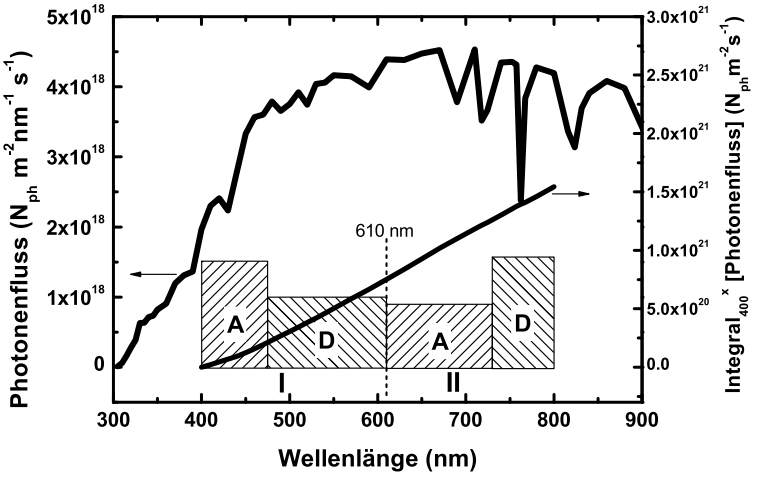


Abb. 3.13: Photonenfluss des AM 1,5 Spektrums (global). Die rechte Skala zeigt das Integral des Spektrums von 400 nm bis 800 nm. In der Einfügung sind Absorptionsspektren von zwei fiktiven Donator-Akzeptor-Systemen schematisch dargestellt.

Die Tandem-Struktur besteht aus der Einzelzelle **I** mit einem Donator-Akzeptor-Übergang, dessen Materialien im niedrigeren Wellenlängenbereich bis 610 nm absorbieren und der Einzelzelle **II**, welche bei höheren Wellenlängen von 610 nm bis 800 nm absorbiert. Die Absorption wurde so gewählt, dass die Anzahl der Photonen, welche durch das AM 1,5 Spektrum bereitgestellt wird, in beiden Wellenlängenbereichen gleich ist, was $7,5 \cdot 10^{20}$ Photonen pro Quadratmeter und Sekunde entspricht. Wenn man ein η_{EQE} von 80 % annimmt, ergibt dies einen Photostrom von 9,6 mA/cm^2 (bei Beleuchtung mit AM1,5; 100 mW/cm^2).

Die maximale Leerlauf-Spannung V_{OC} wird durch die Anordnung der Energie-Niveaus der Donator- und Akzeptor-Materialien zueinander bestimmt (Gleichung 3.22). Wir setzen voraus, dass der niedrigste energetische exzitonische Zustand in der Einzelzelle **I** der Absorption von 610 nm entspricht (2.0 eV) und in der Zelle **II** dem entsprechend etwa 1,5 eV (800 nm) beträgt. In dieser Arbeit wird gezeigt werden, dass ein System, welches Exzitonen mit einer Energie von 1.55 eV effizient trennt, ein V_{OC} von 0,95 V erreichen kann. Dem zufolge kann Struktur **I** ein V_{OC} von 1,4 V und **II** ein V_{OC} von 0,9 V erreichen, so dass die Tandem-Struktur eine maximale V_{OC} von 2,3 V besitzt.

Wird in der Einzelzelle **I** C_{60} als Akzeptor verwendet, kann diese ein V_{OC} von etwa 1 V errei-

chen [59]. In dieser Arbeit wird gezeigt werden, dass eine Steigerung der Leerlaufspannung über 1 V durch Erhöhung der Energieniveauversatzes in Donator-Akzeptor-Systemen mit C_{60} zu einer ineffizienten Exzitonentrennung führt.
Verwendet man in der Struktur **II** die Materialkombination C_{60} und ZnPc, liefert diese eine Spannung von etwa 0,5 V . Bei Verwendung von C_{60} als Akzeptor in der Tandem-Zelle ergibt sich demnach ein V_{OC} von 1,5 V.
Maximale Füllfaktoren FF, die in organischer Dünnschicht-Photovoltaik im Institut für Angewandte Photophysik erreicht worden sind, betragen etwa 70 %. Aus diesen Zahlen berechnet sich eine Effizienz von 10,1 % in Tandem-Zellen mit C_{60} als Akzeptor.
Um die Effizienz zu steigern, ist es notwendig, neben dem gut bekannten Materialsystem C_{60} und ZnPc weitere Materialien mit hoher Absorption und geeigneten Energie-Niveaus für die organische Photovoltaik nutzbar zu machen.

3.3 Zusammenfassung

Das Kapitel wird im Folgenden stichpunktartig zusammengefasst:

- Die klassische Beschreibung von Solarzellen mit Hilfe der Shockley-Gleichung wurde skizziert.
- Mit Hilfe des Gärtner-Modells wird eine Spannungsabhängigkeit des Photostroms eingeführt.
- Der Transport von Ladungsträgern in einer Solarzelle, hervorgerufen durch Konzentrationsgefälle und elektrischem Feld, wird durch Quasi-Fermi-Niveaus beschrieben.
- Um die Leerlaufspannung in einer idealen Solarzelle zu maximieren, wird die photoaktive Schicht mit semipermeablen Membranen Kontaktiert. Die Leerlaufspannung multipliziert mit e stimmt hier mit der Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus in der aktiven Schicht überein.
- Die Mechanismen der organischen Photovoltaik werden beschrieben.

- Die Rekombinationsmechanismen von geminalen und nicht-geminalen Ladungsträgerpaaren werden diskutiert.
- Die Funktion von dotierten Schichten von organischen Solarzellen wird beschrieben.
- Es werden Strategien zur Erhöhung der Effizienzen der bisher erfolgreichsten organischen Solarzellen kleiner Moleküle aus einem Phthalocyanin und C_{60} aufgezeigt.

4 Materialien und Experimente

In diesem Kapitel werden die organischen Materialien vorgestellt, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Im Anschluss werden die experimentellen Aufbauten und die Messmethoden vorgestellt.

4.1 Farbstoffe und Dotanden

Die chemischen Strukturen der organischen Materialien, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind in den Abbildungen 4.1, 4.2, 4.3 und 4.4 dargestellt. Es handelt sich um kleine Moleküle, die durch Erhitzen im Vakuum sublimieren und so als dünne Schicht auf ein Substrat aufgebracht werden können. Voraussetzung für diesen Prozess ist eine höhere Zersetzungstemperatur der Materialien im Vergleich zu der Sublimationstemperatur. Diese Voraussetzung begrenzt die Größe und das Gewicht der verwendbaren Moleküle.

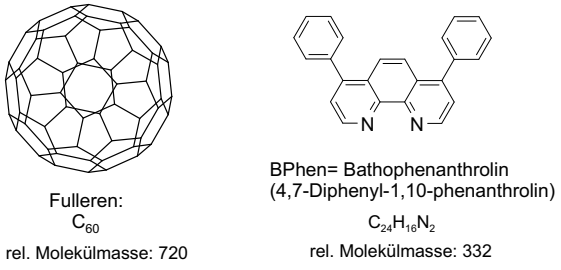
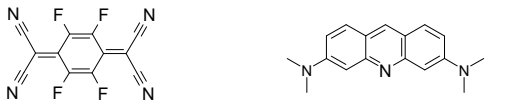


Abb. 4.1: In der Arbeit verwendete Elektronentransportmaterialien C_{60} und BPhen. C_{60} wird insbesondere als Akzeptor-Material eingesetzt. Dünne Schichten (6-10 nm) von BPhen zwischen C_{60} und einem Aluminium-Kontakt führen zu einer nahezu ohmschen Kontaktierung.

Die Materialien, die in den hier vorgestellten Solarzellen als Elektronentransportmaterialien verwendet werden, sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Das Fulleren C_{60} und Derivate von C_{60} wie

PCBM (6,6-Phenyl-C61-Butylsäure Methylester) werden häufig als Elektronentransportmaterialien und als Akzeptor-Materialien in organischen Solarzellen verwendet. Ein Grund für die häufige Verwendung dieses Materials liegt in der hohen Elektronenbeweglichkeit μ_e, die bis zu 6 cm $(Vs)^{-1}$ erreichen kann [60, 61]. C_{60} besitzt ein Absorptionsmaximum λ_{max} bei 345 nm und eine Sublimationstemperatur von etwa 350°C. Man beobachtet eine hohe Interkombinationsrate [62], was dafür sorgt, dass die durch Absorption generierten Singulett-Exzitonen schnell in Triplett-Exzitonen mit einer Energie von etwa 1,65 eV [5] überführt werden. Dies ist der Grund für eine hohe Exzitonendiffusionslänge von etwa 40 nm [29].



F_4-TCNQ: 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyano-chinodimethan
$C_{12}F_4N_4$
rel. Molekülmasse: 276

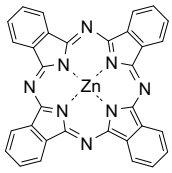
AOB: 3,6-Bis(dimethylamino)acridin
$C_{17}H_{19}N_3$
rel. Molekülmasse: 265

Abb. 4.2: Molekülstrukturen des p-Dotanden F_4-TCNQ und des n-Dotanden AOB.

Um die Leitfähigkeit von C_{60} zu erhöhen, kann die Ladungsträgerdichte in C_{60}-Schichten durch Beimischung von organischen Dotanden erhöht werden. In dieser Arbeit wurde als Dotand 3,6-bis(Dimethylamino)Acridin (AOB) [19] (Abbildung 4.2) und NDN1 (Novaled GmbH, Dresden) in C_{60} verwendet.

Als weiteres Elektronentransportmaterial wurde Bathophenanthrolin (BPhen) verwendet. Es ist dem Material Bathocuproin (BCP) in Struktur und Wirkungsweise sehr ähnlich. BPhen und auch BCP werden in organischen Solarzellen als dünne Schicht (5-10 nm) zwischen Elektronentransportmaterial (häufig C_{60}) und dem Metallkontakt verwendet [29, 59]. Durch das Aufbringen des Metallkontaktes werden elektronische Zustände in der Energielücke des Materials geschaffen, was eine nahezu ohmsche Kontaktierung der Organik zum Metall zur Folge hat.

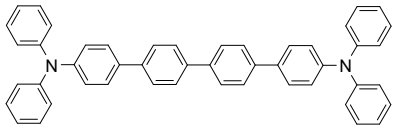
In Abbildung 4.3 sind die in dieser Arbeit verwendeten Löchertransportmaterialien (HTL, engl.: „hole transport layer“) dargestellt. Die Materialien können auch als Donator-Materialien an einem exzitonentrennenden Übergang eingesetzt werden. Metallphthalocyanine wie ZnPc, CuPc und VoPc sind in organischen Solarzellen als löcherleitende Halbleiter etabliert [40, 63, 64]. Auf



Zinc-Phthalocyanin
(ZnPc)

$C_{32}H_{18}N_8Zn$

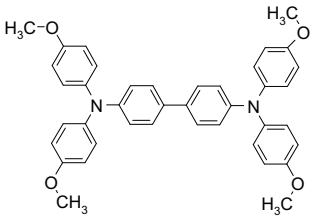
rel. Molekülmasse: 579



4P-TPD: 4,4'-Bis-(N,N-diphenyl
amino)-quaterphenyl

$C_{48}H_{36}N_2$

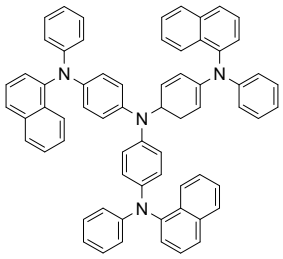
rel. Molekülmasse: 640



MeO-TPD: N,N,N',N'-Tetrakis
(4-methoxyphenyl)-benzidin

$C_{40}H_{36}N_2O_4$

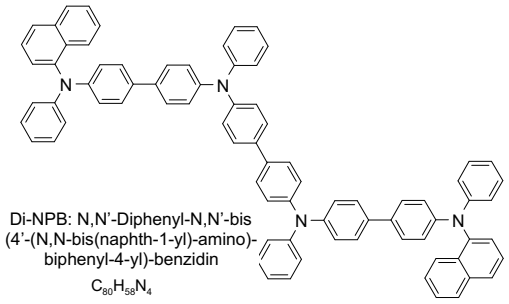
rel. Molekülmasse: 608



1-TNATA: 4,4',4"-Tris(1-naphthyl
phenylamino)triphenylamin

$C_{66}H_{50}N_4$

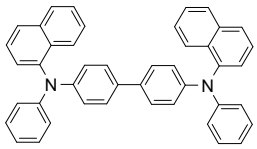
rel. Molekülmasse: 898



Di-NPB: N,N'-Diphenyl-N,N'-bis
(4'-(N,N-bis(naphth-1-yl)-amino)-
biphenyl-4-yl)-benzidin

$C_{80}H_{58}N_4$

rel. Molekülmasse: 1074



α-NPB: 4,4'-Bis(N-(1-naphthyl)-
N-phenyl-amino)-biphenyl

$C_{43}H_{31}N_2$

rel. Molekülmasse: 575

Abb. 4.3: Molekülstrukturen der Löchertransportmaterialien, die in dieser Arbeit verwendet wurden. ZnPc, 4P-TPD und MeO-TPD werden hier auch als Donator-Materialien in exzitonentrennenden Heteroübergängen verwendet. Alle hier abgebildeten Löchertransportmaterialien bis auf 4P-TPD können mit F_4-TCNQ und mit NDP2 p-dotiert werden.

Grund der hohen Absorption (Absorptionskoeffizienten bis zu $10^{-5}\mathrm{cm}^{-1}$) und der hohen Stabilität werden Effizienzen von etwa 5 % mit Solarzellen aus Metallphthalocyaninen und C_{60} erreicht [3]. Das Ionisationspotential (IP) von ZnPc liegt bei 5,0 eV [15]. Die Elektronenaffinität von ZnPc lässt sich aus der Position von IP und der energetisch niedrigsten optischen Anregung von 1,55 eV abschätzen. Es ergibt sich eine Elektronenaffinität von etwa 3,2 eV für ZnPc, wenn man eine Exzitonenbindungsenergie von 0,25 eV annimmt.

Das Material 4,4'-Bis-(N,N-diphenylamino)-quaterphenyl (4P-TPD) wird in Kapitel 5 als Donator-Material in Kombination mit C_{60} untersucht. 4P-TPD wurde bereits als blauer Singulett-Emitter [65] und als dünne Löchertransportschicht [59] eingesetzt. Als dünne Schicht besitzt es ein λ_{max} von 365 nm und ein Ionisationspotential von 5,6 eV.

N,N,N',N'-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidin (MeO-TPD) wurde bereits häufig in Veröffentlichungen des Institutes für Angewandte Photophysik (IAPP) als p-dotierte Löchertransportschicht in organische Solarzellen [40, 66, 67] und in organischen Leuchtdioden [68, 69] verwendet. Das Material kann aber auch wie in Kapitel 6 als Donator-Material fungieren. Mit einem Ionisationspotential von 5,1 eV [68] und einer hohen Löcherbeweglichkeit ist dieses schwach absorbierende Material als Löchertransporter in Kombination mit ZnPc besonders geeignet [41].

4,4',4"-Tris(1-naphthylphenylamino)triphenylamin (1-TNATA) [70] ist MeO-TPD in Bezug auf die Energieniveaus sehr ähnlich, es werden aber geringere Leitfähigkeiten in diesem Material im Vergleich zu MeO-TPD erzielt. Das Material besitzt im Vergleich zu MeO-TPD eine höhere Glasübergangstemperatur T_g, was zu einer höheren Stabilität der Bauelemente führt. Im Folgenden wird 1-TNATA als TNATA bezeichnet.

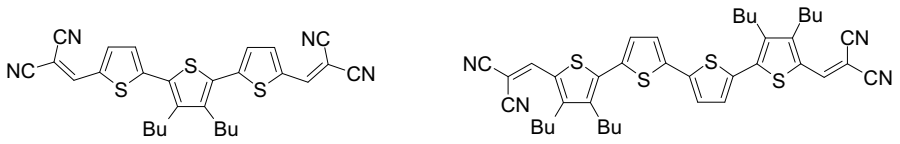
Das Material 4,4'-Bis(N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)-biphenyl (α-NPB) wird ebenfalls als Löchertransportmaterial eingesetzt. Von dünnen α-NPB-Schichten wird ähnlich wie bei MeO-TPD und TNATA auf Grund der großen Energielücke nur ein geringer Anteil des Sonnenspektrums absorbiert. Im Gegensatz zu MeO-TPD und TNATA besitzt α-NPB ein höheres Ionisationspotential von etwa 5,4 eV. Das Material wird im Folgenden als NPB bezeichnet.

N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(4'-(N,N-bis(naphth-1-yl)-amino)-biphenyl-4-yl)-benzidin (Di-NPB) besitzt im Vergleich zu NPB ein höheres T_g, was wiederum zu einer Erhöhung der thermischen

Stabilität von Di-NPB Schichten führt. Das Ionisationspotential liegt bei etwa 5,4 eV.

Alle Löchertransportmaterialien aus Abbildung 4.3 (bis auf 4P-TPD) lassen sich effizient mit dem Dotanden 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyano-chinodimethan (F_4-TCNQ) (Abbildung 4.2) dotieren (Abschnitt 2.6.1). Durch diese p-Dotierung können die Leitfähigkeiten der Schichten um mehrere Größenordnungen erhöht werden [16]. F_4-TCNQ besitzt eine hohe Elektronenaffinität von etwa 5,1 eV [16], die im Vergleich zu reinem TCNQ [71] um etwa 0,34 eV durch die hohe Elektronegativität der Fluoratome verringert ist.

Neben F_4-TCNQ wurde auch der Dotand NDP2 der Novaled GmbH, Dresden in einigen Bauelementen dieser Arbeit verwendet. NDP2 besitzt im Vergleich zu F_4-TCNQ eine höhere Verdampfungstemperatur. Die Präparation der organischen Bauelemente wird dadurch erleichtert und die Stabilität erhöht. Die Struktur von NDP2 kann aus patentrechtlichen Gründen nicht offen gelegt werden. Der Dotierungseffekt durch NDP2 beruht aber auf der selben physikalischen Grundlage wie bei F_4-TCNQ.



DCV3T: 5,5''-Dicyanovinylen-3',4'-dibutyl-2,2':5',2''-terthiophen
$C_{28}H_{24}N_4S_3$
rel. Molekülmasse: 512

DCV4T: 5,5''' -Dicyanovinylen-3,4,3''',4''' -tetrabutyl-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen
$C_{40}H_{42}N_4S_4$
rel. Molekülmasse: 706

Abb. 4.4: Molekülstruktur der in dieser Arbeit untersuchten Oligothiophenderivate mit Dicyanovinyl-Endgruppen: DCV3T und DCV4T.

In Abbildung 4.4 sind zwei Materialien dargestellt, die in Kapitel 6 näher untersucht werden. Diese neuen Oligothiophenderivate wurden von Prof. Bäuerle (Universität Ulm) synthetisiert und im Rahmen dieser Arbeit erstmals in Solarzellen eingesetzt. Durch funktionalisierende Endgruppen konnte die Energielücke gesenkt werden, so dass die Materialien eine hohe Absorption im Bereich von 550 nm besitzen. In Tabelle 4.1 sind die verwendeten organischen Materialien mit einigen spezifischen Materialparametern zusammengefasst.

Alle Materialien bis auf DCV3T und DCV4T wurden wenigstens einmal durch Gradientensublimation gereinigt. Auf Grund der geringen Materialmengen der Oligothiophenderivate und Kom-

plikationen durch Zersetzung der Materialien während der Gradientensublimation wurde auf die Gradientensublimation von DCV3T und DCV4T verzichtet. Um dennoch eine möglichst hohe Reinheit der Materialien zu erhalten, wurden die Oligothiophenderivate etwa 24 Stunden auf eine Temperatur geringfügig unterhalb der Sublimationstemperatur im Ultrahochvakuum erhitzt.

Material	Hersteller	IP (eV)	A (eV)	ρ (g/cm^3)
C_{60}	Alfa Aesar	6,2 [72]	3,9 [73]	2,00
BPhen	Sensient	6,7 [74]	3,2 [74]	1,24
AOB				0,736 in C_{60}
ZnPc	Alfa Aesar	5,0 [15]	3,2	1,63
4P-TPD	Sensient	5,6	2,2	1,17
TNATA	Sensient	5,1 [70]	1,7	1,25
α-NPB	Sensient	5,4	2,0	1,25
Di-NPB	Sensient	5,4	2,0	1,20
MeO-TPD	Sensient	5,1 [68]	1,7	1,25
F_4-TCNQ	Aldrich	8,3 [17]	$\approx$ 5,1 [16]	0,567 in MeO-TPD 0,779 in ZnPc 0,308 in DiNPB 0,385 in TNATA
DCV3T	Prof. Bäuerle Ulm	6,1	3,7	1,37
DCV4T	Prof. Bäuerle Ulm	5,8	3,6	1,37

Tab. 4.1: Verwendete organische Materialien mit Angabe des Ionisationspotentials IP und der Elektronenaffinität A und der verwendeten Dichten ρ. Die Werte des IPs von 4P-TPD, α-NPB, DCV3T und DCV4T stammen aus UPS-Messungen am IAPP. Die Elektronenaffinitäten wurden, falls nicht anderweitig vermerkt, aus der Position des Ionisationspotentials und der niedrigsten optischen Anregung berechnet, wobei 0,3 eV für die Exzitonenbindungsenergie angenommen wurde. Die Angabe der Dichten der Dotanden AOB und F_4-TCNQ in verschieden Matrixmaterialien beruht auf der Annahme, dass die Dichte der Matrix durch Dotierung unbeeinflusst bleibt. Dies erlaubt die Angabe der Dotierungskonzentration einer Matrix mit einem Dotanden in einem Molekülverhältnis oder mol %.

4.2 Experimente

4.2.1 Vakuumsystem und Probenpräparation

Alle organischen Schichten wurden durch thermisches Verdampfen im Ultrahochvakuum (UHV $< 2 \cdot 10^{-6}$Pa) hergestellt. Die organischen Materialien werden in Verdampfern der Firma Creaphys im UHV erhitzt. Das Material befindet sich in Keramikküvetten, die von Heizwendeln aus Wolfram umgeben sind. Die Temperatur wird mittels eines Ni/CrNi-Thermoelements gemessen und durch ein Gerät der Firma Eurotherm geregelt. Gold wird aus einem Molybdänschiffchen verdampft, Aluminium aus einem weiteren speziell entwickelten Keramikverdampfer der Firma Creaphys.

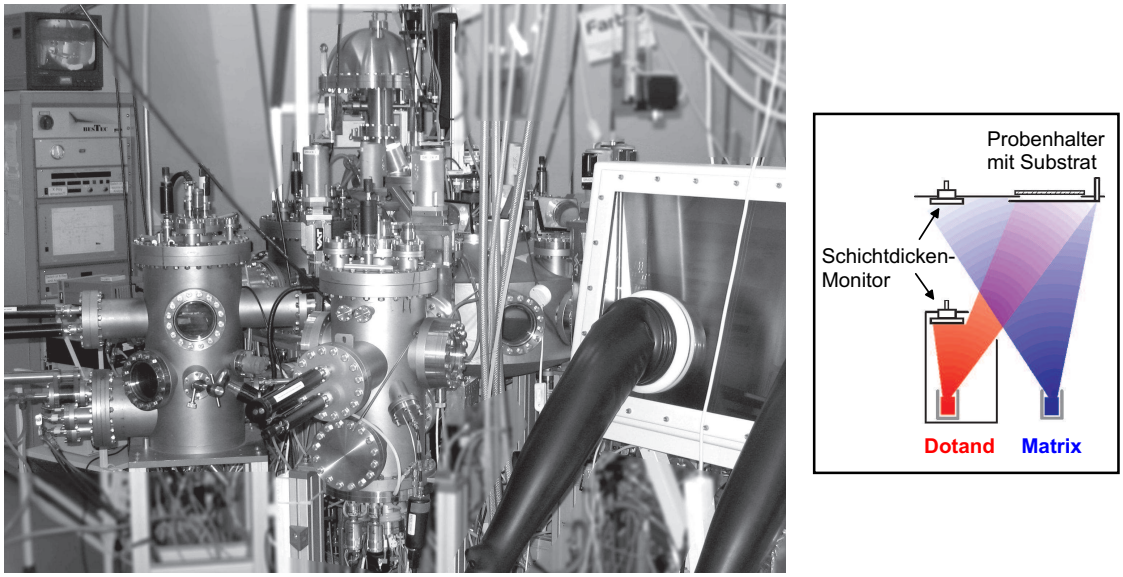


Abb. 4.5: Links: UHV Mehrkammeraufdampfanlage. An diese ist eine Glovebox mit Sonnensimulator angeschlossen. Im Hintergrund ist die UPS-XPS Anlage zu erkennen. Rechts: Schematische Darstellung der Mischverdampfung nach [17].

In Abbildung 4.5 (links) ist die Mehrkammer-UHV-Anlage abgebildet. Diese Anlage ermöglicht die Präparation von n- und p-dotierten Schichten und die Metallkontaktierung in verschiedenen Kammern, ohne das Vakuum zu unterbrechen.

Die Bestimmung der Schichtdicke der organischen Schichten erfolgt durch Schwingquarze (Abbildung 4.5, rechts). Bei einer Koverdampfung von z.B. Matrix-Material und Dotand werden die

Schichtdicken separat gemessen. Die Verschiebung der Eigenfrequenz der Schwingquarze auf Grund der Materialdeposition wird über einen Depositions-Monitor XTM/2 der Firma Leybold Inficon in Schichtdicken umgerechnet.

Die Solarzellen werden auf Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichteten Glasssubstraten ($2,5\,\text{mm} \times 2,5\,\text{mm}$, TFD Thin Film Devices Inc., $< 50\,\Omega$/square) hergestellt. Die Substrate werden in folgender Reihenfolge in einem Ultraschallbad gereinigt: Extran (Glasreinigungsmittel), Aceton, Ethanol. Die Substrate werden anschließend mit Stickstoff trocken geblasen und mit dem Polymer Opti-Clean (Lot-Oriel GmbH) geschützt. Die Polymerschicht wird erst kurz vor dem Einschleusen des Substrates in die UHV-Anlage entfernt. Die Schichten werden mit Hilfe von Schattenmasken auf das Substrat aufgebracht. Es wurden drei bzw. vier Solarzellen auf einem Substrat präpariert. Die Solarzellen besitzen eine aktive Fläche von 3 bis $6\,\text{mm}^2$, definiert durch den Überlapp von ITO und Metallkontakt.

4.2.2 Solarzellenmessplatz

Der Solarzellenmessplatz besteht aus einem Sonnensimulator SOL 1200 (Hoenle AG), der eine Fläche von etwa 10 cm mal 10 cm in einer Glovebox (N_2-Atmosphäre) ausleuchtet. Die Glovebox ist direkt an das Vakuumsystem angeschlossen, so dass die Solarzellen zu keiner Zeit der Luft ausgesetzt sind. Die Lichtintensität wird an der Position der Probe mit einer Silizium-Referenzzelle (Outdoor-Referenzzelle des Frauenhofer Institutes für Solare Energiesysteme, Freiburg, kalibriert für AM 1,5) kalibriert. Die Lichtintensität lag zwischen $110\,\text{mW/cm}^2$ und $140\,\text{mW/cm}^2$.

Strom-Spannungs-Kennlinien wurden mit einer SMU236 der Firma Keithley aufgenommen. Zur Variation der Lichtintensität wurden spektralneutrale Metall-Graufilter verwendet. Zur Beleuchtung der Solarzellen mit monochromatischem Licht wurden Metall-Interferenzfilter verwendet. Die Kalibrierung dieser Messungen erfolgte mit einem Photometer der Firma Newport Corporation, Irvine (USA).

4.2.3 Photoaktionsmessplatz

Zur Messung der externen Quanten-Effizienz am Photoaktionsmessplatz befindet sich die Solarzelle in einem Behälter unter Stickstoffatmosphäre. Die Beleuchtung erfolgt mittels einer Xenon-Lampe (R150-9) der Firma ILC-Technologies, deren Licht über einen Gittermonochromator auf die ansonsten abgedunkelte Probe fällt. Die Kalibrierung der Lichtintensität erfolgt mit einem Photometer der Firma Newport Corporation. Durch die Anpassung des Spektrums an die mit Hilfe der Metall-Interferenzfilter bestimmten externen Quanten-Effizienzen erhält man ein Spektrum mit absoluten Werten.

4.2.4 UPS-XPS-Aufbau

Photoelektronenspektroskopie (PES) mit ultraviolettem Licht (UPS) und mit Röntgenstrahlung (XPS) sind zwei seit langem bekannte Methoden, um die energetischen Zustände an Oberflächen von Metallen und Halbleitern zu untersuchen.

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem äußeren Photoeffekt, welcher im Jahr 1905 von Einstein erklärt wurde. Diese damals revolutionäre Theorie beschreibt Licht mit der Wellenlänge ν als Teilchenstrom aus Quanten mit der Energie $E_L = h\nu$. Wird ein Lichtquant (Photon) von einem Medium absorbiert und ist dessen Energie größer als die Ionisierungsenergie (IE), können Elektronen mit der maximalen kinetischen Energie E_{kin}^{max} das Medium verlassen [75]:

$$E_{kin}^{max} = h\nu - IE. \tag{4.1}$$

In einem N-Elektronensystem lässt sich E_{kin} allgemeiner darstellen:

$$E_{kin} = h\nu - [E(N-1) - E(N)], \tag{4.2}$$

wobei $E(N)$ und $E(N-1)$ die Energien des Systems mit N bzw. $N-1$ Elektronen sind. Die Messmethoden UPS und XPS unterscheiden sich in der Frequenz der eingestrahlten elektromagnetischen Strahlung. Die verwendeten Energien liegen bei UPS zwischen 10 und 40 eV, bei XPS

liegen die Energien bei 1 bis 2 keV. Aus diesem Grund werden mit UPS die relativ schwach gebundenen Valenzelektronen des untersuchten Materials herausgeschlagen, während die höhere Energie der Photonen der XPS-Messung die Ionisierung von stärker gebundenen Elektronen der Kernniveaus der Atome zulässt. Damit ist UPS besonders geeignet, die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO) eines molekularen Festkörpers zu untersuchen, während mit XPS eine Änderung der chemischen Umgebung von Atomen nachzuweisen ist.
Auf Grund der geringen freien Weglänge von Elektronen zwischen 10 eV und 2 keV in Festkörpern sind UPS und XPS besonders oberflächensensitive Messmethoden.

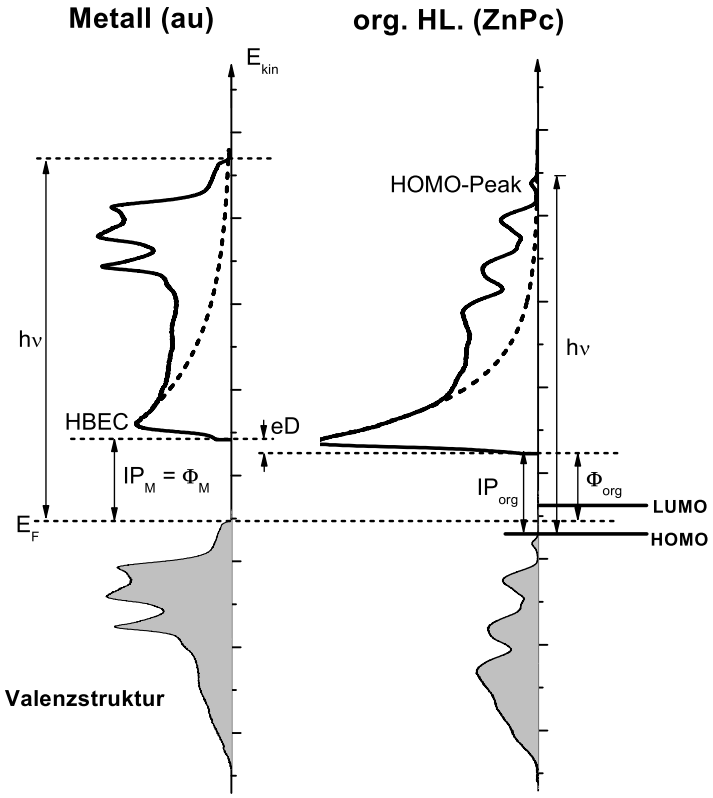


Abb. 4.6: Prinzip der Photoelektronenspektroskopie; Durch Anregung der Elektronen mit der Photonen der Energie $h\nu$ wird die Zustandsdichte der Valenzstruktur auf eine Verteilung der kinetischen Energie übertragen.

Abbildung 4.6 zeigt schematisch das Prinzip der Photoelektronenspektroskopie. Abgebildet ist die Valenzstruktur der Elektronen nahe der Fermi-Energie E_F in einem Metall (links) und in ei-

nem organischen Halbleiter (rechts) und die entsprechenden UP-Spektren. Durch Anregung der Elektronen mit der Photonen der Energie $h\nu$ wird die Zustandsdichte der Valenzstruktur bei Überwindung der Austrittsarbeit Φ auf eine Verteilung der kinetischen Energie übertragen.

$$E_{kin} = h\nu - \Phi - E_B \tag{4.3}$$

Der Anstieg des gemessenen Spektrums bei niedrigen kinetischen Energien wird als HBEC (engl.: „high binding energy cutoff“) bezeichnet. Diese Kante wird von den Elektronen bestimmt, deren kinetische Energie gerade groß genug ist, um die Probe zu verlassen und im Detektor nachgewiesen zu werden. Die Position des HBEC ist ein Maß für die Austrittsarbeit. Das dem HBEC folgende breite Maximum wird von Sekundärelektronen hervorgerufen. Die Verteilung dieser Elektronen wird in Abbildung 4.6 durch eine gestrichelte Linie in den gemessenen Spektren angedeutet.

Das Spektrum endet bei hohen kinetischen Energien im Falle von Metallen mit der Fermi-Kante und bei organischen Halbleitern mit dem HOMO-Peak. Aus der Breite des Spektrums kann das Ionisationspotential IP berechnet werden:

$$IP = h\nu - \left(E_{kin,max} - E_{kin,min}\right). \tag{4.4}$$

Im Falle von Metallen stimmt IP mit der Austrittsarbeit Φ_M überein. Mit der Annahme, dass die Fermi-Energie in beiden Messungen übereinstimmt, berechnet sich die Austrittsarbeit von organischen Materialien Φ_{org} zu:

$$\Phi_{org} = \Phi_M - E_M^{HBEC} + E_{org}^{HBEC}, \tag{4.5}$$

wobei E_M^{HBEC} und E_{org}^{HBEC} die minimalen Energien der Elektronen im UP-Spektrum des Metalls bzw. der Organik sind. Um die Verbiegung der Energieniveaus an der Grenzfläche von organischen Halbleiter zu einem Metallsubstrat oder zwischen zwei organischen Halbleitern zu beobachten, kann die Entwicklung der Spektren mit Erhöhung der aufliegenden organischen Schicht gemessen werden [76, 77]. Die Summe der Verbiegung der Energieniveaus $V_{b,tot}$ kann aus der Verschiebung

des UP-Spektrums mit Erhöhung der Schichtdicke oder durch die energetische Verschiebung der Kernniveaus geeigneter Elemente, gemessen mit XPS, bestimmt werden. Mit Hilfe von ΔE_{HBEC}, der Positionsänderung von HBEC der unterliegenden Schicht und der dicken aufliegenden organischen Schicht, lässt sich die Energie des Übergangsdipols eD bestimmen:

$$eD = -\left[\Delta E_{HBEC} - V_{b,tot}\right]. \tag{4.6}$$

Im Folgenden soll beschrieben werden, wie die Position der Fermi-Kante, des HBEC, des HOMO-Maximums und des HOMO-onsets aus den UP-Spektren ermittelt wurde.

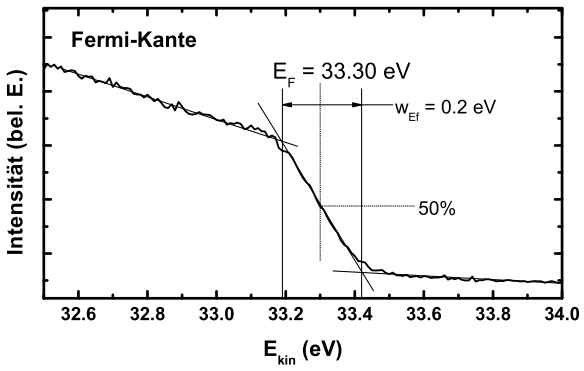


Abb. 4.7: UP-Spektrum einer polykristallinen Goldschicht im Bereich der Fermi-Kante. Gezeigt ist die Bestimmung der Position der Fermi-Energie (siehe Text).

Abbildung 4.7 zeigt das UP-Spektrum einer polykristallinen Goldschicht im Bereich der Fermi-Kante. Um die Position der Fermi-Energie E_F werden zunächst zwei Geraden an den oberen und unteren Teil der Stufe angepasst. Die Schnittpunkte mit einer dritten Geraden an der Flanke bilden ein Intervall mit einer Breite von etwa 200 meV. Der Energiewert bei 50 % der Breite des Intervalls entspricht E_F.

Um die Position von HBEC zu bestimmen, wurde eine Gerade an den linearen Bereich der Flanke zwischen etwa 30 % und 70 % des Maximums des Sekundärelektronen-Peaks angepasst (Abbildung 4.8, links). Abbildung 4.8 (rechts) zeigt den Bereich des Spektrums hoher kinetischer Energie. Nach Abzug des Untergrundes der Sekundärelektronen wird die Position des HOMO-

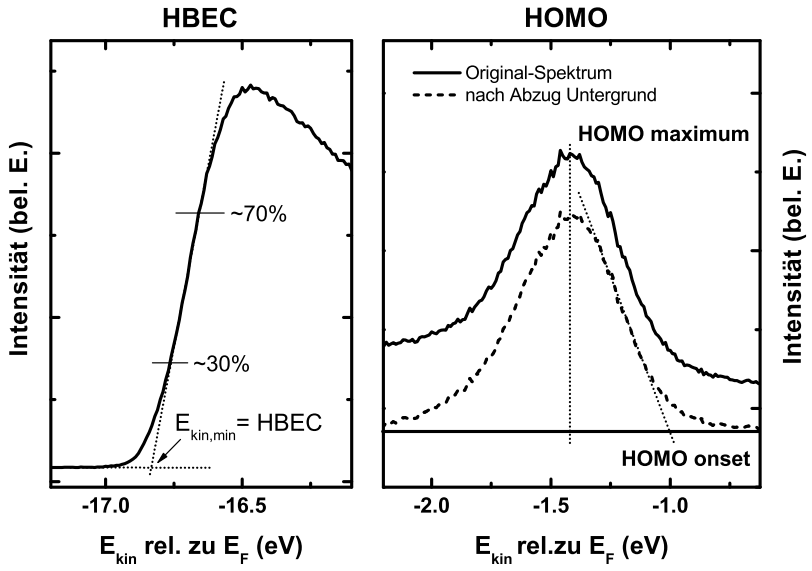


Abb. 4.8: Ermittlung des HBEC (links) und des HOMO-maximums (rechts) sowie des HOMO-onsets aus einem UP-Spektrum einer 12 nm dicken ZnPc-Schicht auf Gold (siehe Text).

Maximums durch Anpassung einer Gausskurve an den Peak ermittelt. Die Position des HOMO-onsets (maximale kinetische Energie der Elektronen, $E_{kin,max}$) wird durch Anpassung einer Linie an den Abfall des HOMO-peaks ermittelt (entsprechend der Anpassung des HBEC). Die Fehler der Positionsbestimmung liegen bei etwa 0,05 eV.

5 Das Materialsystem C_{60} / 4P-TPD

In diesem Kapitel werden Solarzellen und weitere Bauelemente mit photoaktiven Schichten bestehend aus C_{60} und 4P-TPD beschrieben. Wegen der hohen Beweglichkeiten in diesen Materialien, dem guten Wachstumsverhalten der Schichten bei Mischverdampfung und der günstigen Anordnung der Energie-Niveaus der Materialien zueinander bieten sich diese Materialien als ein Testsystem an, an dem fundamentale physikalische Prozesse untersucht werden können.

Das Kapitel gliedert sich in drei Abschnitte. Im ersten werden die Materialien, die in diesem Kapitel Verwendung finden, beschrieben. Dies beinhaltet die spektroskopische Untersuchung der Materialien in Lösung und als dünne Schicht, die Beweglichkeit und die Energie-Niveaus. Der zweite Abschnitt beschäftigt sich mit der Beschreibung von Solarzellen mit photoaktiven Schichten aus C_{60} und 4P-TPD. Am Beispiel dieses Materialsystems werden die fundamentalen Unterschiede von planaren Heteroübergängen und Solarzellen mit Donator-Akzeptor-Mischschichten untersucht. Die Variation der Beleuchtungsintensität lässt Rückschlüsse auf die Rekombinationsdynamik photogenerierter Ladungsträger in Abhängigkeit von der angelegten Spannung zu. Des Weiteren wird der Einfluss des dotierten Löchertransporters HTL („hole transport layer“) durch Materialvariation studiert. In dem letzten Abschnitt dieses Kapitels wird neben Solarzellen ein weiteres Bauelement aus dem Materialsystem C_{60} / 4P-TPD vorgestellt: der organische Phototransistor.

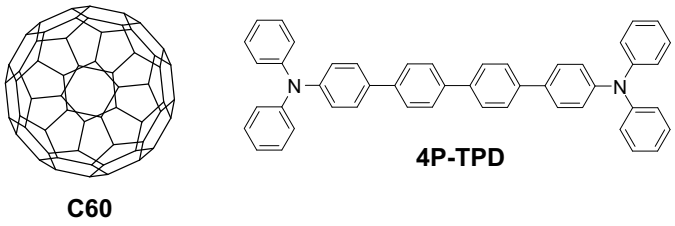


Abb. 5.1: Molekülstrukturen der aktiven Materialien C_{60} und 4,4'-Bis-(N,N-diphenylamino)-quaterphenyl (4P-TPD).

5.1 Materialien: C_{60} und 4P-TPD

In Abbildung 5.1 sind die Molekülstrukturen des Buckminsterfullerens C_{60} und des Phenylderivates 4P-TPD (4,4'-bis-(N,N-diphenylamino)quaterphenyl) dargestellt. Wie bereits im Kapitel zuvor erwähnt, kommen C_{60} bzw. Derivate von C_{60} wie PCBM (6,6-Phenyl-C61-Butylsäure Methylester) in organischen Solarzellen sehr häufig als Akzeptor zum Einsatz. Auf Grund der Symmetrie und der Größe des Moleküls hat es besonders gute Transporteigenschaften. Ladungsträger können gut auf dem gesamten Molekül delokalisieren und innerhalb von Schichten kann es zu keiner Fehlanordnung von C_{60} Molekülen zueinander kommen. In epitaktisch gewachsenen C_{60} Schichten wurden Elektronenbeweglichkeiten von 0,4-1,0 $\mathrm{cm^2V^{-1}s^{-1}}$ gemessen [60].
4P-TPD stammt aus der Familie der TPDs und ist in der OLED Forschung als blauer Singulett-Emitter bekannt. In 4P-TPD werden Löcherbeweglichkeiten von $10^{-3}\,\mathrm{cm^2V^{-1}s^{-1}}$ erreicht. Das Material kommt in den hier vorgestellten Heteroübergängen als Donator-Material zum Einsatz. Gegenüber TPD besitzt 4P-TPD eine höhere Glasübergangstemperatur T_g. Das Ionisationspotential IP von 4P-TPD ist gegenüber TPD um etwa 0,2 eV erhöht. Die donorartigen Endgruppen scheinen mit Verlängerung der Kettenlänge des Moleküls an Einfluss auf das IP zu verlieren.

5.1.1 Optische Eigenschaften von C_{60} und 4P-TPD

In Abbildung 5.2 sind die optischen Dichten einer 15 nm dicken 4P-TPD Schicht und einer 25 nm dicken C_{60} Schicht abgebildet. 4P-TPD zeigt einen strukturlosen Absorptionspeak mit einem Maximum bei 365 nm. Die Lumineszenz von 4P-TPD zeigt eine vibronische Struktur, was auf eine Versteifung des Moleküls im angeregten Zustand hindeutet [78]. Die Maxima in der Lumineszenz

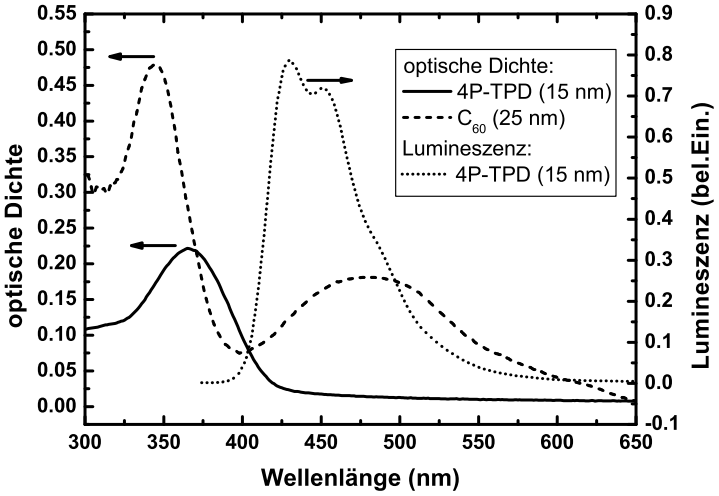


Abb. 5.2: Optische Dichte einer 15 nm dicken 4P-TPD-Schicht (durchgezogene Linie) und einer 25 nm dicken C_{60}-Schicht (gestrichelte Linie). Die Lumineszenz von 4P-TPD ist gepunktet dargestellt.

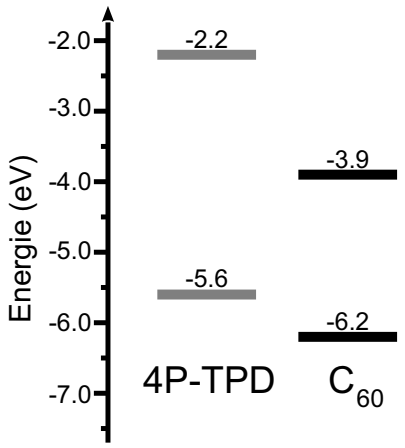


Abb. 5.3: Schematische Darstellung der Energieniveaus von 4P-TPD und C_{60}. Die Differenz zwischen HOMO von 4P-TPD und LUMO von C_{60} beträgt 1,7 eV.

befinden sich bei 430 nm und 450 nm. C_{60} besitzt Absorptionsmaxima bei 345 nm und 480 nm und eine weitere Absorptionsbande bei etwa 600 nm, die sich in dem Absorptionsspektrum als Schulter bemerkbar macht. Die Lumineszenz von C_{60} ist auf Grund der geringen Intensität nur schwer zu detektieren.

In Abbildung 5.3 sind die HOMO- und LUMO-Werte der Materialien dargestellt. Das HOMO

von C_{60} beträgt -6,2 eV [72] und das LUMO -3,9 eV. Dementsprechend besitzt C_{60} eine elektronische Energielücke E_g von 2,3 eV [73], was etwa 0,4 eV größer ist als die optische Energielücke, bestimmt aus der niederenergetischen Bande der Schulter bei etwa 660 nm.

Das HOMO von 4P-TPD liegt bei -5,6 eV. Die optische Energielücke beträgt 3,0 eV. Legt man ebenfalls eine Bindungsenergie von 0,4 eV für Exzitonen in 4P-TPD zu Grunde, ergibt sich ein LUMO von etwa -2,2 eV. Der Unterschied zwischen LUMO des Akzeptors (C_{60}) und HOMO des Donators (4P-TPD) beträgt 1,7 eV. Damit ist er um 0,6 eV größer als bei dem Materialsystem C_{60} und ZnPc (Abschnitt 3.2.5). Dies ermöglicht eine höhere Energieausbeute pro erzeugtem Ladungsträgerpaar.

5.2 Solarzellen mit dem Donator-Akzeptor-Übergang C_{60} / 4P-TPD

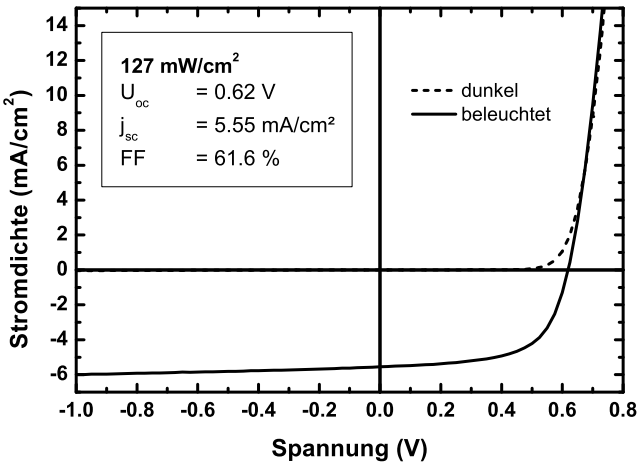


Abb. 5.4: *IV*-Kennlinie einer Solarzelle mit 30 nm C_{60}-4P-TPD Mischschicht. Die Hellkennlinie wurde unter der Beleuchtung mit einem Sonnensimulator aufgenommen. Die Intensität wurde mit einer Silizium Solarzelle auf 127 mW/cm^2 bestimmt. Die Schichtfolge ist: ITO/ C_{60} (20 nm)/ C_{60}: 4P-TPD (30 nm; 2,5:1)/ MeO-TPD (20 nm)/ *p*-MeO-TPD (20 nm)/ *p*-ZnPc (10 nm)/ Au (5 nm)/ Al (100 nm).

In Abbildung 5.4 ist die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle mit einer 30 nm dicken

Mischschicht aus C_{60} und 4P-TPD unter 127 mW/cm^2 simuliertem Sonnenlicht dargestellt. Die Solarzelle ist als M-i-p Struktur aufgebaut, die exakte Schichtfolge ist der Bildunterschrift zu entnehmen. Die Materialien der Mischschichten werden im Folgenden durch einen Doppelpunkt (z.B. C_{60}: 4P-TPD) in der Notation der Schichtstruktur verbunden. Hinter den Materialien stehen jeweils die Schichtdicken und das Volumenverhältnis der beiden Materialien in der Mischschicht. Die Solarzelle zeigt unter Beleuchtung ein J_{SC} von 5,55 mA/cm^2, ein V_{OC} von 0,62 V und einen FF von 61,6 %. Das Verhalten von J_{SC} mit der Beleuchtungsintensität ist linear, damit ergibt sich ein Strom von 4,37 mA/cm^2 unter 100 mW/cm^2.

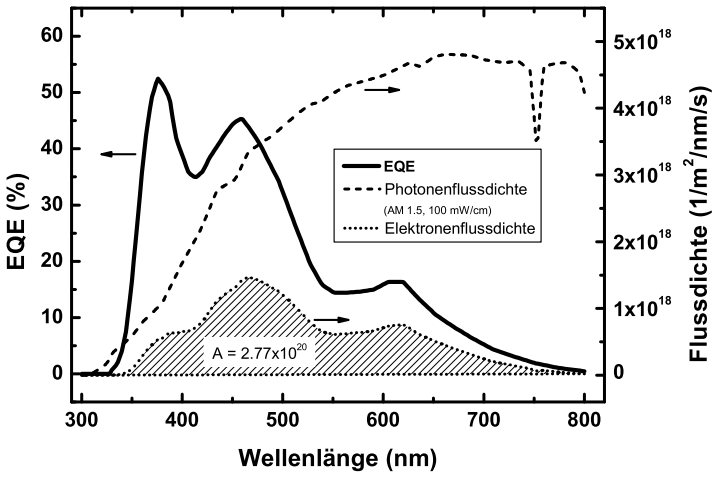


Abb. 5.5: Darstellung der externen Quanteneffizienz (EQE): Die gestrichelte Linie zeigt den Photonenfluss eines AM 1,5 Spektrums (100mW/cm^2). Die gepunktete Linie ergibt sich aus dem Produkt der EQE und des Photonenflusses und ist die Elektronenflussdichte an den Kontakten. Das Integral (A) der Elektronenflussdichte entspricht der zu erwartenden Anzahl von Elektronen unter AM1,5. Der sich daraus berechnende Strom ist 4,43 mA/cm^2.

In Abbildung 5.5 ist das Spektrum der externen Quanteneffizienz (EQE) dieser Solarzelle abgebildet. Das Spektrum besitzt Maxima bei 376 nm, 460 nm und 615 nm. Die externe Quanteneffizienz η_{EQE} erreicht Werte bis zu 52 %. Aus dem Spektrum wird deutlich, dass Photonen nur im Bereich bis etwa 480 nm effektiv in Strom umgesetzt werden können. Des Weiteren ist im Graphen das AM 1,5 Spektrum angegeben (gestrichelte Linie, 100 mW/cm^2). Werden die beiden Kurven miteinander multipliziert, erhält man die Elektronenflussdichte der Solarzelle unter AM 1,5 Beleuchtung

(gepunktete Linie). Die Fläche unter der gepunkteten Linie ergibt die Anzahl der an den Kontakten generierten Ladungsträger und damit die Kurzschluss Stromdichte J_{SC}. Diese berechnet sich in dieser Solarzelle zu 4,43 mA/cm^2.

Vergleicht man dies mit dem unter dem Sonnensimulator gemessenen J_{SC} von 4,37 mA/cm^2 bei 100 mW/cm^2, erhält man einen Fehlanpassungs-Faktor von 0,99. Der Fehlanpassungs-Faktor korrigiert den Fehler im Spektrum des Sonnensimulators gegenüber dem AM 1,5 Spektrum. Im Rahmen der Messgenauigkeit muss die unter dem Sonnensimulator gemessene Kurzschlussstromdichte nicht korrigiert werden. Dieser Fehlanpassungs-Faktor ist nur für diese Solarzelle gültig. Die Effizienz der Solarzelle berechnet aus der Beleuchtungsintensität des Sonnensimulators und die für AM 1,5 spektral korrigierte Effizienz stimmen folglich überein und betragen 1,7 %. Eine nähere Betrachtung zum Umgang mit der spektralen Abweichung von Sonnensimulatoren vom AM1,5 Spektrum wurde von Shrotriya et al. veröffentlicht [79].

Durch die hier durchgeführte exemplarische Rechnung wird deutlich, dass der Fehlanpassungs-Faktor für Solarzellen mit der Materialkombination C_{60} und 4P-TPD gemessen auf dem institutseigenen Sonnensimulator nahe eins ist. Im Folgenden werden Solarzellen mit ähnlicher Schichtfolge präsentiert. Die berechneten Effizienzen beziehen sich auf das Spektrum des Sonnensimulators.

5.2.1 Der Einfluss der Schichtstruktur auf die Funktionsweise der organischen Solarzelle

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Schichtstruktur und Schichtfolge organischer Solarzellen auf die Strom-Spannungs-Charakteristik untersucht werden. Zunächst werden Solarzellen diskutiert, die sich ausschließlich in der Beschaffenheit der aktiven Schicht unterscheiden, wobei jeweils 4P-TPD und C_{60} als exzitonentrennender Heteroübergang eingesetzt wird. Die Schichtfolge und Schichtdicke der Transportschichten bleibt unverändert.

In Abbildung 5.6 ist schematisch der Schichtaufbau der zu diskutierenden Solarzellen dargestellt. Es handelt sich um M-i-p Strukturen. M-i-p steht für die Schichtfolge von Metall, intrinsischer Schicht und p-dotierter Schicht. Solarzelle **I** besteht aus einem planaren Heteroübergang. Die pho-

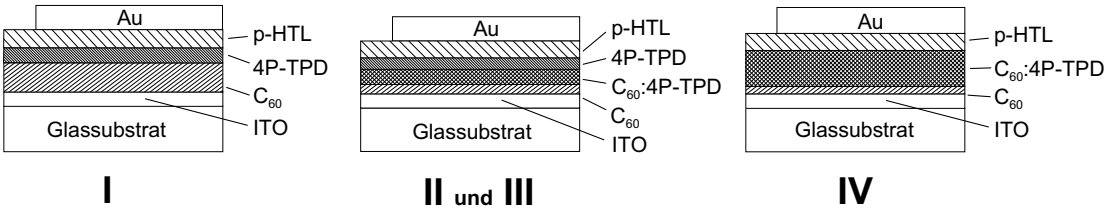


Abb. 5.6: Schichtfolge der in diesem Abschnitt präsentierten Solarzellen: **I** planarer Heteroübergang; **II** und **III** Kombination aus planarem und Bulk-Heteroübergang; **IV** Bulk-Heteroübergang.

toaktive C_{60} Schicht ist 30 nm dick und der Donator 4P-TPD besitzt eine Dicke von 10 nm. Bei Solarzellen **II** und **III** handelt es sich um eine Kombination aus planaren und Bulk-Heteroübergängen („hybrid planar-mixed molecular heterojunctions“) [57]. Der Heteroübergang besteht ebenfalls aus einer 30 nm dicken C_{60} Schicht und 10 nm dicken 4P-TPD Schicht, wobei eine dünne Mischschicht zwischen die intrinsischen Schichten eingefügt wurde. Das Mischungsverhältnis zwischen C_{60} und 4P-TPD beträgt 3:1. Die Dicke der Mischschicht beträgt in **II** 5 nm und in **III** 10 nm. Die Solarzelle **IV** beinhaltet keine intrinsische 4P-TPD Schicht. Sie besteht aus 30 nm C_{60} und einer 30 nm dicken Mischschicht aus C_{60} und 4P-TPD mit einem Mischungsverhältnis von 3:1. An die Mischschicht grenzt direkt der Löchertransporter. Die weitere Schichtfolge ist in den vier Solarzellen identisch. Zwischen der dotierten Löchertransportschicht (MeO-TPD) und den aktiven Materialien der Heteroübergänge befindet sich jeweils eine 5 nm dicke undotierte Schicht MeO-TPD. Experimente zeigen, dass ein direkter Kontakt zwischen aktiven Material und dotierter Transportschicht zu einer Verminderung von V_{OC} führt. Dies ist auf Diffusion des Dotanden in die aktiven Schichten und Verminderung der Ladungsträgerdichten bei angelegten Spannungen nahe V_{OC} zurückzuführen. Die folgende p-dotierte MeO-TPD Schicht ist 15 nm dick. Es folgt eine 1 nm dicke Schicht von reinem Dotand. Diese stellt den ohmschen Kontakt zwischen Metall und organischen Schichten sicher. Es folgt ein 10 nm dicker Gold Kontakt und 100 nm Aluminium. Als Dotand wurde NDP2 mit einem Dotierungsverhältnis von 4 wt% in MeO-TPD verwendet.

Die Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten der individuellen Materialien sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Energiedifferenz zwischen Elektronenaffinität des Akzeptors C_{60} und dem Ionisationspotential des Donators 4P-TPD beträgt 1,7 eV. Zwischen dem Ionisationspotential des HTLs MeO-TPD und des Donators 4P-TPD existiert ein energetischer Versatz von 0,5 eV.

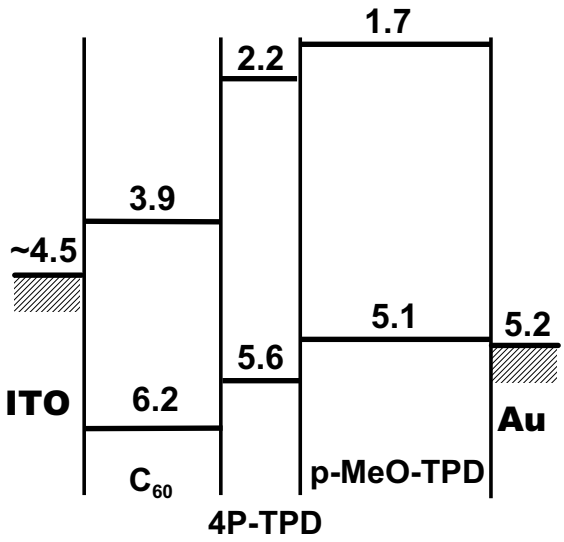


Abb. 5.7: Ionisationspotential und Elektronenaffinität der individuellen Materialien: Die Ionisationspotentiale stammen aus Messungen mit ultravioletter Photoelektronen-Spektroskopie (UPS). 4P-TPD wurde am Institut vermessen, die Werte für C_{60}, MeO-TPD und ZnPc stammen aus der Literatur [68, 72, 80, 81]. Die Elektronenaffinitäten von 4P-TPD, MeO-TPD und ZnPc wurden aus der niederenergetischen Absorptionskante der Materialien plus einen Wert von 0,3 eV für die Exzitonenbindungsenergie abgeschätzt. Die Elektronenaffinität von C_{60} wurde aus dem Ionisationspotential plus 2,3 eV aus inverser Photoelektronen-Spektroskopie berechnet [73].

In Abbildung 5.8 sind schematisch die Potentialkurven der drei unterschiedlichen Solarzellenaufbauten unter V_{OC} Bedingungen dargestellt. **I** ist der planare Heteroübergang, die zweite Graphik (**II** und **III**) repräsentiert den Heteroübergang bestehend aus der Kombination von planarem und Bulk-Übergang. **IV** stellt den Bulk-Heteroübergang dar, in dem die Transportschicht direkt an die Mischschicht grenzt.

Der planare Heteroübergang (**I**) besteht aus dem Akzeptor C_{60}, dem Donator 4P-TPD und der dotierten Löchertransportschicht *p*-MeO-TPD. An dem Übergang zwischen C_{60} und 4P-TPD werden Exzitonen in freie Ladungsträger getrennt, so dass positive Ladungsträger auf dem HOMO von 4P-TPD und Elektronen auf dem LUMO von C_{60} generiert werden. Auf Grund der räumlichen Trennung der Ladungsträger bei ihrer Generation und dem Versatz der Energieniveaus gegeneinander fungiert der Übergang als semipermeable Membran. Innerhalb der organischen Schichten findet keine Ladungsträgergeneration statt, so dass Minoritätsladungsträger eine untergeordnete Rolle spielen. Die Quasi-Fermi-Niveaus sind in Bezug auf den Ort konstant, so dass kein La-

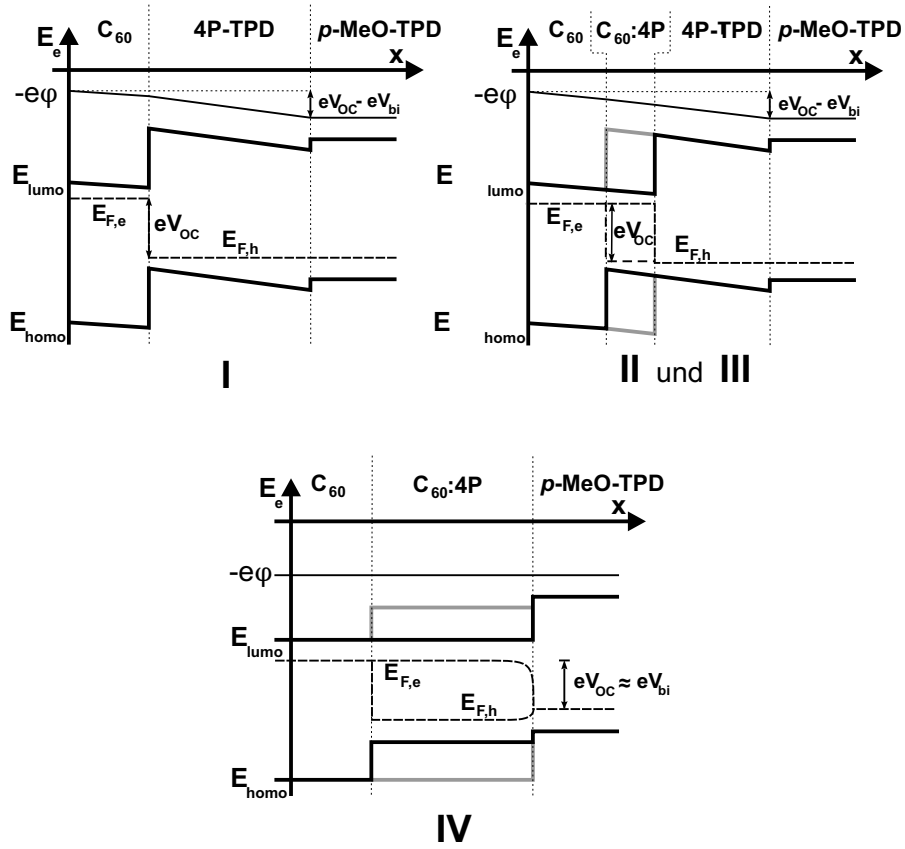


Abb. 5.8: Potential-Kurven der drei Solarzellenstrukturen unter V_{OC}-Bedingungen: **I** planarer Heteroübergang; **II** und **III** Kombination aus planarem und Bulk-Heteroübergang; **IV** Bulk-Heteroübergang. C_{60}:4P bezeichnet eine Mischschicht aus C_{60} und 4P-TPD.

dungsträgertransport stattfindet: es herrschen V_{OC}-Bedingungen. Die Spannung V_{OC} ist größer als die eingebaute Spannung V_{bi}, was durch den Gradienten der Transportniveaus der intrinsischen C_{60}-Schicht und der 4P-TPD-Schicht zum Ausdruck kommt. Das sich ausbildende elektrische Feld E wirkt der Diffusion der photogenerierten Ladungsträger in die Richtung der entsprechenden Kontakte entgegen. Die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus am Übergang zwischen C_{60} und 4P-TPD stimmt mit der Differenz der Fermi-Niveaus an den Kontakten überein. Die Gleichung 3.22 ist bei dieser Struktur anwendbar:

$$eV_{OC} = E_g - kT\ln\frac{N_C N_V}{n\,p}.$$

E_g ist hier die Differenz zwischen LUMO des Akzeptors (C_{60}) und HOMO des Donators (4P-

TPD).

In den Solarzellen (**II**) und (**III**), die eine Kombination aus planarem und Bulk-Heteroübergang sind, findet die Ladungsträgergeneration in der Donator-Akzeptor-Mischschicht aus C_{60} und 4P-TPD und den beiderseitigen Grenzflächen statt. An die Mischschicht grenzt eine intrinsische 4P-TPD-Schicht, an welche wiederum eine Schicht des p-dotierten Löchertransporters MeO-TPD grenzt. Das eingezeichnete HOMO in der Mischschicht ist das des Donators (4P-TPD), das LUMO das des Akzeptors (C_{60}). Das HOMO von C_{60} und das LUMO von 4P-TPD sind grau dargestellt. Photogenerierte Elektronen können die Mischschicht über die reine C_{60}-Schicht verlassen, Löcher werden an diesem Übergang aufgrund der Stufe im HOMO-Niveau blockiert. Analog können Löcher die Mischschicht über die reine 4P-TPD-Schicht verlassen, hier werden Elektronen reflektiert. Die Energieniveaus sind unter Leerlauf-Bedingungen dargestellt, so dass kein Ladungsträgertransport stattfindet und die Quasi-Fermi-Niveaus keinen Gradienten aufweisen. Auch hier stimmt die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus in der Mischschicht mit der Differenz der Fermi-Niveaus an den Kontakten überein. Gleichung 3.22 ist ebenfalls auf Heteroübergänge anwendbar, die aus einer Kombination von planarem und Bulk-Heteroübergang bestehen, wobei sich E_g erneut aus der Differenz von LUMO des Akzeptors und HOMO des Donators berechnet.

Abbildung 5.8(**IV**) zeigt den Potentialverlauf des Bulk-Heteroübergangs unter V_{OC}. Dargestellt ist eine intrinsische Schicht des Akzeptors C_{60} und eine Donator-Akzeptor-Mischschicht aus C_{60} und 4P-TPD. An die Mischschicht grenzt direkt die dotierte Löchertransportschicht (*p*-MeO-TPD). Photogenerierte Elektronen können die Mischschicht durch die intrinsische C_{60}-Schicht verlassen. Löcher werden an diesem Übergang blockiert. Löcher können die Mischschicht über die p-dotierte MeO-TPD-Schicht verlassen. Auf Grund des Versatzes im HOMO-Niveau zwischen dem Donator (4P-TPD) und dem HTL (MeO-TPD) repräsentiert die *p*-dotierte Löchertransportschicht nahe dem Übergang eine Senke für photogenerierte Ladungsträger aus der Mischschicht. Unter V_{OC} kommt es zur Akkumulation von Löchern auf dem HOMO des HTLs nahe des Übergangs zur Mischschicht. Die Rekombination von Löchern in *p*-MeO-TPD mit photogenerierten Elektronen auf dem LUMO von C_{60} in der Mischschicht wird vergrößert. Dieses Verhalten wird in Abbildung 5.8(**IV**) durch ein Annähern von $E_{F,e}$ und $E_{F,h}$ dargestellt. Der Kontakt zwischen dem

Löchertransportmaterial und der Mischschicht ist nicht vollständig semipermeabel. Die Differenz der Fermi-Niveaus an den Kontakten ist gegenüber der Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus in der Mischschicht reduziert. Bei Anwendung von Gleichung 3.22 ist hier E_g die Differenz von LUMO des Akzeptors C_{60} und HOMO des HTL MeO-TPD, wobei sich die Ladungsträgerdichten n und p sowie die Zustandsdichten in Gleichung 3.22 ebenfalls auf die entsprechenden Materialien beziehen. Damit reduziert sich V_{OC} im Vergleich zu **I**, **II** und **III**.

Des Weiteren kann in Solarzelle **IV** die Leerlauf-Spannung V_{bi} nicht wesentlich übersteigen: Wird hier eine Spannung größer als V_{bi} angelegt, werden positive Ladungsträger vom Kontakt auf das HOMO von MeO-TPD injiziert. Wenn die MeO-TPD-Schicht direkt an die photoaktive Mischschicht grenzt, können injizierte Löcher barrierefrei mit negativen Ladungsträgern auf dem LUMO von C_{60} rekombinieren. Unter der Voraussetzung, dass dieser Rekombinationsprozess schnell ist, übersteigt durch das Anlegen einer Spannung nur wenig größer als V_{bi} der Rekombinationsstrom injizierter Ladungsträger den Strom photogenerierter Ladungsträger. Damit kann in der Solarzelle **IV** die Leerlauf-Spannung V_{bi} nicht wesentlich übersteigen.

Elektrische Charakterisierung der Solarzellen

In Abbildung 5.9 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der vier Solarzellen unter Beleuchtung (127mW/cm^2) dargestellt. Die Kennlinien wurden auf diesen einheitlichen Wert normiert. Die Beleuchtung wurde mit einer Silizium-Diode bestimmt und schwankte zwischen 115 mW/cm^2 und 132 mW/cm^2. Die gestrichelten Linien sind die Kennlinien des planaren Übergangs **I**; die gepunkteten Linien die des Heteroübergangs, bestehend aus der Kombination eines planaren und Bulk-Übergangs **II** mit einer Mischschichtdicke von 5 nm; die gestrichelt-gepunkteten Linien sind die Messungen des kombinierten Übergangs mit einer Mischschichtdicke von 10 nm **III**. Die durchgezogene Linie stellt die Hellkennlinie des Bulk-Übergangs **IV** dar.

In Abbildung 5.10 sind die charakteristischen Kenngrößen der vier Solarzellen zusammenfassend dargestellt. Im oberen Graph ist J_{SC} und V_{OC} in Abhängigkeit von der Struktur dargestellt. V_{OC} der ersten Struktur beträgt 0,91 V. V_{OC} steigt in **II** auf 0,96 V und in der dritten Struktur auf 0,97 V. Die Struktur **IV** besitzt eine geringere Spannung von 0,66 V. Die Entwicklung der Spannung soll nun

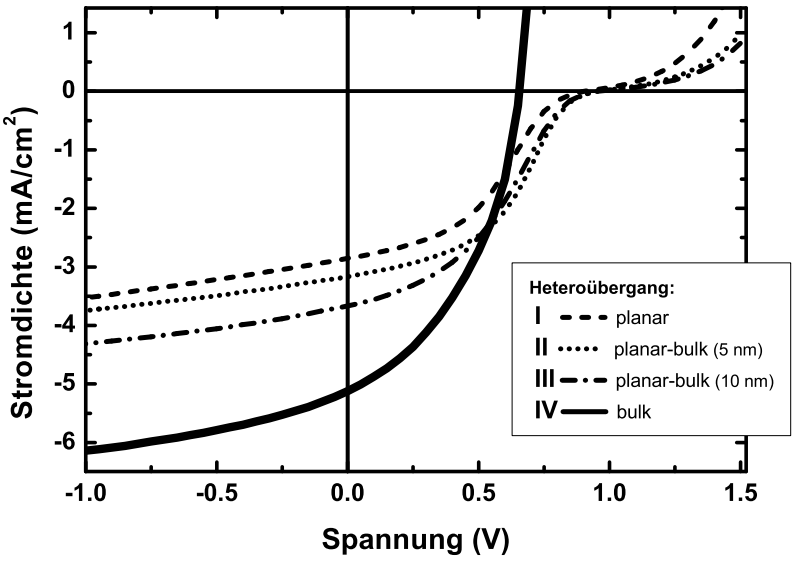


Abb. 5.9: Strom-Spannungs-Kennlinien der Strukturen **I** bis **IV** unter Beleuchtung (127 mW/cm^2. **I** planarer Heteroübergang; **II** und **III** Kombination aus planarem und Bulk-Heteroübergang (**II**: 5 nm ; **III**: 10 nm D-A-Mischschicht); **IV** Bulk-Heteroübergang.)

anhand der schematischen Potentialkurven in Abbildung 5.8 und der Differenz von Quasi-Fermi-Niveaus diskutiert werden.

Leerlauf-Spannung

Es wurde festgestellt, dass in den Strukturen **I** bis **III** die Gleichung: $eV_{\mathrm{OC}} = E_g - kT\ln\frac{N_C N_V}{np}$ anwendbar ist, wobei E_g die Differenz zwischen LUMO des Akzeptors (C_{60}) und HOMO des Donators (4P-TPD) entspricht. Demnach ist die Erhöhung von V_{OC} in **II** und **III** auf eine erhöhte Ladungsträgerdichte gegenüber **I** zurückzuführen. Die weiteren Parameter in Gleichung 3.22 bleiben unverändert. Die Generation von Ladungsträgern ist in **II** und **III** durch das Einbringen der Mischschicht gegenüber **I** erhöht. Da aber auch die spannungsabhängige Rekombination mit der Struktur verändert wird, ist V_{OC} der zweiten und dritten Solarzelle nahezu identisch. Im Bulk-Heteroübergang **IV** kommt es an dem Übergang der Mischschicht zum HTL (MeO-TPD) zur Rekombination von Ladungsträgern, wenn eine Spannung nahe V_{OC} angelegt wird. Diese führt zur Reduzierung der Differenz von Fermi-Niveaus an den jeweiligen Kontakten und damit zur Reduk-

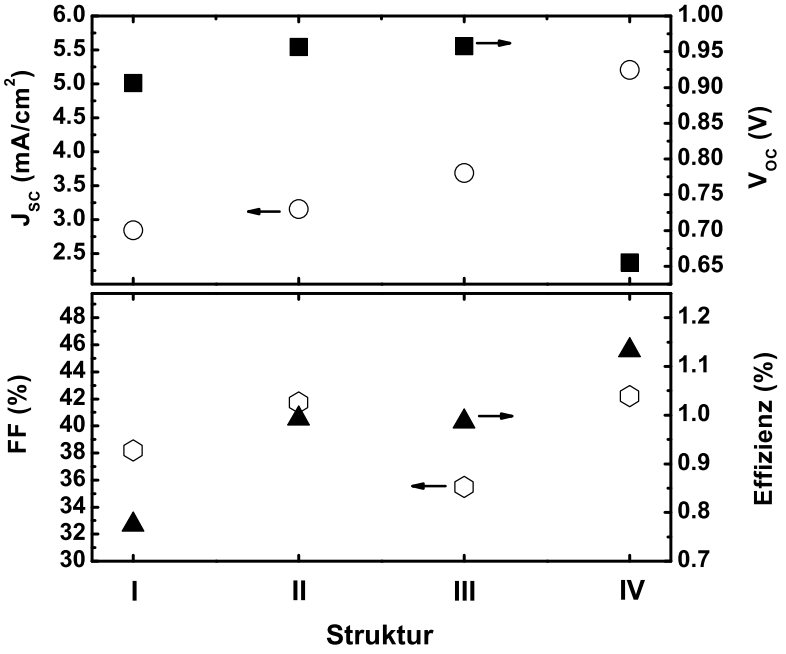


Abb. 5.10: Charakteristische Kenngrößen der *IV*-Kennlinien der Solarzellen **I**-**IV** unter Beleuchtung (Abb. 5.9).

tion von V_{OC} gegenüber der Strukturen **I** bis **III**. In **IV** wird V_{OC} vornehmlich durch die Differenz aus LUMO des Akzeptors (C_{60}) und HOMO des HTLs (MeO-TPD) bestimmt. Gleichzeitig kann die Leerlauf-Spannung V_{bi} nicht wesentlich übersteigen.

S-Form

Die Solarzellenkennlinien der ersten drei Strukturen (**I**-**III**) sind um V_{OC} S-förmig. Diese S-Form kann auch in Solarzellen mit anderen Materialkombinationen beobachtet werden [59, 82]. Die S-Form und der niedrige Strom in Vorwärtsrichtung sind auf eine Barriere innerhalb der Solarzelle zurückzuführen. Diese kann innerhalb der organischen Schichten oder auch an der Grenzfläche zu den Elektroden auftreten. Die S-Form wird in den Solarzellen dieser Arbeit auf Energiebarrieren und den Ladungsträgertransport innerhalb der Solarzellen zurückgeführt:

Abbildung 5.11 zeigt schematisch die Energie-Niveaus des planaren Heteroübergangs **I**. Abbil-

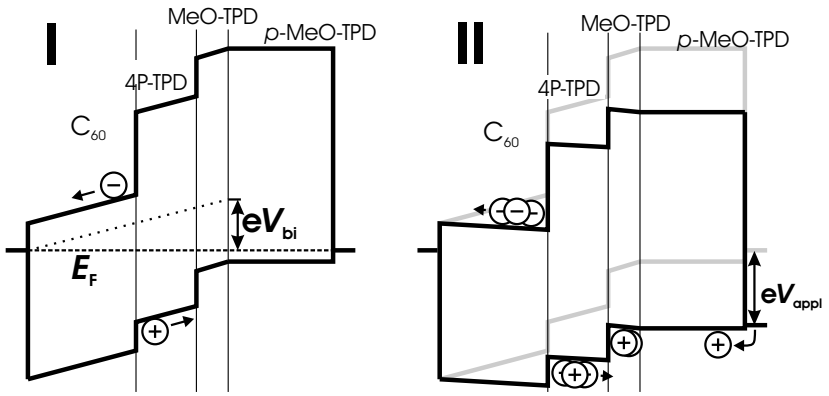


Abb. 5.11: Energie-Niveaus des planaren Heteroübergangs I. I: Unter Kurzschlussbedingungen werden die an dem Übergang von C_{60} zu 4P-TPD photogenerierten Ladungsträger auf Grund des elektrischen Feldes und eines Konzentrationsgefälles barrierefrei zu den Kontakten getrieben. II: Die anliegende Spannung V_{appl} ist $V_{bi} < V_{appl} < V_{\mathrm{OC}}$. Das elektrische Feld wirkt dem Diffusionsstrom der photogenerierten Ladungsträger entgegen. Vom Kontakt injizierte Löcher werden an der Barriere von MeO-TPD zu 4P-TPD aufgestaut.

dung 5.11(I) zeigt die Energieniveaus unter Kurzschluss-Bedingungen, während 5.11(II) die Situation für eine angelegte Spannung V_{appl} wenig größer als V_{bi} zeigt. Wenn keine äußere Spannung anliegt, werden die am C_{60}/4P-TPD Übergang generierten Ladungsträger durch das elektrische Feld $E(x)$ (Gleichung 3.12) und den Konzentrationsgradienten freier Ladungsträger $\mathrm{grad}\, n(x)$ (Gleichung 3.14) zu den Kontakten geführt. Der Transport zu den Kontakten ist frei von Barrieren. Beim Anlegen einer Spannung größer V_{bi} wird das elektrische Feld E innerhalb der intrinsischen Schichten negativ (Abbildung 5.11). Im Spannungsbereich zwischen 0,7 V und 0,9 V lässt die Hellkennlinie des planaren Heteroübergangs (Abbildung 5.9) einen minimalen Fluss an photogenerierten Ladungsträgern erkennen. Der Fluss von photogenerierten Ladungsträgern vom Donator-Akzeptor-Übergang in Richtung der Kontakte findet hier allein durch Diffusion gegen das elektrische Feld statt. Aus diesem Grund muss die Anzahl der photogenerierten Ladungsträger mit dem Abstand zum exzitonentrennenden Übergang abnehmen. In diesem Spannungsbereich ist folglich die Anzahl der Majoritätsladungsträger in der 4P-TPD-Schicht am Übergang zu der MeO-TPD-Schicht gering. Dies wird ebenfalls durch den relativ großen Abstand des Quasi-Fermi-Niveaus zum Löchertransportniveau von 4P-TPD an der Grenzfläche zu MeO-TPD in Abbildung 5.8 deutlich. Die lokal geringe Ladungsträgerdichte führt zu einem geringen Fluss von photogenerierten Ladungsträgern. Die Rekombination von photogenerierten Löchern und Elektronen tritt auf Grund

der begrenzten Lebensdauer der Ladungsträger in dem intrinsischen photoaktiven Schichten am Übergang von C_{60} zu 4P-TPD verstärkt auf.

Zugleich werden bei angelegten Spannungen größer V_{oc} Löcher durch den Kontakt auf das HOMO von MeO-TPD injiziert. Diese Löcher stauen sich an dem Übergang zwischen MeO-TPD und 4P-TPD, da sie auf eine Barriere von etwa 0,5 eV treffen (vgl. Abb. 5.7). Die Rekombination von injizierten Ladungsträgern wird unterdrückt.

Durch diese beiden Effekte fließt innerhalb eines relativ großen Spannungsbereichs weder ein Photostrom noch ein Strom in Vorwärtsrichtung. Durch Anlegen höherer Spannung können injizierte Löcher die Barriere am Übergang von MeO-TPD zu 4P-TPD überwinden und mit Elektronen auf dem LUMO von C_{60} rekombinieren. Diese Transportdynamik der Ladungsträger drückt sich als S-Form in der IV-Kennlinie der Solarzelle **I** aus.

In den Solarzellen **II** und **III** ist die Situation analog zu der des planaren Übergangs. Auch hier wird die Rekombination der injizierten Ladungsträger durch die Barriere zwischen MeO-TPD und 4P-TPD verhindert, so dass sich auch hier eine S-Form in der Hellkennlinie der Solarzellen ausbildet.

Im Gegensatz dazu grenzt im Bulk-Heteroübergang **IV** die MeO-TPD-Schicht direkt an die Mischschicht. Dies hat einerseits eine Verminderung der Leerlaufspannung im Vergleich zu dem planaren Heteroübergang und der Kombination aus planarem und Bulk-Heteroübergang zur Folge (Abbildung 5.8). Des Weiteren wird in dem reinen Bulk-Heteroübergang keine S-Form in der Hellkennlinie beobachtet: Bei einer angelegten Spannung größer V_{bi} werden erneut Löcher vom Kontakt auf MeO-TPD injiziert. Diese können an der Grenzfläche zu der Mischschicht direkt mit Elektronen, die sich auf dem LUMO von C_{60} innerhalb der Mischschicht befinden, rekombinieren, ohne dass die energetische Barriere zwischen MeO-TPD und 4P-TPD überwunden werden muss. Als Folge fließt in dem Bulk-Heteroübergang bei bereits 0,7 V ein Vorwärtsstrom von 1 mA/cm^2, während in den übrigen Solarzellen eine Spannung von 1,4 V bis 1,5 V nötig ist, um einen Strom in Vorwärtsrichtung von der gleichen Größe zu erzielen.

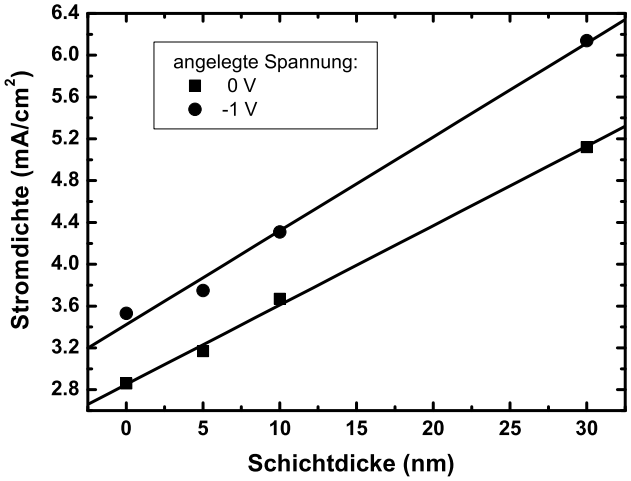


Abb. 5.12: Abhängigkeit des Photostroms von der Dicke der Mischschicht: Kreise bezeichnen den Kurzschlussstrom; Quadrate den Photostrom bei einer angelegten Spannung von -1V.

Kurzschlussstrom

In Abbildung 5.12 ist die Kurzschlussstromdichte J_{SC} sowie der Photostrom der Solarzellen bei einer angelegten Spannung von -1 V in Abhängigkeit von der Mischschichtdicke dargestellt. J_{SC} steigt linear von 2,9 mA/cm^2 auf 5,1 mA/cm^2. Die Stromdichte bei einer angelegten Spannung von -1 V steigt von 3,53 mA/cm^2 auf 6,14 mA/cm^2. In den Solarzellen, die eine Mischschicht enthalten, werden zusätzliche Ladungsträger generiert. Der Strom, hervorgerufen durch die Diffusion von Exzitonen aus den intrinsischen Schichten zum Donator-Akzeptor-Übergang, bleibt erhalten. Die Änderung der Schichtdicke hat bis 30 nm einen untergeordneten Einfluss auf die Exzitonengenerationsdichte, so dass der Strom aus den intrinsischen Schichten auch quantitativ erhalten bleibt und der Strom aus der Mischschicht linear mit der Schichtdicke anwächst. In der Solarzelle **IV** tragen, anstatt der in der intrinsischen 4P-TPD Schicht generierten Exzitonen, die im HTL (MeO-TPD) generierten Exzitonen teilweise zum Strom bei.

In Abbildung 5.10 sind ebenfalls die Füllfaktoren und Effizienzen der vier Solarzellen aufgetragen. Auf Grund der ausgeprägten S-Form sind die FF der ersten drei Strukturen vergleichsweise gering. Der FF der ersten Struktur beträgt 38 %, in der zweiten beträgt er 42 %, in **III** sinkt er auf 35 % und **IV** zeigt einen FF von ebenfalls 42 %. Der Abfall von FF von **III** im Vergleich zu

II zeigt, dass eine Mischschicht von 10 nm bereits zu starken spannungsabhängigen Verlusten im Photostrom führt. Die optimale Mischschichtdicke in dieser Struktur liegt somit zwischen 5 nm und 10 nm.

Die Effizienz der ersten Struktur beträgt 0,78 %, die zweite 1,01 %, **III** besitzt eine Effizienz von 0,98 % und **IV** 1,09 %.

5.2.2 Intensitätsabhängige Entwicklung des Photostroms und der Leerlaufspannung

Im Folgenden werden die Solarzellenkenngrößen der vier obigen Strukturen in Abhängigkeit von der Beleuchtungsintensität diskutiert. Hierbei wird insbesondere der Unterschied zwischen planarem und Bulk-Heteroübergang analysiert. Auf Grund der Variation der Beleuchtungsintensität ändert sich die Temperatur während der Messung im Bereich von 40°C bis 50°C. Die Temperatur wurde während der Messung nicht aufgezeichnet. Temperaturänderungen werden im Folgenden vernachlässigt.

Photostrom

In Abbildung 5.13 ist die Entwicklung des photogenerierten Stroms $J_{ph} = J_{hell} - J_{dunkel}$ des planaren Heteroübergangs **I** (oberer Graph) und des Bulk-Heteroübergangs **IV** (unterer Graph) in Abhängigkeit von der Beleuchtungsintensität Int dargestellt, wobei J_{hell} die Stromdichte unter Beleuchtung ist und J_{dunkel} die Stromdichte ohne Beleuchtung. Die unterschiedlichen Kurven geben die Entwicklung von J_{ph} bei unterschiedlichen angelegten Spannungen an. Im planaren Heteroübergang wurde die Entwicklung des Stromes bei angelegten Spannungen von -1,0 V bis 0,7 V analysiert. Da der Bulk-Heteroübergang eine geringere Leerlaufspannung V_{OC} besitzt, wurden hier Spannungen bis 0,5 V betrachtet. J_{ph} ist bei Spannungen größer V_{OC} nicht eindeutig bestimmbar. Die Lichtintensität wurde von 8,5 mW/cm^2 bis 127 mW/cm^2 variiert.

Der Photostrom J_{ph} wurde nach der Gleichung: $J_{ph} = b \cdot Int^{\alpha}$ angepasst, wobei Int die Beleuchtungsintensität des Sonnensimulators in mW/cm^2 ist und b und α freie Anpassungsparameter sind. Die Ergebnisse für α sind in Abbildung 5.14 in Abhängigkeit von der angelegten Spannung

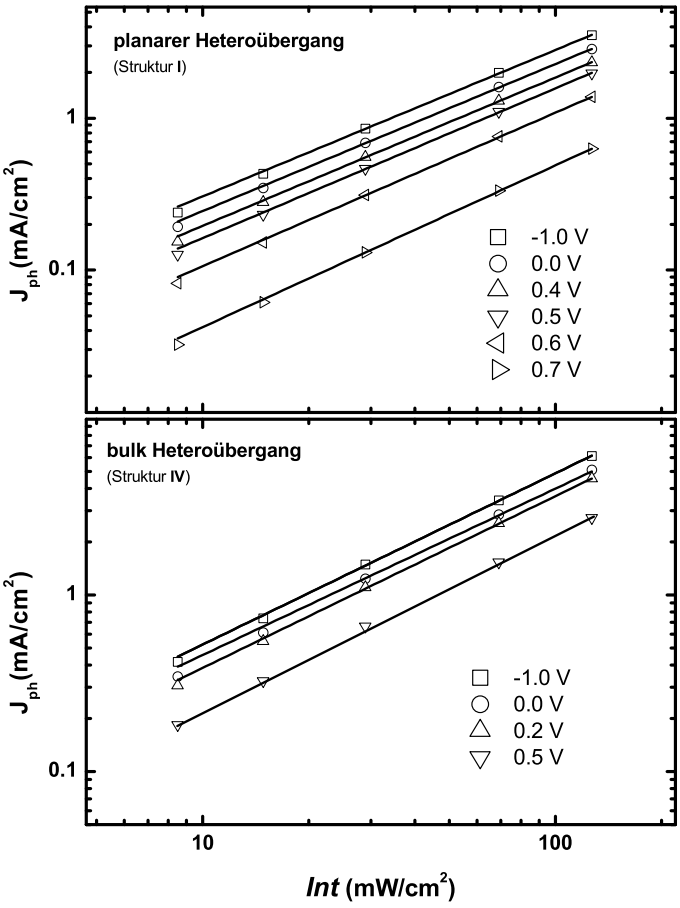


Abb. 5.13: Abhängigkeit des Photostroms $J_{ph} = J_{hell} - J_{dunkel}$ von der Lichtintensität bei Variation der angelegten Spannung V_{appl}. Die Messungen wurden nach $J_{ph} = b \cdot Int^{\alpha}$ angepasst, wobei b und α freie Parameter sind.

dargestellt. Die Fehlerbalken stammen aus der Anpassung der Formel an die Daten.

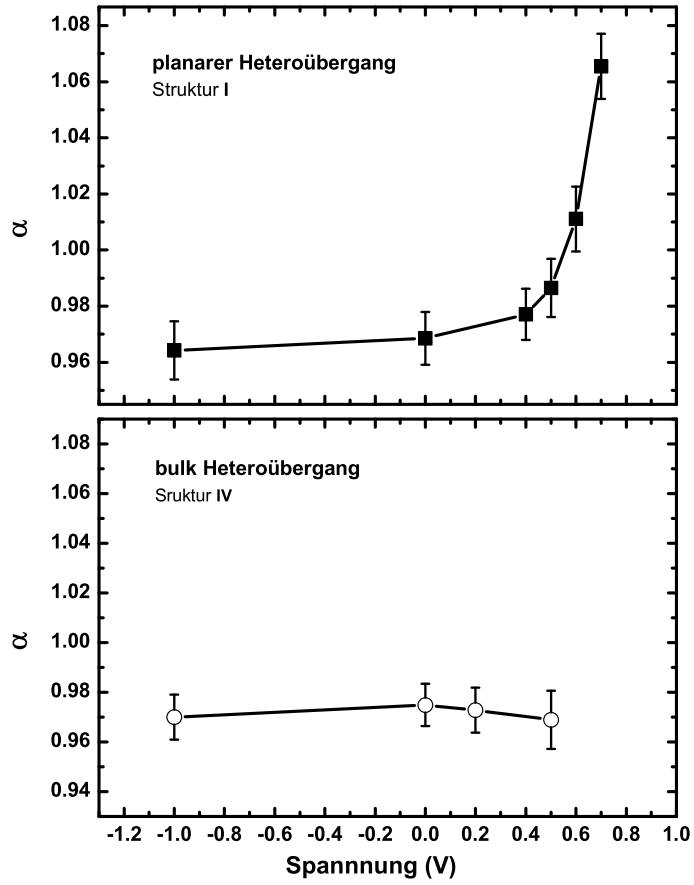


Abb. 5.14: Entwicklung des Anpassungs-Parameters α aus der Abhängigkeit von J_{ph} von der Beleuchtungsintensität Int: $J_{ph} = b \cdot Int^{\alpha}$. Der obere Graph zeigt die Ergebnisse für den planaren Heteroübergang **I**; der untere des Bulk-Übergangs **IV**. Bei maximaler Beleuchtung beträgt V_{OC} des planaren Übergangs 0,91 V, des Bulk-Heteroübergangs 0,66 V.

Im planaren Heteroübergang **I** (oberer Graph) nimmt der Anpassungs-Parameter α überexponentiell von 0,96 bei -1,0 V auf 1,07 bei 0,7 V zu. Geminale Rekombination und indirekte Rekombination von Ladungsträger über Fallenzustände führen zu einem Wert von α von 1. Eine rein direkte Rekombination photogenerierter Ladungsträger (Rekombination eines Elektrons auf dem LUMO des Akzeptors und eines Loches auf dem Donator des HOMOS) führt zu einem α von 0,5 (Abschnitt 3.2.2). Ein Wert für $\alpha < 1$ in der Entwicklung des Photostroms ist also ein Hinweis für

direkte Rekombination der freien Ladungsträger. Die Steigerung von α auf Werte über 1 ist nicht über direkte oder indirekte Rekombination erklärbar.

Diese Steigerung ist auf Veränderung des Transportes der Ladungsträger und damit eine Änderung der Rekombination in Abhängigkeit der Beleuchtungsintensität zurückzuführen: Nahe V_{OC} wird im planaren Heteroübergang der Transport der photogenerierten Ladungsträger durch Diffusion dominiert. Bei gleicher angelegter Spannung kann so der Transport bei Erhöhung der Lichtintensität verbessert werden und die Rekombination im Verhältnis zur Generation von Ladungsträgern verringert werden. Als Folge steigt α auf Werte größer 1.
Der Anpassungs-Parameter α des Bulk-Übergangs **IV** bleibt innerhalb des Fehlers im Spannungsbereich von -1 V bis 0,5 V mit einem Wert von etwa 0,97 konstant. Diffusion spielt in dieser Solarzellenstruktur eine weniger große Rolle als in **I**. Die Rekombination nahe V_{OC} wird durch den Übergang zwischen Mischschicht und HTL dominiert. Das Verhältnis dieses Rekombinationspfades zur Generation scheint konstant mit der Lichtintensität zu sein.

Der Transport von photogenerierten Ladungsträgern wird nicht alleine durch die angelegte Spannung, sondern auch durch die Anzahl der freien Ladungsträger bestimmt (Gleichung 3.17). Durch Variation der Beleuchtung wird die Anzahl der Ladungsträger und damit auch der Transport und die Rekombination der photogenerierten Ladungsträger verändert. Dies führt unter anderem zu einer Intensitätsabhängigkeit von V_{OC}. Um diesen Einfluss zu minimieren und die Spannungsabhängigkeit von α der beiden Strukturen besser vergleichen zu können, wurde J_{ph} jeweils gegen die Differenz von Leerlauf-Spannung V_{OC} und angelegter Spannung V_{appl} bei Variation der Lichtintensität aufgetragen und angepasst [38]. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Die gefüllten Symbole zeigen die Entwicklung von α der planaren Struktur, die offenen Symbole die des Bulk-Übergangs. Bei einer Spannung von 1,0 V zeigen beide Strukturen einen Wert von α nahe 1. Bei Verringerung der Spannung, was einer Annäherung an V_{OC} entspricht, sinkt der Wert auf 0,85 bei einer Spannung von 0,1 V bzw. 0,15 V. Die Verläufe stimmen innerhalb des Fehlers miteinander überein. Dies zeigt, dass die Rekombination unabhängig von der Struktur bei Annäherung an V_{OC} von einer nahezu linearen Intensitätsabhängigkeit (α=1) zu einer Rekombination dominiert durch direkte nicht-geminale Rekombination freier Ladungsträger (α=0,5) übergeht.

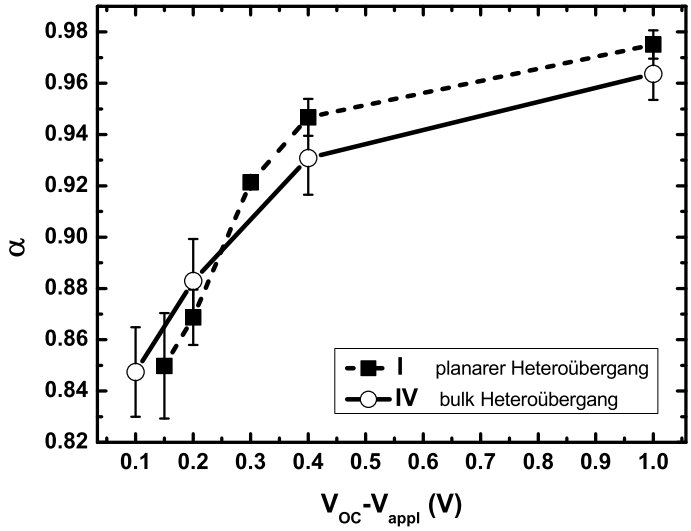


Abb. 5.15: Entwicklung des Anpassungs-Parameters α, berechnet aus der Abhängigkeit des Photostroms J_{ph} von der Beleuchtungsintensität. Im Gegensatz zu Abb. 5.14 wurde bei der spannungsabhängigen Ermittlung von J_{ph} nicht die angelegte Spannung V_{appl} konstant gehalten, sondern die Differenz von Leerlaufspannung und der angelegten Spannung ($V_{\mathrm{OC}} - V_{appl}$). Auf Grund der Abhängigkeit von V_{OC} von der Beleuchtungsintensität *Int* ändert sich die Entwicklung von α mit der Spannung im Vergleich zu Abb. 5.14 deutlich.

Leerlaufspannung

Abbildung 5.16 zeigt die Abhängigkeit von V_{OC} von der Beleuchtungsintensität in einer semilogarithmischen Darstellung der Solarzellen **I** bis **IV**. Alle vier Solarzellen zeigen eine nahezu logarithmische Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Intensität.

Nach Gleichung 3.22 gilt: $eV_{\mathrm{OC}} = E_g - kT\ln\frac{N_C N_V}{np}$. Innerhalb dieser Formel hängt lediglich das Produkt der Ladungsträgerdichten $n \cdot p$ von der Beleuchtungsintensität ab. Die Ladungsträgerdichten n und p sollen als identisch angenommen werden. Da keine Extraktion von Ladungsträgern erfolgt, ist dies in erster Näherung gerechtfertigt. Analog zum Photostrom J_{ph} in dem vorherigen Abschnitt ergibt sich der Zusammenhang zwischen Ladungsträgerdichte n bzw. p und Intensität:

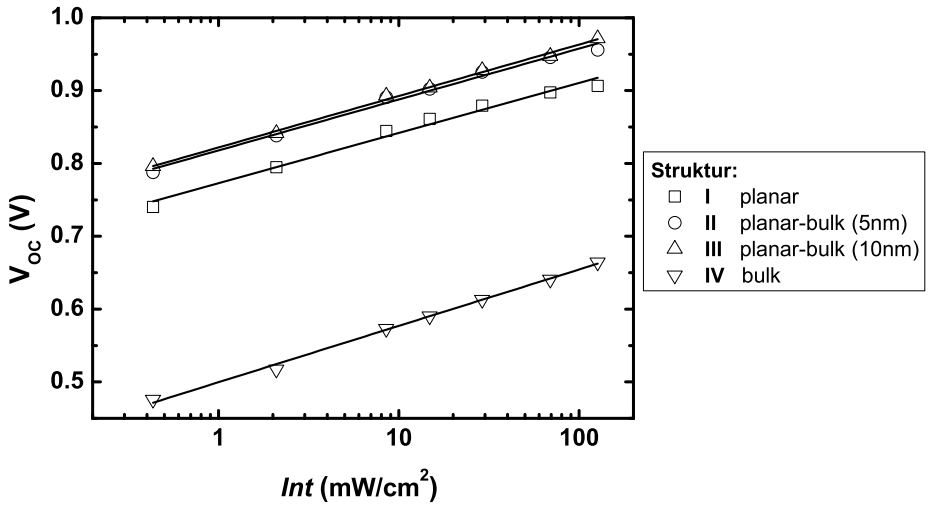


Abb. 5.16: Entwicklung von V_{OC} in Abhängigkeit von der Beleuchtungsintensität der Solarzellen **I** bis **IV**

$n = p = \beta \cdot Int^{\alpha}$. Mit $n \cdot p = \beta^2 \cdot Int^{2\cdot\alpha}$ lässt sich V_{OC} mit Hilfe von Gleichung 3.22 schreiben:

$$V_{\mathrm{OC}} = C + \frac{kT}{e} \cdot 2\alpha \ln(Int), \tag{5.1}$$

mit

$$C = \frac{E_g}{e} - \frac{kT}{e}\ln(N_{Homo} \cdot N_{Lumo}) + \frac{2 \cdot kT}{e}\ln\beta. \tag{5.2}$$

Alle vier Kurven wurden nach Gleichung 5.1 mit $kT = 27,5\,\mathrm{meV}$ angepasst (die Temperatur der Solarzellen betrug während der Messung etwa 46°C). Die Ergebnisse der Anpassungs-Parameter C und α sind in Abhängigkeit von der Probenstruktur in Abbildung 5.17 dargestellt.

Der Wert α der ersten drei Strukturen nimmt von 0,54 in der Struktur **I** über 0,55 in der zweiten Struktur auf 0,56 zu. In dem Bulk-Übergang **IV** weicht der Wert von α mit 0,61 signifikant von den übrigen Strukturen ab.

Setzt man eine rein nicht-geminale direkte Rekombination (bimolekular) (Abschnitt 3.2.2) voraus,

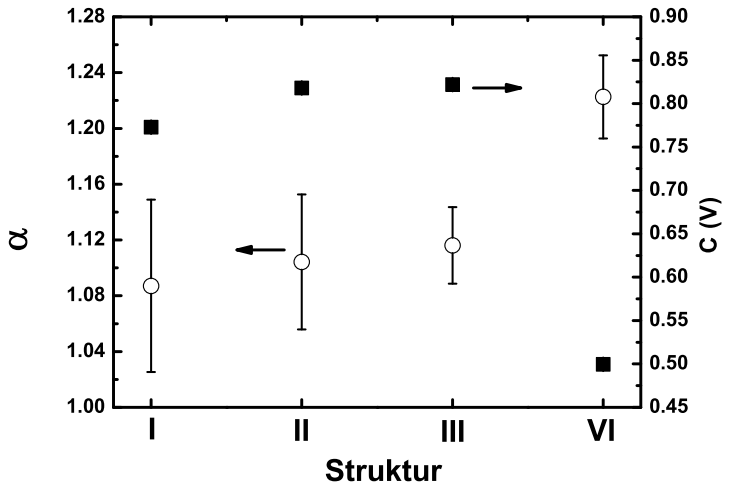


Abb. 5.17: Entwicklung der Anpassungs-Parameter α und C gewonnen aus der Anpassung von Gleichung 5.1 an die Messergebnisse in Abb. 5.16.

schreibt sich die Rekombination $R_{\mathrm{ngr,direkt}}$ nach Langevin:

$$R_{\mathrm{ngr,direkt}} = \frac{\mu_n + \mu_p}{\varepsilon_0 \varepsilon} \cdot n \cdot p, \tag{5.3}$$

wobei μ_n und μ_p die Beweglichkeiten von Elektronen bzw. Löchern und n und p die Dichte freier Elektronen bzw. Löcher sind. Nach Braun et al. [83] wird die Rekombination $R_{\mathrm{ngr,direkt}}$ in organischen Heteroübergängen nicht durch die Summe der Beweglichkeiten, sondern durch den Mittelwert der unterschiedlichen Beweglichkeiten bestimmt. Barker et al. [84] multiplizieren in ihrem Modell für planare Heteroübergänge $R_{\mathrm{ngr,direkt}}$ mit dem Faktor 1/3. Koster et al. [85] verwenden in ihrem Modell für Bulk-Heteroübergänge statt der Summe der Beweglichkeiten die kleinere der beiden Beweglichkeiten.

Bei rein nicht-geminaler direkter Rekombination ist die Generationsrate G freier Ladungsträger proportional zur Beleuchtungsintensität Int:

$$G \propto Int. \tag{5.4}$$

Unter Leerlauf-Bedingungen fließt kein Strom, so dass gilt:

$$G = R_{\text{ngr,direkt}} = \frac{\mu_n + \mu_p}{\varepsilon_0 \varepsilon} \cdot n \cdot p. \tag{5.5}$$

Unter der Voraussetzung, dass die Dichte der Löcher und Elektronen gleich ist, erhält man:

$$n = p \propto \sqrt{Int}. \tag{5.6}$$

Bei reiner nicht-geminaler direkter Rekombination ist also ein Wert von 0,5 für den oben definierten Faktor α zu erwarten.

Die Messungen der ersten drei Strukturen bestätigen diese Annahmen. Die Entwicklung von V_{OC} des Bulk-Heteroübergangs weicht signifikant vom prognostizierten Wert ab. Im V_{OC} Fall dominiert folglich die direkte nicht-geminale Rekombination, wie sie durch Langevin beschrieben wird. Der Bulk-Heteroübergang **IV** lässt sich nicht vollständig über diese Rekombination beschreiben. Ein möglicher Einfluss kann hier die barrierefreie Rekombination von injizierten Ladungsträgern haben, die in der Rekombinationsdynamik nicht betrachtet wurde.

In Abbildung 5.17 ist neben dem Anpassungs-Parameter α auch der Parameter C dargestellt. Dieser steigt von 0,77 V in **I** auf 0,82 V in **II** und **III**. Da in den Strukturen **I** bis **III** Ladungsträgergeneration und Rekombination auf denselben Materialien stattfindet (C_{60} und 4P-TPD), unterscheidet sich C in Gleichung 5.2 nur durch den Parameter β. Auf Grund der erhöhten Ladungsträgergeneration durch Einbringen der Mischschichten wird die intensitätsabhängige Ladungsträgerdichte bei V_{OC} gesteigert.

In **IV** sinkt C auf 0,50 V. Auf Grund der nicht perfekten Semipermeabilität des HTL ist hier E_g als Differenz zwischen LUMO des Akzeptors (C_{60}) und HOMO des HTL (MeO-TPD) zu betrachten. Nach Gleichung 5.2 führt die Verringerung von E_g in **IV** direkt zu einer Verringerung von C gegenüber den übrigen Strukturen.

In Abbildung 5.18 sind erneut die Abhängigkeiten von V_{OC} der Strukturen **I** und **IV** von der Beleuchtungsintensität dargestellt. Während der Bulk-Übergang (Dreiecke) ein lineares Verhalten zeigt, ist die Abhängigkeit von V_{OC} für den planaren Übergang im Bereich hoher Intensitäten

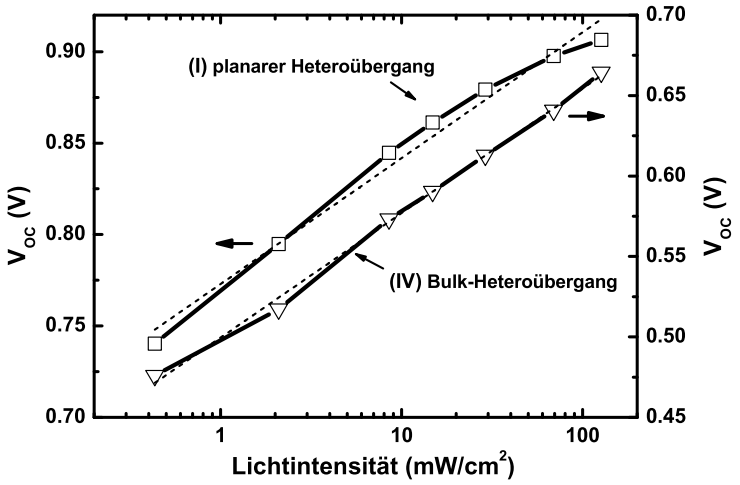


Abb. 5.18: Direkter Vergleich der Entwicklung von V_{OC} in Abhängigkeit von der Lichtintensität des planaren und Bulk-Heteroübergangs.

sublinear. Die Gegenüberstellung macht deutlich, dass im betrachteten Intensitätsbereich in der planaren Struktur weitere nichtlineare Rekombinationsmechanismen eine Rolle spielen, die hier nicht in Betracht gezogen wurden.

Die Untersuchung der intensitätsabhängigen Entwicklung des Photostroms J_{ph} und der Leerlaufspannung V_{OC} zeigt, dass sowohl in planaren als auch in Bulk-Heteroübergängen direkte Rekombination photogenerierter Ladungsträger mit Annäherung an V_{OC} an Einfluss gewinnt.

5.2.3 Der Einfluss der Löchertransportschicht in planaren und Bulk-Heteroübergängen

Im Abschnitt zuvor wurde gezeigt, dass J_{SC}, V_{OC} und FF erheblich von der Struktur der Donator-Akzeptor-Schichten abhängen. In diesem Abschnitt soll dieses Phänomen näher untersucht werden, wobei zusätzlich zum Aufbau der Solarzellen das Material des Löchertransporters variiert wird. Der Einfluss verschiedener Löchertransportmaterialien wird an Bulk-Heteroübergängen und planaren Heteroübergängen untersucht.

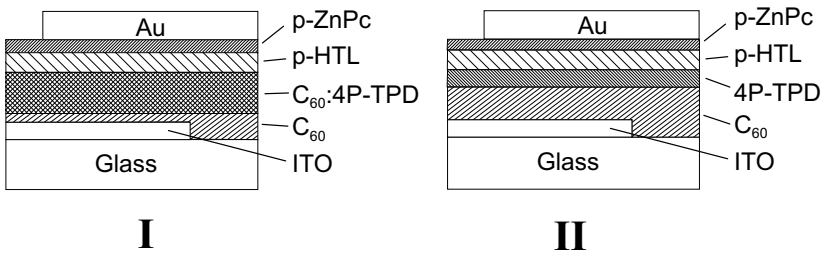


Abb. 5.19: Schematischer Schichtaufbau der Solarzellen: I: Bulk-Heteroübergang; II: planarer Heteroübergang. Als p-dotierter HTL wurden MeO-TPD und DiNPB verwendet.

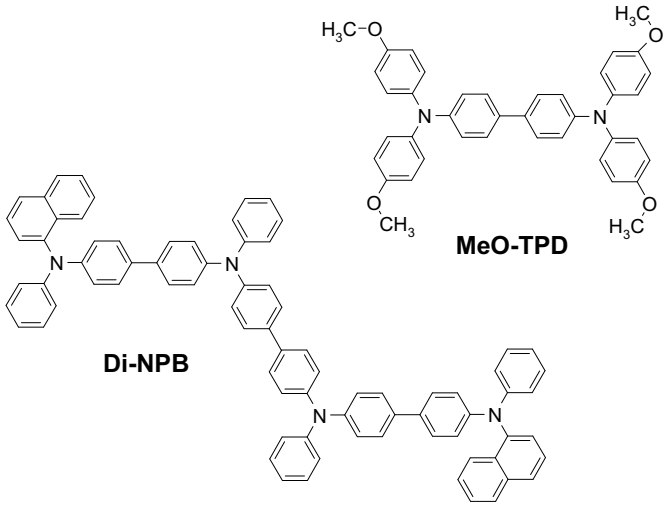


Abb. 5.20: Molekülstruktur der Löchertransportmaterialien MeO-TPD und Di-NPB.

Es wurden vier Solarzellen präpariert: zwei Bulk-Heteroübergänge und zwei planare Heteroübergänge. Beide Strukturen wurden jeweils mit p-dotiertem MeO-TPD und mit p-dotiertem DiNPB als Löchertransportschicht hergestellt.

In Abbildung 5.19 ist schematisch der Aufbau der Solarzellen dargestellt. Es handelt sich ähnlich zu den Strukturen im Abschnitt zuvor um Heteroübergänge aus den aktiven Materialien C_{60} und 4P-TPD. Abbildung 5.19 **I** zeigt schematisch den Aufbau des Bulk-Heteroübergangs und **II** den Aufbau des planaren Heteroübergangs mit einer Mischschicht aus C_{60} und 4P-TPD. In beiden Strukturen wurde das Material des HTLs variiert.

In Abbildung 5.20 sind die verwendeten Matrix-Materialien dargestellt, die in den Solarzellen als HTL jeweils zum Einsatz kommen: MeO-TPD und Di-NPB. Abbildung 5.21 zeigt schematisch die energetischen Lagen der Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten der einzelnen Materiali-

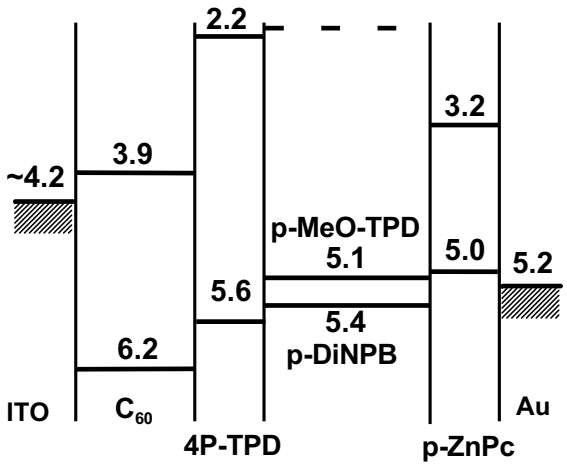


Abb. 5.21: Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten der Solarzellen-Materialien. Die Differenz der Ionisationspotentiale von MeO-TPD zu 4P-TPD beträgt 0,5 eV. Der entsprechende Unterschied von Di-NPB zu 4P-TPD ist um 0,3 eV geringer und beträgt 0,2 eV. Die Ionisationspotentiale von C_{60}, ZnPc und MeO-TPD stammen aus der Literatur [72, 81, 68]. Die Elektronenaffinität von C_{60} berechnet sich aus dem Ionisationspotential und der Energielücke von 2,3 eV, die mit Photoelektronen- und inverser Photoelektronenspektroskopie bestimmt wurde [73].

en. IP von Di-NPB liegt bei 5,4 eV und ist damit um etwa 0,3 eV höher als das IP von MeO-TPD. Die Energieniveaus wurden mit UPS bestimmt. Es ergibt sich somit eine energetische Barriere von 0,2 eV zwischen dem Di-NPB und dem Donator 4P-TPD und eine Barriere von 0,5 eV zwischen MeO-TPD und 4P-TPD.

In Abbildung 5.22 sind die *IV*-Kennlinien der vier Solarzellenstrukturen unter Beleuchtung (127mW/cm^2) dargestellt. In 5.22 **I** (oberer Graph) sind die Kennlinien der Bulk-Heteroübergänge dargestellt, in 5.22 **II** die Kennlinien der planaren Heteroübergänge.

Bulk-Heteroübergänge

In Abbildung 5.22(I) sind die *IV*-Kennlinien der Bulk-Heteroübergänge A und B dargestellt. Der Donator-Akzeptor-Übergang besteht jeweils aus einer 5 nm reinen C_{60}-Schicht und einer 30 nm dicken C_{60}:4P-TPD Mischschicht in einem Verhältnis von 3:1. Als Löchertransportschichten wurde in A p-dotiertes MeO-TPD, in B p-dotiertes Di-NPB in verwendet. Die genaue Schichtfolge lautet: ITO/ 5 nm C_{60}/ 30 nm C_{60}:4P-TPD (3:1)/ 5 nm HTL/ 20 nm p-HTL/ 10 nm p-ZnPc/ 10 nm Au/ 100 nm Al (Abbildung 5.19). Als Dotand wurde F_4-TCNQ mit einer Konzentration

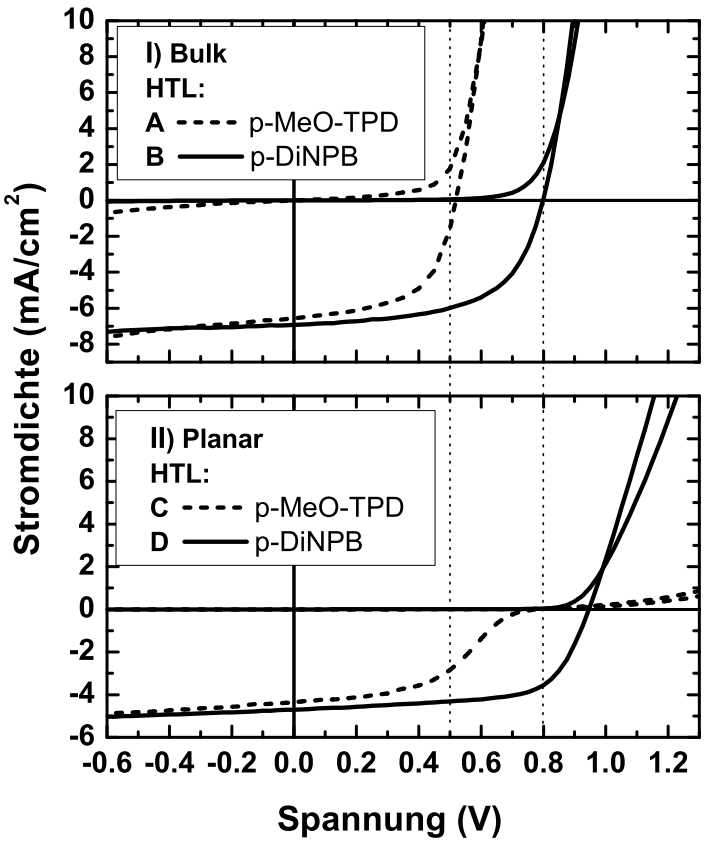


Abb. 5.22: *IV*-Kennlinien M-i-p Solarzellen (127 mW/cm^2). **I**: Bulk-Heteroübergänge mit der Schichtfolge: ITO/ 5 nm C_{60}/ 30 nm C_{60}:4P-TPD (3:1)/ 5 nm HTL/ 20 nm p-HTL/ 10 nm p-ZnPc/ 10 nm Au/ 100 nm Al. In Solarzelle A ist der HTL MeO-TPD; in B Di-NPB. Das Substrat wurde auf 100°C während der Deposition der Mischschicht aus C_{60} und 4P-TPD erhitzt. **II**: Planare Heteroübergänge mit der Schichtfolge: ITO/ 30 nm C_{60}/ 17.5 nm 4P-TPD/ 5 nm HTL/ 20 nm p-HTL/ 10 nm p-ZnPc/ 10 nm Au/ 100 nm Al. HTL ist MeO-TPD in Solarzelle C und Di-NPB in D. Die gepunkteten Linien markieren den Wert von V_{bi} in den entsprechenden Solarzellen.

von 2,5 mol% in MeO-TPD und ZnPc und einer Konzentration von 7 mol% in Di-NPB verwendet. Die 10 nm dicke p-ZnPc-Schicht stellt eine ohmsche Kontaktierung der organischen Schichten zum Metallkontakt sicher.

Die Mischschichten wurden auf geheiztem Substrat (100°C) hergestellt. Die Mischschicht wächst dadurch in einer erhöhten Kristallinität, was zu einer Steigerung der Anzahl geschlossener Perkolationspfade führt. Dies führt zu einem besseren Ladungsträgertransport in der Mischschicht und damit zu einer Erhöhung des Füllfaktors FF [86].

Die Potentialkurven von Bulk-Heteroübergängen unter Leerlauf-Bedingungen, in denen die Löchertransportschicht direkt an die Donator-Akzeptor-Mischschicht grenzt, wurden bereits in Abschnitt 5.2.1 diskutiert und sind in Abbildung 5.8 IV dargestellt. Der Übergang zwischen der Donator-Akzeptor-Mischschicht und dem Löchertransporter ist auf Grund des Versatzes der HOMO-Niveaus zwischen 4P-TPD und dem Löchertransporters nicht vollständig semipermeabel. Bei ausreichender Beleuchtung kommt es an diesem Übergang unter Flachbandbedingungen verstärkt zur Rekombination von Ladungsträgern, so dass der Unterschied der Quasi-Fermi-Niveaus an den jeweiligen Metallkontakten gegenüber der Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus in der Mischschicht verringert ist.

Wenn eine Spannung größer der eingebauten Spannung V_{bi} anliegt, können injizierte Ladungsträger barrierefrei an dem Übergang zwischen Mischschicht und Löchertransporter rekombinieren. Der Rekombinationsstrom injizierter Ladungsträger übersteigt den Photostrom, so dass die Leerlauf-Spannung V_{bi} nicht wesentlich übersteigt.

Der Bulk-Heteroübergang A mit MeO-TPD (gestrichelte Linie Graph 5.22II) zeigt ein J_{SC} von 6,57 mA/cm^2, V_{OC} von 0,52 und FF von 58,3 %. Hier grenzt die Löchertransportschicht direkt an die Donator-Akzeptor-Mischschicht, so dass V_{bi} in Solarzellen mit photoaktiven intrinsischen Schichten zwischen dem hier verwendeten ITO und entsprechend dotiertem MeO-TPD mit 0,5 V abgeschätzt werden kann.

Die eingebaute Spannung lässt sich ebenfalls über die Energieniveaus der Materialien abschätzen: Da der Kontakt zwischen C_{60} und ITO ohmsch ist, kann die Differenz zwischen der Elektronenaffinität von C_{60} und dem Fermi-Niveau am Kontakt zu ITO nicht mehr als 0,3 eV betragen. Die

Elektronenaffinität von C_{60} liegt bei 3,9 eV. Entsprechend liegt das Fermi-Niveau in C_{60} am Kontakt zu ITO nicht tiefer als 4,2 eV. UPS-Messungen an entsprechend p-dotiertem MeO-TPD zeigen eine Differenz zwischen Fermi-Niveau und Ionisationspotential von 0,4 eV. Mit Hilfe des IPs von MeO-TPD von 5,1 eV [68] ergibt sich in Übereinstimmung mit den Messungen der Solarzelle eine eingebaute Spannung von 0,5 V.

Die durchgezogene Linie in Abbildung 5.22(I) zeigt die *IV*-Kennlinie des Bulk-Heteroübergangs B mit Di-NPB als HTL. Der Kurzschlussstrom J_{SC} dieser Struktur beträgt 6,94 mA/cm^2, V_{OC} ist 0,80 V und der FF beträgt 58,4 %. In dieser Struktur ist J_{SC} ähnlich groß wie der Strom von A.

Dies zeigt, dass der Austausch des HTLs nur geringen Einfluss auf die Verteilung des optischen Feldes, die Photonenabsorption in den photoaktiven Materialien, die Generation von freien Ladungsträgern und den Transport der photogenerierten Ladungsträger im Kurzschluss-Fall hat.

Die bedeutende Vergrößerung von V_{OC} um 0,3 V im Vergleich zu dem Bulk-Heteroübergang mit MeO-TPD kann deshalb der Vergrößerung von V_{bi} zugeschrieben werden, die durch das höhere Ionisationspotential von Di-NPB hervorgerufen wird. Dies zeigt, dass V_{OC} in der Solarzelle A tatsächlich durch eine geringe eingebaute Spannung limitiert wird und die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus in der Mischschicht das Potential für höhere Spannungen besitzt.

Planare Heteroübergänge

Abbildung 5.22(II) zeigt die *IV*-Kennlinien der planaren Heteroübergänge C und D. Die exakten Schichtdicken der planaren Übergänge **II** lauten: ITO/ 30 nm C_{60}/ 17.5 nm 4P-TPD/ 5 nm HTL/ 20 nm p-HTL/ 10 nm p-ZnPc/ 10 nm Au/ 100 nm Al. Erneut wurde F_4-TCNQ als Dotand mit einer Konzentration von 2,5 mol% in MeO-TPD und ZnPc und mit einer Konzentration von 7 mol% in Di-NPB verwendet. In dieser Schichtfolge wurde die Solarzelle C mit MeO-TPD als HTL und die Solarzelle D mit Di-NPB als HTL präpariert.

Die gestrichelte Linie in Abbildung 5.22(II) zeigt die Charakteristik der Solarzelle C. Es wurde ein J_{SC} von 4,35 mA/cm^2, V_{OC} von 0,78 V und ein FF von 43,5% bestimmt. Die Solarzelle zeigt um V_{OC} eine ausgeprägte S-Form.

Die Entstehung dieser S-Form in planaren Heteroübergängen wurde bereits anhand der Abbil-

dung 5.11 des vorangegangenen Abschnitts erläutert. In dem Spannungsbereich von etwa 0,7 bis 1,0 V ist die Stromdichte der Solarzelle C unter Beleuchtung nahezu null. Der Rückgang des Photostroms ist darauf zurückzuführen, dass die angelegte Spannung die eingebaute Spannung V_{bi} (0,5 V) übersteigt. Aus diesem Grund wirkt das elektrische Feld der Diffusion von photogenerierten Ladungsträger in diesem Spannungsbereich entgegen. In der Hellkennlinie der Solarzelle C (Abbildung 5.22(II)) ist deutlich der Rückgang des Photostroms bei Spannungen größer V_{bi} (0,5 V) erkennbar. Des Weiteren wird die Rekombination von injizierten Ladungsträgern bei Spannungen größer V_{OC} durch die energetische Barriere zwischen MeO-TPD und 4P-TPD unterdrückt, was das Ansteigen des Vorwärtsstroms verhindert.

Der Vergleich von dem Bulk-Heteroübergang A und planarem Heteroübergang C zeigt eine Steigerung der Leerlauf-Spannung von 0,52 V auf 0,78 V. In A kann V_{OC} die eingebaute Spannung nicht weit übersteigen, während in C die Leerlaufspannung mit der Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus hervorgerufen durch photogenerierte Ladungsträger identisch ist. Die Steigerung des Kurzschlussstroms in dem Bulk-Heteroübergang ist auf die erhöhte Ladungsträgergeneration in der Mischschicht zurückzuführen.

Die durchgezogene Linie in Abbildung 5.22((II)) zeigt die IV-Kennlinie des planaren Heteroübergangs D mit Di-NPB als HTL. Die Solarzelle zeigt ein J_{SC} von 4,70 mA/cm^2, V_{OC} von 0,95 V und einen sehr hohen Füllfaktor FF von 65,5 %. Dies ist einer der höchsten beobachteten Füll-Faktoren für organische Solarzellen aus kleinen Molekülen.

Die Kennlinie zeigt keine S-Form: Im Gegensatz zu Solarzelle C ist die eingebaute Spannung in den hier präsentierten Solarzellen mit Di-NPB als HTL um etwa 0,3 V auf 0,8 V erhöht. So wird der Transport von photogenerierten Ladungsträgern in Solarzelle D bis zu einer angelegten Spannung von 0,8 V durch das elektrische Feld unterstützt, was zu dem hohen Füllfaktor von 65,5 % führt. Des Weiteren kann die Barriere zwischen dem HOMO von Di-NPB und 4P-TPD von 0,2 V bei einer Spannung größer V_{OC} leicht von Löchern, die vom Kontakt her auf Di-NPB injiziert wurden, überwunden werden, so dass die Kennlinie der Solarzelle D in Vorwärtsrichtung sehr viel steiler verläuft im Vergleich zu C: Staudigel et al. [87] zeigen in ihrem Modell, dass die Wahrscheinlichkeit für den Transport über eine energetische Barriere exponentiell mit der Höhe

der Barriere abnimmt.

In Solarzelle D ist V_{OC} um 0,17 V gegenüber C erhöht, obwohl in beiden Solarzellen die Leerlaufspannung durch die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus am Donator-Akzeptor-Übergang bestimmt wird und die Generation freier Ladungsträger im Kurzschlussfall gleich ist. Aufgrund des Unterschieds in den eingebauten Spannungen unterscheidet sich auch das Rekombinationsverhalten in Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Dies führt bei gleicher angelegter Spannung nahe V_{OC} zu einer verminderten Ladungsträgerdichte in C im Vergleich zu D.

5.3 Optische Transistoren

Durch das erlangte Verständnis des Materialsystems C_{60} / 4P-TPD konnten neben den Solarzellen weitere Anwendungen gezielt realisiert werden: der symmetrische optische Transistor. Die Idee zu diesem Bauelement stammt von Dr. Martin Pfeiffer (jetzt Heliatek GmbH, Dresden). Ähnliche Bauelemente wurden bereits veröffentlicht [88]. Die Barriere zwischen HTL und Donator, die in den planaren Heteroübergängen für die charakteristische S-Form sorgt, wird hier ausgenutzt, um einen sehr hohen Widerstand des unbeleuchteten optischen Transistors zu erzielen. Die optischen Transistoren wurden für Anwendungszwecke auf ITO beschichteter Plastikfolie präpariert und den Anforderungen gemäß optimiert.

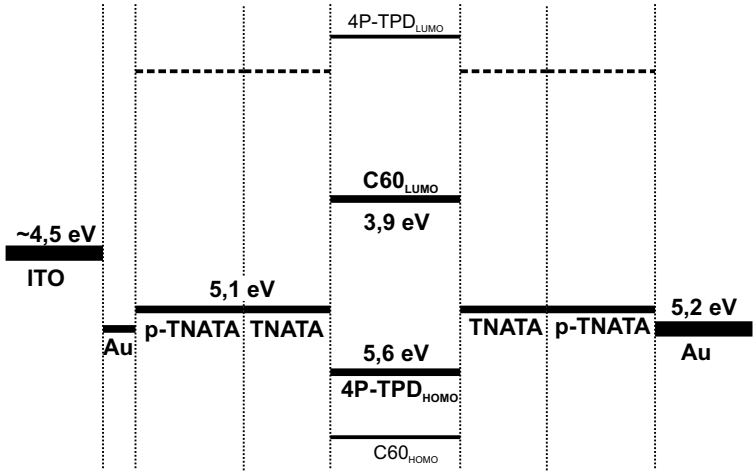


Abb. 5.23: Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten der Materialien eines optischen Transistors mit symmetrischer *IV*-Kennlinie.

In Abbildung 5.23 ist schematisch die Struktur der organischen optischen Transistoren dargestellt. Der Schichtaufbau ist symmetrisch, was eine symmetrische Kennlinie garantiert und dafür sorgt, dass das Bauelement unabhängig von der Polung betrieben werden kann. Die Beleuchtung erfolgt wie bei den organischen Solarzellen durch das mit ITO beschichtete Substrat (Plastikfolie) hindurch. Eine dünne Goldschicht (1 nm) sorgt für eine ohmsche Kontaktierung. Es schließt sich eine p-dotierte Schicht TNATA an, ein HTL mit großer Bandlücke und eine undotierte Schicht des selben Materials. Nun folgt die photoaktive Schicht. In der Abbildung handelt es sich um eine Mischschicht aus C_{60} und 4P-TPD. Analog zu den Solarzellen fungiert die Mischschicht hier als Exzitonen trennender Donator-Akzeptor-Heteroübergang. An die C_{60} /4P-TPD Mischschicht schließen sich erneut eine undotierte und p-dotierte TNATA Schicht an. Eine Goldschicht oder eine Kombination aus Gold und Aluminium bilden den Metallkontakt.

Der Aufbau ist so gewählt, dass Löcher leicht von den Kontakten in die organischen Schichten injiziert werden können. An der Grenzfläche von TNATA zur C_{60}/4P-TPD Mischschicht treffen die Löcher auf eine Barriere von etwa 0,5 eV, so dass der Stromfluss ohne Beleuchtung klein ist. Unter Beleuchtung werden Exzitonen in der Mischschicht generiert, die in freie Elektronen auf dem LUMO von C_{60} und freie Löcher auf dem HOMO von 4P-TPD getrennt werden. Da das Bauelement symmetrisch ist, existiert kein eingebautes elektrisches Feld φ_{bi}. Die Diffusion wirkt auf Grund der Symmetrie in beide Richtungen gleichartig, so dass ohne Anlegen eines äußeren Feldes effektiv kein Strom zu detektieren ist. Durch das Anlegen einer äußeren Spannung fällt ein elektrisches Feld über die intrinsischen organischen Schichten ab, so dass die photogenerierten Löcher in Richtung des negativen Kontakts und die Elektronen in Richtung des positiven Kontakts beschleunigt werden. Die Löcher erreichen den Kontakt und die photogenerierten Elektronen rekombinieren mit den injizierten Löchern an der Grenzfläche von TNATA und Mischschicht. Unter Beleuchtung und Anlegen einer Spannung ist ein Strom detektierbar. Dieser Strom ist durch die Anzahl absorbierter Photonen in der Mischschicht begrenzt.

Anstatt einer C_{60}/4P-TPD-Mischschicht kann auch eine reine C_{60} Schicht verwendet werden. Die Exzitonentrennung findet hier an der Grenzfläche zu den TNATA-Schichten statt.

5.3.1 *IV*-Kennlinien optischer Transistoren

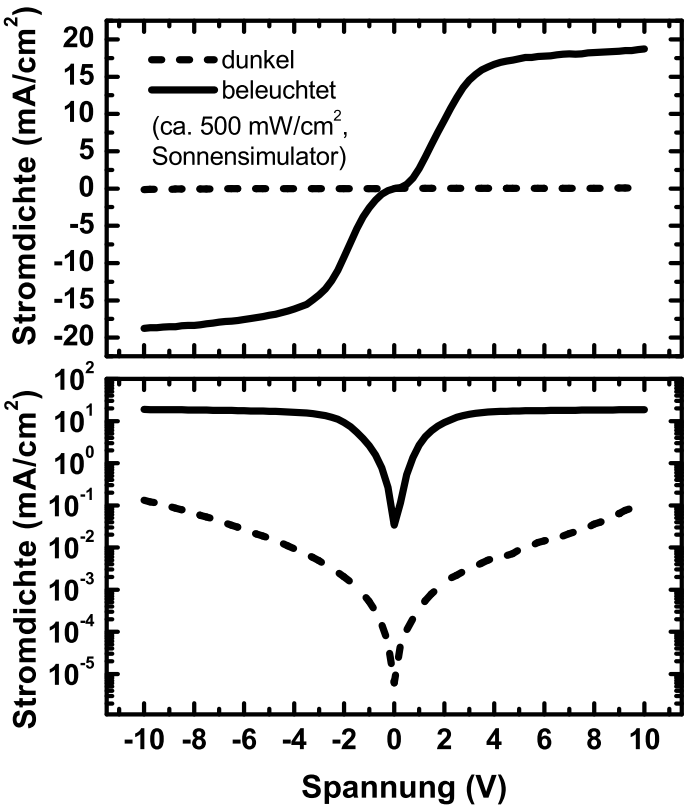


Abb. 5.24: *IV*-Kennlinie eines optischen Transistors beleuchtet (etwa 500 mW/cm^2, Sonnnensimulator) und unbeleuchtet in linearer und semi-logarithmischer Darstellung.

In Abbildung 5.24 ist die *IV*-Kennlinie eines optischen Transistors mit 80 nm Mischschichtdicke präpariert auf ITO-beschichteter Plastikfolie dargestellt. Die genaue Schichtstruktur lautet: ITO/ Au (1 nm)/ p-TNATA (100 nm)/ TNATA (30 nm)/ C_{60}:4P-TPD (80 nm, 3:1)/ TNATA (30 nm)/ p-TNATA (100 nm)/ Au (5 nm)/ Al (100 nm). Um die Spannungsfestigkeit des Bauelements zu erhöhen, wurde ein geringes Dotierungsverhältnis von 1 mol% des Dotanden NDP2 in TNATA verwendet. Die Beleuchtung betrug etwa 500mW/cm^2 simuliertes AM 1,5 Licht. Im oberen Graphen sind die Hell- und Dunkel-Kennlinien in einer linearen Darstellung aufgetragen; im unteren Graphen ist der Betrag des Stromes logarithmisch dargestellt. Sowohl Dunkel- als auch Hell-

Kennlinie sind symmetrisch. Der Dunkelstrom liegt bei kleinen Spannungen im Mikroampére Bereich. Ab einem Wert von etwa 3 V steigt der Dunkelstrom exponentiell an. In einem Modell für organische Leuchtdioden von Staudigel et al. [87] ergibt sich eine exponentielle Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit des thermisch aktivierten Hüpfprozesses über eine energetische Barriere. Der Hellstrom steigt bei kleinen Spannungen zunächst exponentiell mit der Spannung an (SCLC) und geht dann in einen linearen durch den Serienwiderstand begrenzten Bereich über (1,5 - 2,5 V). Es schließt sich ein Sättigungsbereich an: nahezu alle photogenerierten Ladungsträger werden hier durch das angelegte elektrische Feld aus dem optischen Transistor extrahiert.

5.3.2 Alterung und dynamisches Verhalten von optischen Transistoren

Um eine mögliche Anwendung ohne die Verwendung einer Verkapselung des organischen Bauelements zu testen, wurde stichprobenartig die Alterung der optischen Transistoren an Luft untersucht.

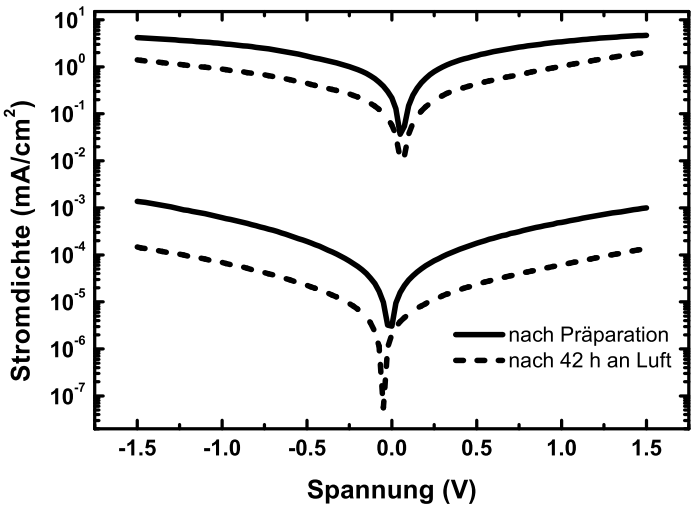


Abb. 5.25: Änderung der Hell- und Dunkelkennlinie eines optischen Transistors durch 42-stündige Lagerung an Luft. Die Beleuchtung entspricht 127 mW/cm^2 simulierten Sonnenlichts.

In Abbildung 5.25 sind die Dunkel- und Hell-Kennlinien eines weiteren optischen Transistors dargestellt. Der Schichtaufbau ist identisch zu dem Bauelement aus Abschnitt 5.3.1. Die Proben unterscheiden sich lediglich in der Dotierungskonzentration der TNATA-Schichten. Hier wurde NDP2 in einer Dotierungskonzentration von 3,5 mol% verwendet. Die Abbildung 5.25 zeigt die *IV*-Kennlinien direkt nach der Präparation und nach einer Lagerung von 42 Stunden in Luft. Die Struktur wurde mit 127 mW/cm^2 simuliertem AM 1,5 Spektrum beleuchtet. Die Charakteristik ist ähnlich der in Abbildung 5.24. Nach 42 Stunden an Luft degradiert der Hellstrom auf 20 % bis 40 % des Ausgangsstroms. Gründe für die Verminderung des Stromes sind vornehmlich in der Oxidation von C_{60} zu suchen. Sauerstoff bildet in C_{60} tiefe Fallenzustände, was die Rekombination von photogenerierten Ladungsträgern erhöht. Des Weiteren ist eine Verminderung des Dunkelstroms um etwa eine Größenordnung zu detektieren.

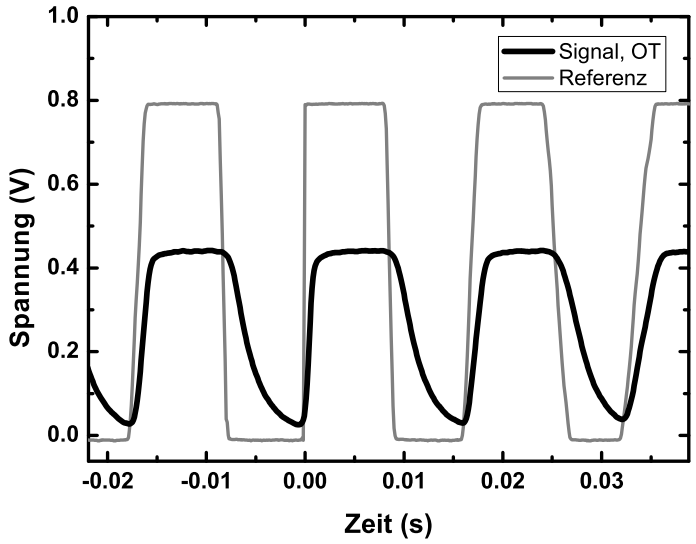


Abb. 5.26: Messung eines optischen Transistors unter amplitudenmoduliertem Laserlicht (632 nm) mit einer Frequenz von 59 *Hz*. Der Einschaltvorgang des Transistors erfolgt vergleichsweise schnell, während das Signal nach Abschaltung der Beleuchtung exponentiell mit $\tau = 2,3 \cdot 10^{-3}$ Sekunden abfällt.

In Abbildung 5.26 ist die Antwort des organischen optischen Transistors auf eine amplitudenmodulierte Beleuchtung dargestellt. Die Messung wurde an dem ungekapselten Transistor aus

Abbildung 5.25 in Luft durchgeführt. Als Beleuchtung diente ein HeNe-Laser (632 nm). Die Absorption von C_{60} ist in diesem Wellenlängenbereich schwach, aber vorhanden (Abbildung 5.2). Der Transistor ist in Serie mit einem 1 MΩ Widerstand geschaltet. Die über den Widerstand abfallende Spannung wird mit einem Speicheroszilloskop detektiert. Das Referenzsignal fällt über einen Strahlteiler auf eine Si-Photodiode. Das Referenzsignal zeigt ein Rechtecksignal mit einer Wiederholfrequenz von 59 Hz. Das Verhältnis des Signals unter Beleuchtung und dem minimalen Signal ohne Beleuchtung beträgt etwa 17.

Trotz der Alterung des optischen Transistors an Luft folgt er dem Beleuchtungssignal relativ schnell. Nach Abschalten der Beleuchtung fällt die Spannung mit $U(t) = U_{max} \cdot e^{-t/\tau}$ mit der mittleren Lebensdauer $\tau = 2,3 \cdot 10^{-3}$ Sekunden. Um eine Verbesserung des Verhältnisses zwischen Hell- und Dunkel-Signal zu erzielen, ist in diesem experimentellen Aufbau eine langsamere Abtastrate als 59 Hz erforderlich. Die hier ermittelte mittlere Lebensdauer τ repräsentiert eine obere Grenze der mittleren Lebensdauer des Signals des untersuchten optischen Transistors und wird vermutlich durch den hohen Widerstand im Messaufbau (1 MΩ) beschränkt.

5.4 Zusammenfassung

Im Folgenden werden die Ergebnisse des Kapitels 5 über das Materialsystem C_{60} / 4P-TPD in Stichpunkten zusammengefasst:

- Die effektive Energielücke E_g des Donator/Akzeptor-Heteroübergang aus den Materialien 4P-TPD und C_{60} beträgt etwa 1,7 eV und ist damit um 0,6 eV größer als die der herkömmlichen Materialkombination von ZnPc und C_{60}.

- Die erhöhte Energielücke ermöglicht eine Erhöhung der Leerlaufspannung. Experimentell wurden bis zu 0,97 V bestimmt.

- Die Materialkombination erlaubt die Herstellung von Bulk-Heteroübergängen.

- In Bulk-Heteroübergängen, in denen ein dotierter Löchertransporter, der ein geringeres Ionisationspotential als das Donator-Material besitzt, direkt an die Donator-Akzeptor-Misch-

schicht grenzt, kommt es unter hinreichender Beleuchtung zur Verminderung der Leerlaufspannung im Vergleich zum planaren Heteroübergang. Die Leerlaufspannung in diesem Bulk-Heteroübergang kann die eingebaute Spannung nicht wesentlich übersteigen.

- In planaren Heteroübergängen ist die Leerlaufspannung identisch mit der Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus und kann die eingebaute Spannung übersteigen. Die Rekombination photogenerierter Ladungsträger kann nur am Donator-Akzeptor-Übergang stattfinden.

- Durch eine energetische Barriere zwischen dotiertem Löchertransporter und Donator-Material bildet sich in planaren Heteroübergängen eine S-Form um V_{OC} aus, die zu einer Verminderung von FF führt.

- Das Rekombinationsverhalten photogenerierter Ladungsträger in Abhängigkeit von $V_{\mathrm{OC}} - V_{\mathrm{appl}}$ ist in planaren und Bulk-Heteroübergängen sehr ähnlich und lässt keinen signifikanten Unterschied erkennen. Bei negativen angelegten Spannungen ist keine bimolekulare Rekombination zu beobachten. Diese nimmt bei Annäherung an V_{OC} zu und ist im Leerlauffall der dominierende Rekombinationspfad.

- Durch die Änderung des dotierten Löchertransporters von MeO-TPD zu Di-NPB wurde die Leerlaufspannung in Bulk-Heteroübergängen um etwa 0,3 V auf 0,8 V gesteigert, ohne dass eine Verschlechterung von J_{SC} und FF eintrat.

- Die Anpassung des dotierten Löchertransporters in planaren Heteroübergängen ermöglicht einen barrierefreien Löchertransport. Durch die gleichzeitige Erhöhung von V_{bi} wird der Füllfaktor auf 65,5 % gesteigert.

- Mit der Materialkombination von 4P-TPD und C_{60} wurden Bauelemente zur beleuchtungssensitiven Schaltung von Strömen hergestellt. Die Bauelemente können auf Grund der Symmetrie der IV-Kennlinie unabhängig von der Polung betrieben werden. Auf Grund einer energetischen Barriere für Löcher ist der Stromfluss ohne Beleuchtung sehr gering. Unter Beleuchtung werden Ladungsträger photogeneriert, die bei einer anliegenden Spannung zu einem Stromfluss durch das Bauelement führen.

6 Oligothiophene mit Dicyanovinyl-Endgruppen

In diesem Kapitel werden neue stark absorbierende Materialien beschrieben, die in Zusammenarbeit mit Arbeitsgruppe von Prof. Bäuerle in Ulm entwickelt wurden. Es handelt sich um Oligothiophene, deren Energielücke durch Dicyanovinyl-Endgruppen verringert wurde. Zunächst wird beschrieben, wie Moleküle durch funktionalisierende Gruppen in ihren elektrischen Eigenschaften manipuliert werden können, und es wird die Auswirkung der Kettenlänge in Oligothiophenen mit Dicyanovinyl-Endgruppen diskutiert. Es folgt eine Analyse eines Terthiophens (DCV3T) durch die Verwendung in organischen Solarzellen als Akzeptor-Material. Eine besondere Eigenschaft von DCV3T sind Energietransferprozesse in Mischschichten mit C_{60}, die zu einer erhöhten Triplettgeneration auf DCV3T führen. Es folgt die Beschreibung einer Tandem-Solarzellenstruktur, die im gesamten Wellenlängenbereich von 400 bis 800 nm absorbiert. Das Kapitel endet mit der Analyse eines weiteren Oligothiophens mit Dicyanovinyl-Endgruppen, dessen Struktur vier Thiophen-Ringe beinhaltet (DCV4T). Durch die Verlängerung des Moleküls sind die energetischen Eigenschaften gegenüber DCV3T leicht verändert.

6.1 Einführung: Oligothiophene

Um die Effizienz von organischen Solarzellen zu steigern, werden neue Materialien benötigt, die den Absorptionsbereich der herkömmlichen Donator- und Akzeptor-Materialien erweitern und durch die Optimierung des Versatzes der Energieniveaus eine höhere Energieausbeute pro absor-

biertem Photon ermöglichen (Abschnitt 3.2). Im vorangegangenen Kapitel wurde das Molekül 4P-TPD untersucht, welches in Kombination mit C_{60} im Vergleich zu Solarzellen aus einem Phthalocyanin und C_{60} eine höhere Energieausbeute pro absorbiertem Photon zulässt, aber auf Grund seiner großen Bandlücke ungünstige Absorptionseigenschaften besitzt. In diesem Kapitel werden neue Thiophen-Materialien vorgestellt, deren Energielücke mit Hilfe von funktionalisierenden Endgruppen reduziert wurde.

Die Materialklasse der Oligothiophene scheint in der Verwendung als Donator- oder Akzeptor-Material aussichtsreich: In Feldeffekt-Transistoren konnten an unsubstituierten Thiophenen mit einer Kettenlänge von 5 bis 7 Thiophen-Ringen Löcherbeweglichkeiten von 0,01-0,13$\mathrm{cm^2V^{-1}s^{-1}}$ gemessen werden [89]. In organischen Solarzellen basierend auf Polymeren werden mit dem Polythiophen (P3HT) als Donator und dem C_{60} Derivat PCBM Wirkungsgrade nahe 5 % erzielt [2]. Dies spricht für die Verwendung von Thiophen-Materialien auch in Solarzellen aus kleinen Molekülen. Die Verwendung von kleinen Molekülen eröffnet gegenüber den Polymeren die Möglichkeit der Reinigung der Materialien durch Gradientensublimation.

Kurzkettige unsubstituierte Oligothiophene besitzen aber eine relativ große Energielücke, die sie für die Anwendung als absorbierendes Donator- oder Akzeptor-Material ungeeignet macht. Des Weiteren neigen unsubstituierte Oligothiophene zur Ausbildung von Kristallstrukturen mit nur geringem Versatz der Moleküle gegeneinander (H-Aggregate). Für H-Aggregate ist der niederenergetischste Anregungszustand dipol-verboten. Dies führt zu einer Blauverschiebung der Absorption im Festkörper im Vergleich zu den Molekülen in Lösung (Abbildung 6.1)[90]. Die niederenergetischsten Zustände können zwar nicht direkt optisch angeregt werden, alle Anregungszustände relaxieren aber sehr schnell zu diesem niedrigsten Anregungszustand. Dies führt zu einem Energieverlust und damit zu einer Verschlechterung des Verhältnisses von der Energie der absorbierten Photonen zu der Leerlauf-Spannung V_{OC}. In weniger hochgeordneten Schichten nimmt die Absorption des niederenergetischsten Zustands zumindest ab.

Durch die Verkettung von donator- und akzeptorartigen Monomeren kann die Bandlücke von Oligomeren gesenkt werden [91, 92]. Abbildung 6.2 zeigt die Molekülstruktur einiger funktionalisierender Monomere nach Berlin et al. [92]. Bei Thieno[3,4-b]Pyrazin (TP), Cyclopenta[2,1-b;3,4-

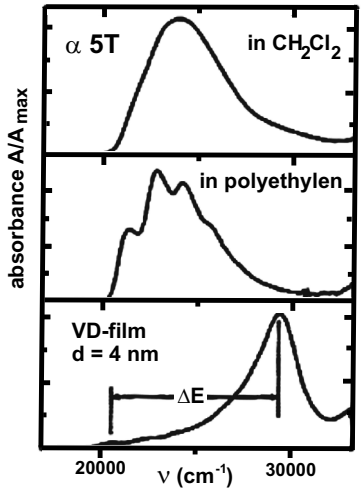


Abb. 6.1: Absorption von Qinquethiophen in flüssiger Lösung (oben), in Polyethen (Mitte) und in einer Aufdampfschicht (unten). Deutlich zu erkennen ist die Verschiebung des Absorptionsmaximums zu größeren Energien (Blauverschiebung) durch Aggregatbildung in der Schicht (nach [90]).

b´]Dithiophen-4-one (CO) und 4-Dicyanomethylen-4H-Cyclopenta[2,1-b;3,4-b´]Dithiophen (CN) handelt es sich um akzeptorartige Gruppen, die elektronenziehend wirken. 3,4-Ethylen-Dioxythiophen (EDT) ist ein donorartiges Monomer, welches elektronenreich ist. Durch abwechselnde Verkettung dieser donator- und akzeptorartigen Monomere konnten Berlin et al. die Absorption der Moleküle in Lösung bis hin zu 820 nm verschieben [92].

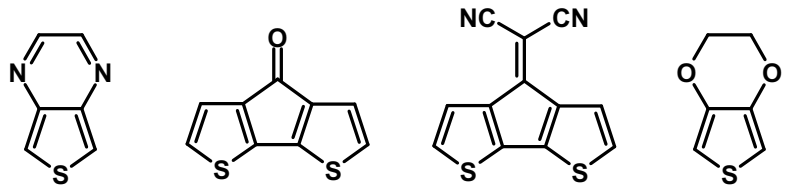


Abb. 6.2: Donator- und akzeptorartige Monomere nach Berlin et al. [92]. Thieno[3,4-b]Pyrazin (TP), Cyclopenta[2,1-b;3,4-b´]Dithiophen-4-one (CO) und 4-Dicyanomethylen-4H-Cyclopenta[2,1-b;3,4-b´]Dithiophen (CN) besitzen einen akzeptorartigen Charakter, wohingegen 3,4-Ethylen-Dioxythiophen (EDOT) einen donatorartigen Charakter besitzt.

Der Nachteil bei der Verkettung von einzelnen Monomeren ist, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ladungsträger, die zum HOMO bzw. LUMO beitragen, stark auf die donator- bzw. ak-

zeptorartigen Monomere lokalisiert ist. Die effektive Konjugationslänge und die Delokalisierung der Ladungsträger nimmt damit ab, was sich tendenziell nachteilig auf den Ladungsträgertransport und die Exzitonentrennung auswirkt. Durch Wahl eines ausreichend ausgedehnten Donator- bzw. Akzeptor-Blocks kann eine hinreichende Delokalisierung der Elektronenwellenfunktion gewährleistet werden.

Pappenfus et. al [93] publizierten 2003 Oligothiophene mit symmetrisch angeordneten Tricyanovinyl-Endgruppen (TCV3T). Das Molekül und die Kristallstruktur sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Tricyanovinyl-Endgruppen sind stark elektronenziehend, was die Ionisierungsenergie der drei Thiophen-Ringe auf etwa 7 eV verringert. Zusätzlich stellen die Tricyanovinyl-Gruppen tiefliegende, nicht besetzte Orbitale bereit, was zu einer reduzierten Energielücke des Moleküls gegenüber dem nicht substituierten Thiophen führt. Das Absorptionsmaximum λ_{max} von TCV3T in Lösung ist gegenüber dem unsubstituierten Molekül um 247 nm zu niedrigeren Energien verschoben.

Im Gegensatz zu den in Abbildung 6.1 dargestellten Qinquethiophen (α-5T) wird bei TCV3T eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums im dünnen Film gegenüber dem Molekül in Lösung beobachtet. Die Tricyanovinyl-Endgruppen sorgen für die Ausbildung einer negativen Teilladung am jeweiligen Ende des Moleküls und einer positiven Teilladung auf den Thiophen-Ringen. Auf Grund der elektrostatischen Wechselwirkung der Moleküle im Festkörper bildet sich eine Kristallstruktur mit einem Versatz der Moleküle im Stapel aus (Abbildung 6.3). Dies ermöglicht eine anziehende Wechselwirkung der Übergangsdipolmomente bei Anregung in Phase und führt so zu einer Absenkung des niederenergetischsten Übergangs. Der besonders stark elektronenziehende Charakter der Tricyanovinyl-Endgruppen führt aber zu einer Absenkung des HOMOs auf etwa -7 eV und zu einem LUMO, das tiefer liegt als das LUMO von C_{60}. Dies macht diese Moleküle in Solarzellen in der Kombination mit den herkömmlichen organischen Materialien nur schwer verwendbar: das tiefliegende HOMO ist kaum ohmsch zu kontaktieren; bei der Verwendung des Materials als Akzeptor führt das tiefliegende LUMO zu einer vergleichsweise niedrigen Leerlauf-Spannung. Um HOMO und LUMO im Vergleich zu TCV3T weniger stark abzusenken, wurden in dieser Arbeit Dicyanovinyl-Endgruppen als Substituenten verwendet.

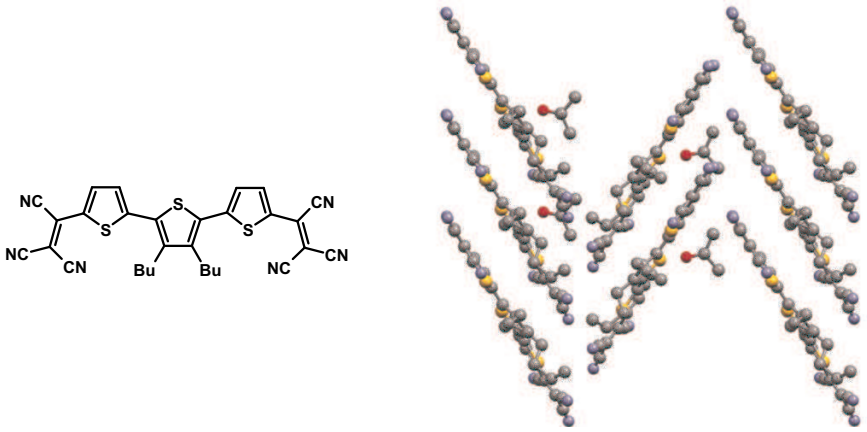


Abb. 6.3: Chemische Struktur (links) und Kristallstruktur von TCV3T nach Pappenfus et al. [93].

6.2 Reduzierung der Energielücke von Oligothiophenen mit Dicyanovinyl-Endgruppen

In der Gruppe von Prof. Bäuerle aus Ulm wurden Thiophen-Materialien mit Dicyanovinyl-Endgruppen mit einer Anzahl von drei bis sechs Thiophen-Ringen synthetisiert. In Abbildung 6.4 sind die Molekülstrukturen dargestellt, die in der Solarzellengruppe des IAPPs untersucht wurden. In dieser Arbeit wird das Material mit drei Thiophen-Einheiten (DCV3T) und das Material mit vier Thiophen-Ringen (DCV4T) diskutiert. Das Material, das hier als DCV5T bezeichnet wird, ist Teil der Promotionsarbeit von Kerstin Schulze [59]. Das längste der hier dargestellten Moleküle DCV6T wurde von David Wynands untersucht [94]. Es ist zu beachten, dass neben der Anzahl der Thiophen-Ringe auch die Position und Anzahl der Butylgruppen variieren. Der Einfluss dieser Alkylgruppen auf die optischen und elektrischen Eigenschaften in Lösung und dünnen Schichten wird zurzeit untersucht.

Die vier Materialien wurden mit Hilfe von Cyclovoltammetrie (CV), ultravioletter Photoelektronenspektroskopie (UPS) und Absorptionsmessungen untersucht. Die Cyclovoltammetrie-Messungen wurden in der Gruppe von Prof. Bäuerle in Ulm durchgeführt (auch in [96]). Es wurde

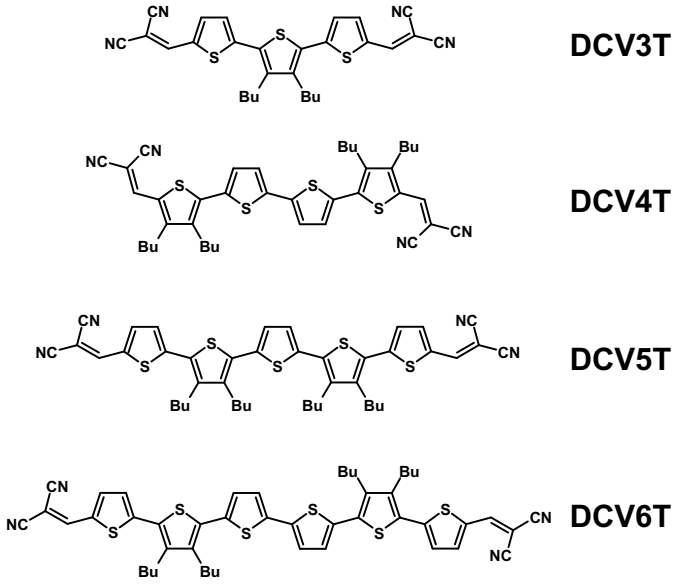


Abb. 6.4: Chemische Strukturen von Oligothiophenen mit Dicyanovinyl-Endgruppen. In dieser Arbeit wurden DCV3T und DCV4T untersucht.

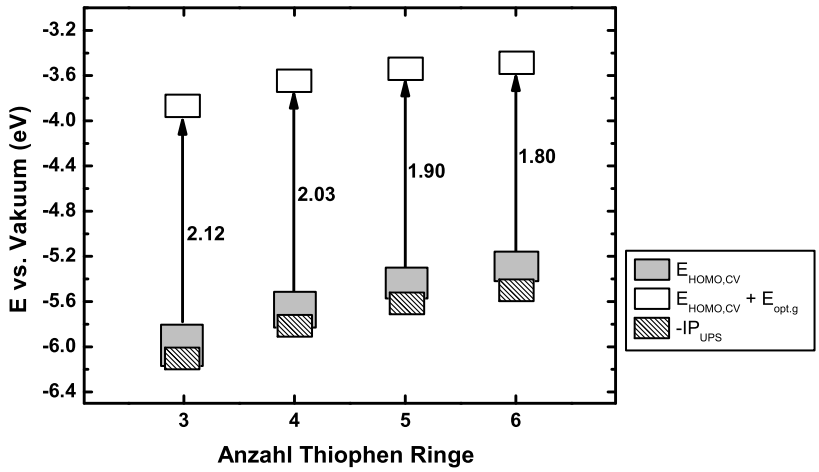


Abb. 6.5: Energieniveaus von Oligothiophenen mit Dicyanovinyl-Endgruppen (Abbildung 6.4) in Abhängigkeit von der Anzahl der Thiophen-Ringe. Die Ionisationspotentiale IP_{UPS} wurden mit UPS bestimmt und hier bezüglich des Vakuumniveaus als negative Werte notiert ($-IP_{UPS}$). Aus Cyclovoltammetrie-Messungen wurde die Position des HOMO-Niveaus $E_{HOMO,CV}$ nach [95] berechnet. Des Weiteren ist jeweils die Summe aus $E_{HOMO,CV}$ und der optischen Energielücke in Lösung $E_{opt,g}$ für die jeweiligen Materialien angegeben.

jeweils das erste Oxidationspotential E^0_{ox} gegen F_c/F_c^+ bestimmt und mit der empirischen Formel von D'Andrade [95] in E_{HOMO}, die energetische Position des HOMOs, umgerechnet (siehe auch Abschnitt 6.3.1). Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Des Weiteren zeigt der Graph die Ionisationspotentiale IP der Materialien, die durch UPS an dünnen Schichten bestimmt wurden. Die Ionisationspotentiale sind hier bezüglich des Vakuumniveaus als negative Werte notiert. Die Ergebnisse der CV-Messungen und der UPS-Messungen stimmen innerhalb der Fehler überein. Zur Abschätzung der energetischen Position des LUMOs dient die Summe aus E_{HOMO} bestimmt mit CV und der optischen Bandlücke $E_{opt,g}$ des jeweiligen Materials, gemessen in Lösung. Mit zunehmender Zahl an Thiophen-Ringen steigt -IP$_{UPS}$ von -6,1 eV (-IP$_{DCV3T}$) über -5,8 eV (-IP$_{DCV4T}$) und -5,6 eV (-IP$_{DCV5T}$) auf -5,5 eV (-IP$_{DCV6T}$) an. Die Summe aus E_{HOMO}, bestimmt mit CV, und $E_{opt,g}$, steigt bei der Vergrößerung der Kettenlänge von drei auf fünf Thiophen-Ringe weniger stark an: von -3.9 eV über -3.6 eV auf -3,5 eV. Bei der weiteren Verlängerung des Moleküls von fünf auf sechs Thiophen-Ringe bleibt das LUMO mit -3.5 eV konstant. Das LUMO wird im Wesentlichen durch die beiden Dicyanovinyl-Endgruppen bestimmt. Die Variation der Thiophen-Kettenlänge hat damit nur wenig Einfluss auf das LUMO. Die Zustände, die zum HOMO beitragen, sind hingegen im Wesentlichen auf die Thiophen Ringe konzentriert und damit von der Länge des konjugierten Systems abhängig. Im Abschnitt 6.3.3 wurde das LUMO von DCV3T zu -3,7 eV bestimmt. Die Summe aus E_{HOMO} bestimmt mit CV und $E_{opt,g}$ liegt etwa 0,2 eV unter dem tatsächlichen Wert des LUMOs, da die Exzitonenbindungsenergie vernachlässigt wurde.

6.3 DCV3T

Das erste Material aus der Serie von Oligothiophenen mit symmetrisch angeordneten Dicyanovinyl-Endgruppen ist jenes mit drei Thiophen-Ringen und Dicyanovinyl-Endgruppen. Es wird als DCV3T bezeichnet (5,5"-Dicyanovinylen-3',4'-dibutyl-2,2':5',2"-terthiophen, Abbildung 6.4). Das Material besitzt einen günstigeren Versatz zu den häufig verwendeten Donator-Materialien, wie z.B. ZnPc. Auf Grund der starken Absorption im grünen Spektralbereich ist DCV3T ein geeigneter Kandidat, um in Tandem-Solarzellen die Materialien C_{60} und ZnPc zu ergänzen. Aus der Literatur sind bereits funktionalisierte Oligothiophene als Akzeptor-Materialien bekannt [97, 98]. Die So-

larzellen zeigen aber nur geringe Wirkungsgrade. Roquet et al. [99] berichten von Triphenylamin-Systemen in Kombination mit Thiophen-Ringen und Dicyanovinyl-Endgruppen, die in Solarzellen als Donator-Material eingesetzt wurden, wobei durch die funktionalisierenden Endgruppen eine Verschiebung der Absorption zu größeren Wellenlängen und eine Erhöhung von V_{OC} erreicht werden konnte.

In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass DCV3T als Akzeptor-Material in Kombination mit üblichen Donator-Materialien exzitonentrennende Heteroübergänge bildet. Des Weiteren werden Solarzellen vorgestellt, die eine Mischschicht aus DCV3T und C_{60} enthalten. Die Beimischung von C_{60} in DCV3T führt zu einer verstärkten Erzeugung von Triplett-Exzitonen in DCV3T [100], die nach der Diffusion zu einem Übergang zu einem Donator-Material in freie Ladungsträger getrennt werden können. Auf Grund der hohen Lebensdauer von Triplett-Exzitonen besitzen diese das Potential für große Exzitonendiffusionslängen und damit die Möglichkeit zu Erhöhung der Schichtdicke der photoaktiven Schichten.

In Abschnitt 6.3.6 wird eine Tandem-Solarzellenstruktur vorgestellt, welche DCV3T als Akzeptor-Material enthält.

6.3.1 Optische Eigenschaften von DCV3T

Der stark elektronenziehende Charakter der Dicyanovinyl-Endgruppen von DCV3T induziert eine positive Teilladung auf die Thiophen-Ringe und erhöht damit sowohl die Ionisierungsenergie als auch die Elektronenaffinität des Moleküls. Darüber hinaus stellen die Endgruppen tiefliegende unbesetzte Orbitale zu Verfügung, die zu einer Absenkung der optischen und elektrochemischen Energielücke im Vergleich zum unsubstituierten Molekül führen.

Das Absorptionsspektrum von DCV3T gelöst in CH_2Cl_2 in Abbildung 6.6 zeigt ein breites, strukturloses Maximum bei 500 nm. Das Absorptionsmaximum von DCV3T in Lösung ist um 164 nm gegenüber dem Molekül ohne Dicyanovinyl-Endgruppen zu höheren Wellenlängen verschoben [93], was einer Absenkung den optischen Energielücke um etwa 1,2 eV entspricht.

Das Spektrum einer 30 nm dicken DCV3T-Schicht ist gegenüber der Absorption in Lösung rotverschoben und breiter als das Spektrum in Lösung. Die Schicht besitzt ein Absorptionsmaximum bei

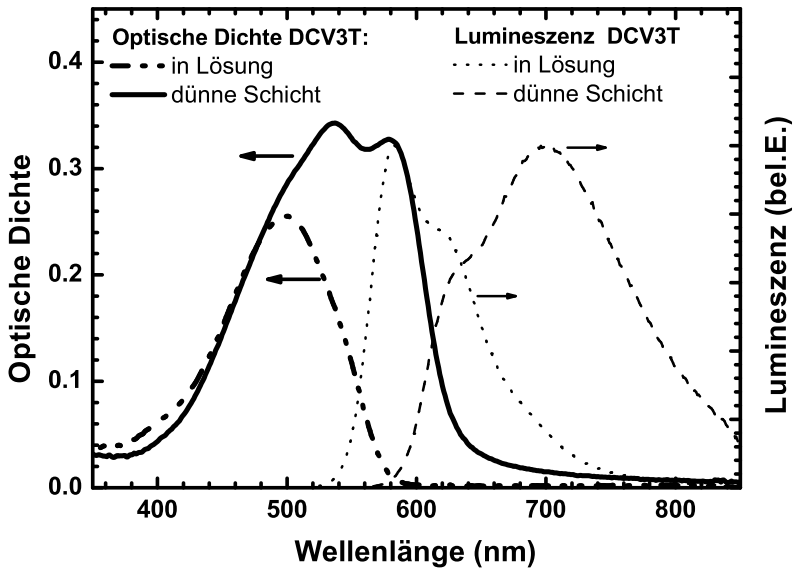


Abb. 6.6: Optische Dichte von DCV3T in Lösung und als dünne Schicht (20 nm).

537 nm, ein lokales Maximum bei 578 nm und eine Schulter bei etwa 500 nm. Die Unterstruktur in der Absorption innerhalb der Schicht kann als eine vibronische Struktur interpretiert werden, die durch Koplanarisierung der Thiophen-Ringe hervorgerufen wird [78]. Die Koplanarisierung wird durch das Einbinden der individuellen Moleküle in die Kristallstruktur erzwungen. Die Abwesenheit der vibronischen Struktur ist ein Hinweis auf eine Verdrillung der Thiophen-Ringe im Grundzustand des Moleküls.

Abbildung 6.6 zeigt ebenfalls die Photolumineszenz von DCV3T in Lösung und als Schicht. Das angeregte Molekül in Lösung versteift, was eine vibronische Struktur der Lumineszenz hervorruft. Der Abstand der Maxima von Absorption und Lumineszenz des Moleküls in Lösung beträgt 80 nm. Der Abstand des Absorptionsmaximums der dünnen Schicht (578 nm) und der Schulter der Lumineszenz (633 nm) ist geringer als in Lösung, was ein weiterer Hinweis für die Koplanarisierung der Thiophen-Ringe durch die Kristallstruktur ist, die eine strukturelle Reorganisation des Moleküls im angeregten Zustand verhindert.

Um die Energieniveaus von DCV3T zu bestimmen, wurde Cyclovoltammetrie (CV) und ultra-

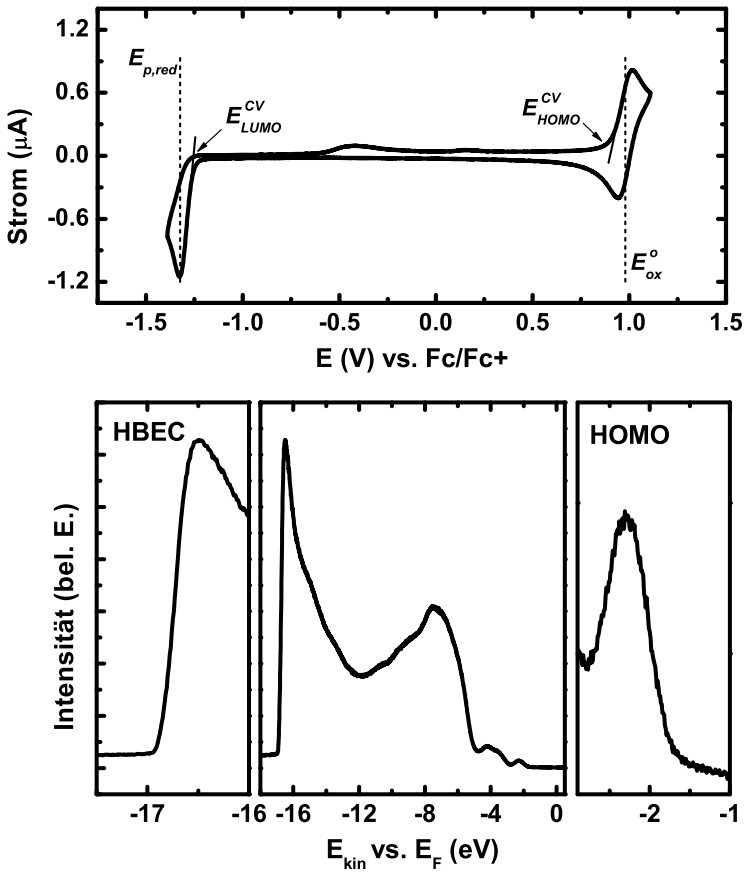


Abb. 6.7: Obere Abbildung: Elektrochemische Charakterisierung von DCV3T in Dichlormethan/TBAHFP (0,1 M), Abtastgeschwindigkeit 100 mV s^{-1}, Potentiale vs. F_c/F_c^+. Untere Abbildung: UPS-Spektrum einer 13 nm dicken DCV3T-Schicht auf 12 nm ZnPc auf Goldfolie. Der cut-off des Spektrums bei geringer kinetischer Energie („high binding energy cut-off" HBEC) beträgt -16,87 eV. Der cut-off des HOMO-Maximums bei hoher kinetischer Energie nahe E_F beträgt $-1,79$ eV.

violette Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Die CV-Messungen wurden in der Gruppe von Prof. Bäuerle in Ulm in Dichlormethan und TBAHFP durchgeführt. Alle Potentiale wurden intern auf Ferrocen/Ferrocenium (F_c/F_c^+) bezogen. Das erste Oxidationspotential E_{ox}^0 von DCV3T gegen F_c/F_c^+ beträgt 0,99 V. E_{ox}^0 ist die Spannung genau zwischen dem Maximum der Oxidation des Materials und dem Minimum der Reduktion des einfach oxidierten Materials. Die Reduktion des neutralen Materials mit einem Minimum bei -1,32 V ist irreversibel.

Nach der Standardmethode zur Berechnung der Energieniveaus (E_L) aus CV-Spektren werden die Schnittpunkte der linearen Anpassung an den Anstieg des jeweiligen Maximums mit der Nulllinie bestimmt (Abbildung 6.7). Die Werte sind: $E_{HOMO}^{CV} = 0,90\,\text{V}$ und $E_{LUMO}^{CV} = -1,25\,\text{V}$. Die Energieniveaus ($E_L$) werden berechnet aus: $E_L = -qE_i^{CV} - E_{ref}$, wobei E_{ref} das Ionisationspotential von Ferrocen (4,8 eV) ist. Aus dieser Berechnung ergeben sich für HOMO und LUMO Niveaus -5,70 eV und -3,55 eV. Dementsprechend ergibt sich eine Energielücke von 2,15 eV, die mit der optischen Energielücke, bestimmt aus der niederenergetischen Absorptionskante von DCV3T in Lösung (Abbildung 6.6), übereinstimmt.

Die UPS-Messungen wurden an einer 13 nm dicken DCV3T-Schicht, aufgedampft auf eine 12 nm dicke ZnPc-Schicht auf einer polykristallinen Goldfolie, durchgeführt. Die ZnPc-Schicht verhindert die Aufladung der DCV3T-Schicht und stellt die ohmsche Kontaktierung der organischen Schichten zu der Goldfolie sicher. Der niederenergetische Anstieg (engl.: „high binding energy cut-off“, HBEC) des Spektrums befindet sich bei -16,87 eV (unterer Graph in Abbildung 6.7). Der hochenergetische Abfall des Spektrums nahe E_F ist -1.79 eV. Die Experimente wurden mit einer 21,22 eV He(I) Quelle durchgeführt. Daraus ergibt sich ein Ionisationspotential von 6,14 eV für DCV3T.

Die sich ergebende Diskrepanz zwischen Energieniveaus aus CV-Messungen und UPS-Messungen ist aus der Literatur bekannt und ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass in einem Fall die Messung in Lösung ausgeführt wird, im anderen Fall an dünnen Schichten. D'Andrade et al. [95] stellen eine empirische Formel zur Berechnung von Ionisationsenergien aus CV-Daten vor: $E_{HOMO} = -(1,4 \pm 0,1) \times (qE_{ox}^0) - (4,6 \pm 0,08)$ eV. Mit dieser Formel ergibt sich aus den Werten

der CV-Messung mit $E^0_{ox} = 0,99\,\mathrm{V}$ ein HOMO-Niveau von $-5,99 \pm 0,18\,\mathrm{eV}$. Dieser Wert stimmt innerhalb des Fehlers mit der UPS-Messung überein.

Im Folgenden wird bei der Diskussion des Ionisationspotentials von DCV3T (6,1 eV) auf die UPS-Messung Bezug genommen.

6.3.2 Organik/Organik-Übergang ZnPc/DCV3T

DCV3T ist mit einem Ionisationspotential von 6,1 eV und einer Elektronenaffinität von etwa 4 eV im Vergleich zu den herkömmlichen organischen Donator- und Akzeptor-Materialien als akzeptorartig einzustufen: Bekannte Akzeptor-Materialien besitzen Elektronenaffinitäten von 3,9 eV (C_{60}) und etwa 4,5 eV (MePTCDI/MPP)[101]. Im Folgenden wird der Heteroübergang von DCV3T zum Donator-Material ZnPc näher untersucht.

UPS Messungen an dem Organik/Organik-Übergang ZnPc/DCV3T

Mit Hilfe von UPS-Messungen wurde der Versatz und die Verbiegung der Energieniveaus am Übergang des Donator-Materials ZnPc mit DCV3T bestimmt.

In Abbildung 6.8 sind die UPS-Messungen an sequentiell deponiertem DCV3T auf ZnPc dargestellt. Die Position der Fermi-Energie wurde an der gereinigten unterliegenden polykristallinen Goldfolie bestimmt. Anschließend wurde eine 12 nm dicke ZnPc-Schicht auf das Substrat deponiert und vermessen. Nun wurde sequentiell eine Schicht von DCV3T auf das Substrat deponiert und daraufhin UPS-Messungen durchgeführt. Die Gesamtschichtdicke des DCV3T betrug 0,5 nm, 1,5 nm, 3,0 nm, 5,0 nm, 8,0 nm und 13,0 nm. In Abbildung 6.8 ist die Anzahl der detektierten Photoelektronen (Intensität) gegen ihre kinetische Energie E_{kin} relativ zur Fermi-Energie E_F aufgetragen. Der mittlere Graph zeigt die Spektren in gesamter Breite; der linke Graph vergrößert den Bereich des Spektrums mit geringer Energie, den HBEC. Der rechte Graph zeigt den Bereich des Spektrums hoher Energie nahe E_F, wo das HOMO-Maximum sichtbar wird. Das Signal des HOMO-Maximums der reinen ZnPc-Schicht bei -1,4 eV wird mit zunehmender DCV3T-Schichtdicke geringer und ist bei einer Dicke von 5,0 nm nicht mehr zu detektieren. Das Maximum verschiebt sich leicht zu höheren Energien. Bei einer DCV3T Schichtdicke von 0,5 nm

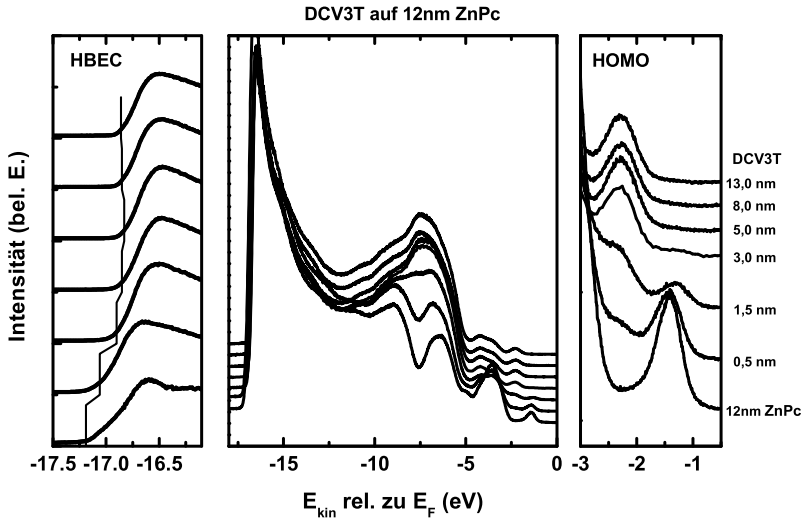


Abb. 6.8: Entwicklung der UP-Spektren für DCV3T auf 12 nm ZnPc auf Gold. Der linke Graph zeigt den Ausschnitt der Elektronen niedriger kinetischer Energie. Die vertikale Linie zeigt die Verschiebung von HBEC.

ist bereits das Signal des HOMOs von DCV3T bei etwa -2,3 eV sichtbar. Mit steigender Schichtdicke wird das Signal deutlicher. Bei einer Schichtdicke von 1,5 nm sind die Signale von ZnPc und DCV3T gut zu identifizieren.

Um die Position der HOMO-Maxima aus dem Spektrum mit einer 1,5 nm dicken DCV3T-Schicht zu extrahieren, wurde der Bereich des Spektrums hoher Energie mit Gaußschen Glockenkurven angepasst (Abbildung 6.9). Um das Spektrum vom Signal der Sekundärelektronen zu bereinigen, wurde ein exponentiell abfallender Untergrund abgezogen. Die drei Maxima höchster Bindungsenergie wurden mit Gaußkurven angepasst. Das Maximum von ZnPc befindet sich bei -1,32 eV, das Maximum von DCV3T bei -2,33 eV.

In Abbildung 6.10 sind die Ergebnisse aus den UPS-Messungen zusammengefasst. Der linke Graph zeigt die energetische Positionsänderung von HBEC, aufgetragen gegen die DCV3T-Schichtdicke. Der HBEC verschiebt sich bei Zunahme der DCV3T-Schicht auf 3,0 nm um 0,34 eV zu höheren Energien. Anschließend treten nur marginale Schwankungen des HBEC auf. Die Entwicklung des HBEC findet direkten Ausdruck in der Austrittsarbeit WF (engl.:„workfunction“, rechter Graph). Diese wächst von 4,03 eV auf 4,37 eV an. Das HOMO-Maximum (linker

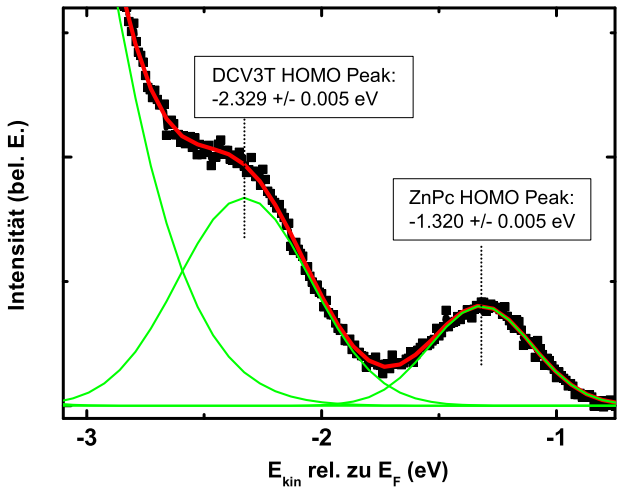


Abb. 6.9: UPS-Messung von 1,5 nm DCV3T auf ZnPc. Beide HOMO-Maxima sind identifizierbar. Nach Abzug eines Untergrunds wurden die drei Maxima höchster kinetischer Energie mit drei Gaußkurven angepasst.

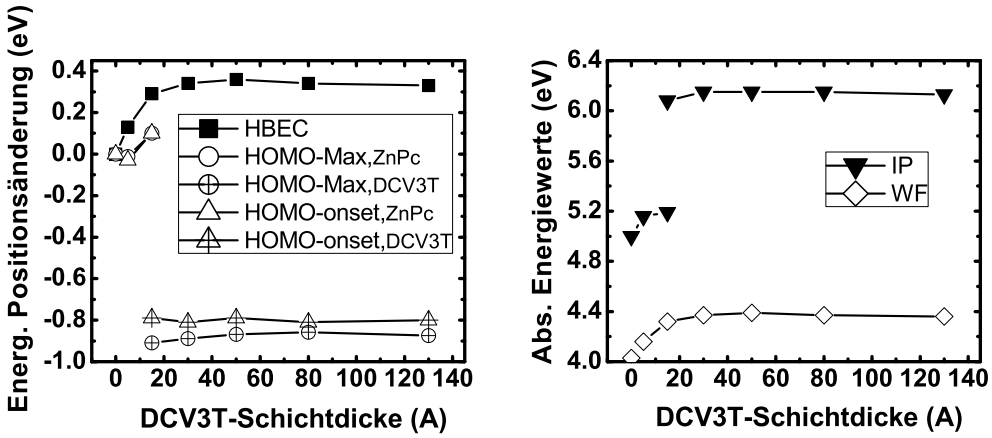


Abb. 6.10: Linker Graph: Energetische Verschiebungen in den UPS-Messungen von sequentiell deponiertem DCV3T auf einer 12 nm dicken ZnPc-Schicht. Rechter Graph: Entwicklung des Ionisationspotentials (IP) und der Austrittsarbeit (WF).

Graph, Kreise) des ZnPc Signals ist bis 1,5 nm identifizierbar. Die Position verschiebt sich mit steigender DCV3T-Schichtdicke um 0,1 eV zu höheren Energien. Das HOMO-Maximum von DCV3T ist relativ zu ZnPc um etwa 1 eV zu niedrigeren Energien verschoben. Bei der Zunahme der DCV3T-Schicht von 1,5 nm auf 13,0 nm verschiebt sich die Position des DCV3T HOMO-Maximums (durchkreuzte Kreise) leicht um 0,03 eV zu höheren Energien. Das Ionisationspotential wird aus dem HOMO-onset (Schnittpunkt der Linie angepasst an den hochenergetischen Abfall des HOMO-Maximums mit der x-Achse) und dem HBEC berechnet. Die Positionsänderung ist ebenfalls in dem linken Graphen der Abbildung 6.10 dargestellt. Die Positionsbestimmung des HOMO-onsets ist insbesondere bei geringen Schichtdicken im Vergleich zur Bestimmung des HOMO-Maximums stark fehlerbehaftet. Um die Verbiegung der Energieniveaus zu bestimmen, wurden deshalb die HOMO-Maxima und für die Bestimmung des Ionisationspotentials der HOMO-onset verwendet.

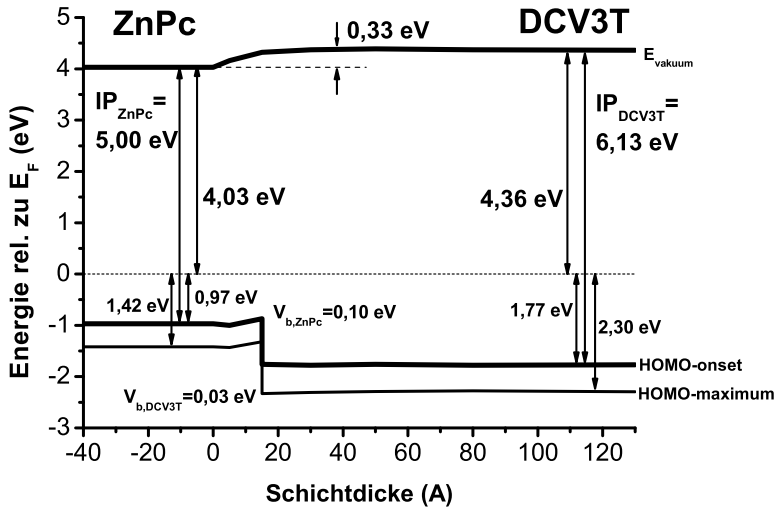


Abb. 6.11: Schematische Darstellung der Anordnung der von DCV3T auf ZnPc aus UPS-Experimenten. Es wurde eine geringe Verbiegung der Energieniveaus ($V_{b,total}$), deren Summe 0,13 eV ergibt, nachgewiesen. Aus $V_{b,total}$ und der Differenz der lokalen Vakuumniveaus von 0,33 eV ergibt sich ein Übergangsdipol von 0,2 eV.

Das sich ergebende Gesamtbild für die Energieniveaus des Übergangs von ZnPc und DCV3T ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Das Ionisationspotential von 12 nm ZnPc auf Gold beträgt 5,00 eV;

das Ionisationspotential der 13 nm dicken DCV3T-Schicht auf ZnPc 6,13 eV. Das lokale Vakuum-Niveau E_{vakuum} ändert sich durch die Deposition von 13 nm DCV3T um 0,33 eV. Die mit UPS detektierbare Änderung des HOMO-Niveaus von ZnPc $V_{b,ZnPc}$ beträgt bei einer DCV3T Schichtdicke von 1,5 nm 0,10 eV. Die Änderung des HOMOs von DCV3T $V_{b,DCV3T}$ beträgt 0,03 eV. Es ergibt sich ein Übergangsdipol eD von 0,2 eV aus der Differenz der Änderung von E_{vakuum} und der Verbiegungen der Energieniveaus.

Solarzellen mit planarem Heteroübergang: DCV3T/ZnPc

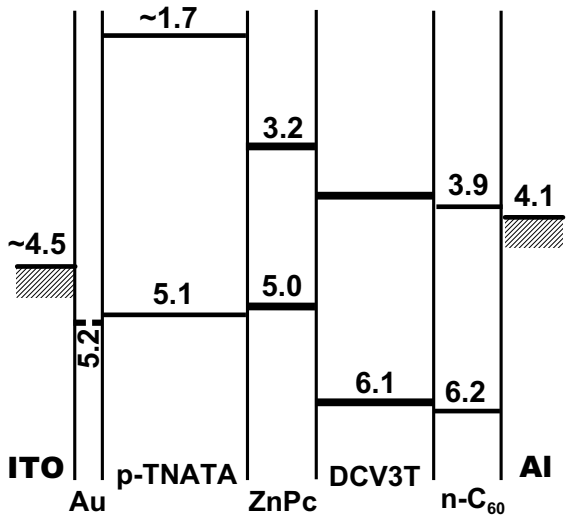


Abb. 6.12: Energieniveaus und schematische Darstellung der Schichtfolge einer Solarzelle mit ZnPc als Donator- und DCV3T als Akzeptor-Material.

Im folgenden Abschnitt wird der Heteroübergang, bestehend aus ZnPc und DCV3T, mit Löcherleiter und Elektronenleiter und mit Kontakten zu einer p-i-n-Solarzelle komplettiert. In Abbildung 6.12 sind die Energieniveaus der Materialien und die Schichtfolge der Solarzelle dargestellt. Die exakte Schichtfolge lautet: ITO/ Au (1 nm)/ p-TNATA (30 nm)/ TNATA (5 nm)/ ZnPc (10 nm)/ DCV3T (15 nm)/ n-C_{60} (20 nm)/ Al (100 nm). TNATA wurde mit NDP2 in dem Verhältnis 3 mol% dotiert. Die n-Dotierung von C_{60} erfolgte mit AOB mit einem Verhältnis von 6 mol%.

In Abbildung 6.13 ist die IV-Kennlinie dieser Solarzelle dargestellt. Unter einer Beleuchtung von 127 mW/cm^2 zeigt die Hellkennlinie ein V_{OC} von 0,69 V, J_{SC} von 3,09 mA/cm^2 und FF von 52,2 %. Das Verhältnis des Stromes bei einer Spannung von -1 V zu J_{SC} beträgt 1,21. Wenn man

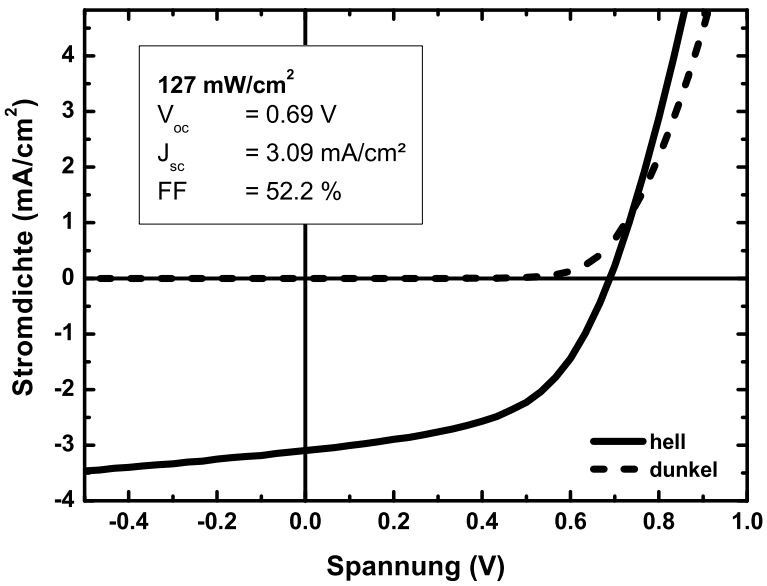


Abb. 6.13: *IV*-Kennlinie einer p-i-n Solarzelle mit der Struktur nach Abbildung 6.12. Das Donator-Material ist ZnPc, Akzeptor ist DCV3T.

von einer spektralen Abweichung des AM1,5 Spektrums von dem Spektrum des Sonnensimulators absieht, ergibt sich für diese nicht optimierte Solarzellenstruktur eine Effizienz von 0,88 %.

Die Leerlauf-Spannung von 0,7 V ist um etwa 0,2 V höher als bei der Donator-Akzeptor-Kombination aus ZnPc und C_{60}. Die Steilheit der Hellkennlinie in Vorwärtsrichtung deutet auf eine ausreichende Elektronenleitfähigkeit von DCV3T hin. Der hohe Füllfaktor zeigt die gute Separation von Exzitonen am trennenden Übergang. Der Photostrom wird durch die Exzitonendiffusionslängen in DCV3T und ZnPc limitiert.

In Abbildung 6.14 ist die externe Quanteneffizienz (EQE) der Solarzelle und die optischen Dichten einer 20 nm dicken DCV3T-Schicht und einer 20 nm dicken ZnPc-Schicht dargestellt. Es ist bemerkenswert, dass das Maximum der optischen Dichte von DCV3T etwa doppelt so hoch ist wie das von ZnPc. Das EQE-Spektrum zeigt ein Maximum bei etwa 540 nm mit einer Schulter bei 630 nm und einem weiteren lokalen Maximum bei 700 nm. Bei niedrigen Wellenlängen ist eine weitere Schulter bei etwa 400 nm sichtbar. Das Spektrum passt gut mit der Superposition

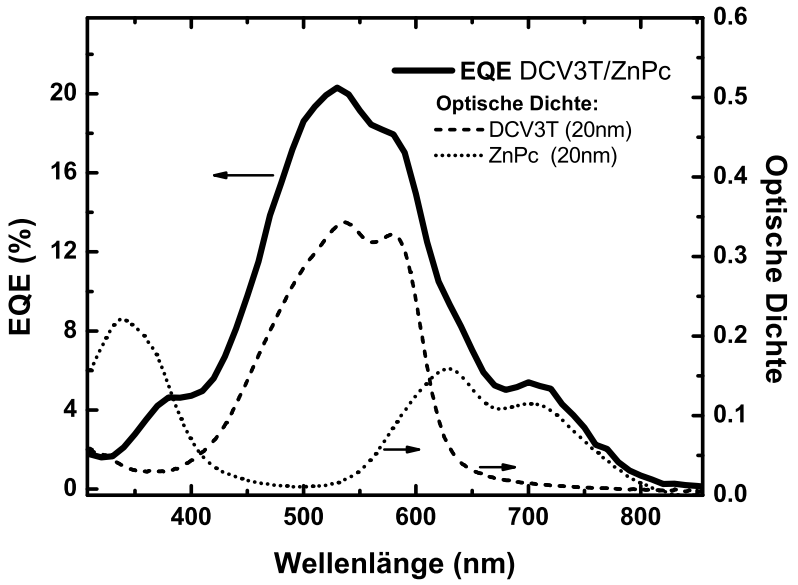


Abb. 6.14: EQE-Spektrum einer p-i-n Solarzelle mit der Struktur nach Abbildung 6.12. Die Absorption von ZnPc und DCV3T tragen zum Strom der Solarzelle bei, folglich handelt es sich um einen Donator-Akzeptor-Übergang der beiden Materialien.

der optischen Dichten von DCV3T und ZnPc überein. Folglich trägt die Absorption beider Materialien zum Strom der Solarzelle bei. Der Übergang von ZnPc und DCV3T bildet also einen exzitonentrennenden Donator-Akzeptor-Heteroübergang. Die Multiplikation und Integration des EQE-Spektrums mit dem AM 1,5 Spektrum (100 mW/cm^2) ergibt einen Strom von 2,64 mA/cm^2. Normiert man den Strom der *IV*-Messung ebenfalls auf 100 mW/cm^2, ist der unter dem Sonnensimulator gemessene Strom mit 2,43 mA/cm^2 etwas kleiner als der über das EQE berechnete. Es ergibt sich für diese Solarzelle eine spektral korrigierte Effizienz von 0,95 %.

Exzitonendiffusionslänge in DCV3T

Um die Exzitonendiffusionslänge L in DCV3T aus der externen Quanteneffizienz zu bestimmen, wurde ein weiterer Heteroübergang mit aktiven Schichten aus ZnPc und DCV3T präpariert. Es handelt sich um eine M-i-p-Struktur, bei der auf eine dünne Goldschicht verzichtet werden konn-

te. Die dünne Goldschicht ist hinsichtlich ihrer Morphologie und ihrer optischen Eigenschaften schwer zu kontrollieren. Der exakte Schichtaufbau ist: ITO/ DCV3T (17 nm)/ ZnPc (10 nm)/ p-TNATA (37 nm)/ p-ZnPc (10 nm)/ Al(100 nm). Als Dotand wurde NDP2 mit einer Dotierungskonzentration von 5 mol% in TNATA und 3 mol% in ZnPc verwendet. In diesem Schichtaufbau sind alle optischen Parameter bekannt, was eine optische Simulation zulässt.

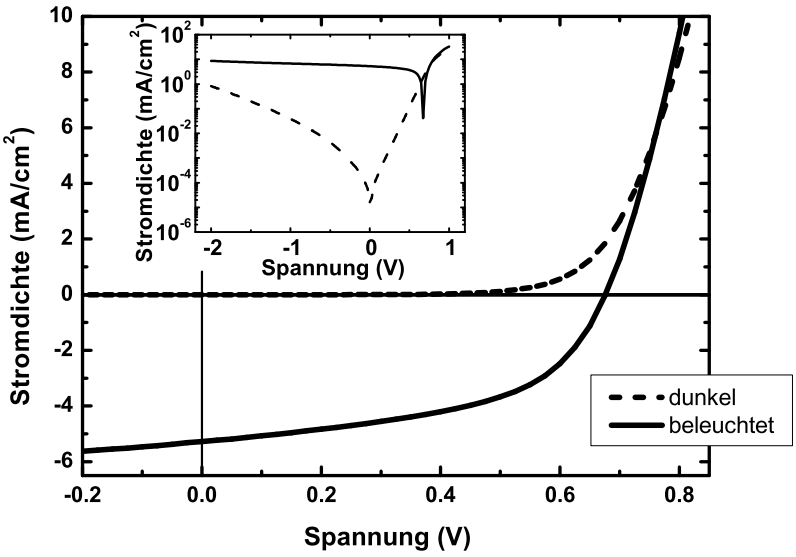


Abb. 6.15: *IV*-Kennlinie der M-i-p-Solarzelle mit ZnPc und DCV3T als Donator-Akzeptor-Heteroübergang. Der eingefügte Graph zeigt die logarithmische Darstellung der Kennlinien. Die Intensität des Sonnensimulators beträgt 127 mW/cm^2.

Die *IV*-Kennlinie ist in Abbildung 6.15 dargestellt. Unter Beleuchtung mit einer Intensität von 127 mW/cm^2 zeigt die Solarzelle ein V_{OC} von 0,68 V. Die Leerlauf-Spannung stimmt mit V_{OC} der p-i-n Solarzelle überein (Abbildung 6.13). Die Spannung wird im Wesentlichen durch Energieniveaus des Donators und Akzeptors bestimmt (Gleichung 3.22). Der Strom J_{SC} beträgt 5,28 mA/cm^2 und ist auf Grund der günstigeren Anordnung der absorbierenden Schichten hinsichtlich des Abstandes zum Al-Kontakt und der Einsparung der dünnen Goldschicht größer als in der p-i-n-Struktur. Der Füllfaktor beträgt 51,6 %. Im Folgenden wird aus dem Strom der Solarzelle unter monochromatischer Beleuchtung und der optischen Simulation die Exzitonendiffusionslänge in

DCV3T bestimmt.

Die Bewegung der Exzitonen beruht auf einem rein diffusiven Transport, der sich eindimensional beschreiben lässt:

$$D\frac{d^2p(z)}{dz^2} + G(z) - \frac{Dp(z)}{L^2} = 0, \tag{6.1}$$

mit der Ortskoordinate z, der Diffusionskonstante D, der Exzitonenzahl $p(z)$, der Exzitonengeneration $G(z)$ und der Exzitonendiffusionslänge L. Nach Yoo et al. [102] ist die Lösung dieser Differentialgleichung:

$$Dp(z) = \left(a - \frac{L}{2}\int_{z_0}^{z} e^{-z'/L}G(z')dz'\right)e^{z/L} + \left(b + \frac{L}{2}\int_{z_0}^{z} e^{+z'/L}G(z')dz'\right)e^{-z/L}, \tag{6.2}$$

wobei a und b durch die Randbedingungen vorgegeben werden. Ein Übergang zwischen zwei Materialien an der Stelle z_0 reflektiert Exzitonen vollständig, wenn

$$\frac{dp(z_0)}{dz} = 0 \tag{6.3}$$

gilt. Eine vollständige Löschung der Exzitonen am Übergang $z = z_0$ wird beschrieben durch:

$$p(z_0) = 0. \tag{6.4}$$

Um die Lösung von Gleichung 6.2 zu vereinfachen, wurde die Generationsrate $G(z)$ als unabhängig von z angenommen. In Abbildung 6.16 wird gezeigt werden, dass diese Annahme hier gerechtfertigt ist.

In der Berechnung des Produkts $Dp(z)$ sollen zwei Fälle betrachtet werden: (i) Am Übergang von DCV3T zu ITO werden Exzitonen vollständig reflektiert; (ii) am Übergang von DCV3T zu ITO werden Exzitonen vollständig gelöscht. In beiden Fällen soll der Übergang zwischen DCV3T und ZnPc als vollständig löschend betrachtet werden. Die Lösung von Gleichung 6.2 für Fall (i) ist:

$$Dp(z) = L^2 \cdot G - L^2 \cdot G \cdot \frac{e^{z/L} + e^{-z/L}}{e^{z_1/L} + e^{-z_1/L}}, \tag{6.5}$$

wenn sich der Kontakt zwischen ITO und DCV3T an der Stelle $z = 0$ befindet und der Kontakt zwischen DCV3T und ZnPc an der Stelle $z = z_1$. Die Ableitung von Gleichung 6.5 lautet:

$$Dp'(z_1) = -L \cdot G \cdot \tanh\frac{z_1}{L}. \tag{6.6}$$

Für den Fall (ii), in dem Exzitonen in DCV3T vollständig an ITO gelöscht werden, lautet die Lösung von Gleichung 6.2:

$$Dp(z) = L^2 \cdot G\left(1 - \frac{1}{2}\left(e^{z/L} + e^{-z/L}\right)\right) + \frac{L^2 \cdot G}{2}\left(\tanh^{-1}\left(\frac{z_1}{L}\right) - \sinh^{-1}\left(\frac{z_1}{L}\right)\right)\left(e^{z/L} - e^{-z/L}\right) \tag{6.7}$$

und die Ableitung:

$$Dp'(z_1) = L \cdot G \cdot \left[\sinh^{-1}\left(\frac{z_1}{L}\right) - \tanh^{-1}\left(\frac{z_1}{L}\right)\right]. \tag{6.8}$$

Aus den Rechnungen geht jeweils das Produkt aus Diffusionskonstante D und Exzitonenzahl $p(z)$ hervor. Die individuellen Zahlenwerte von D und $p(z)$ werden nicht berechnet.

Die Generation von Exzitonen wird mit Hilfe einer optischen Simulation der oben genannten Struktur ermittelt. Die optische Simulation beruht auf einem Transfermatrix-Formalismus [103, 104, 105, 106]. In dieser Simulation wird eine Folge von dünnen Schichten als eindimensionales System betrachtet, in dem die Amplitude des elektromagnetischen Feldvektors mit Hilfe der Phaseninformation des Lichtes berechnet wird. In die Berechnung geht die Schichtfolge und die optischen Konstanten n und k der verwendeten Materialien ein [107]. Die Berechnung der optischen Konstanten basiert auf Reflexions- und Transmissionsmessungen dünner organischer Schichten [108].

Um Exzitonen nur in der DCV3T-Schicht zu erzeugen, wurde die Solarzelle mit monochromatischem Licht von 500 nm mit Hilfe eines Bandpassfilters beleuchtet. Die Intensität von 0,432 mW/cm^2 wurde mit einer Si-Photodiode gemessen. Der Photostrom J_{ph} der Solarzelle bei einer Spannung von 0 V beträgt 0,318 A/m^2. In Abbildung 6.16 ist das Ergebnis der optischen Simula-

tion dargestellt.

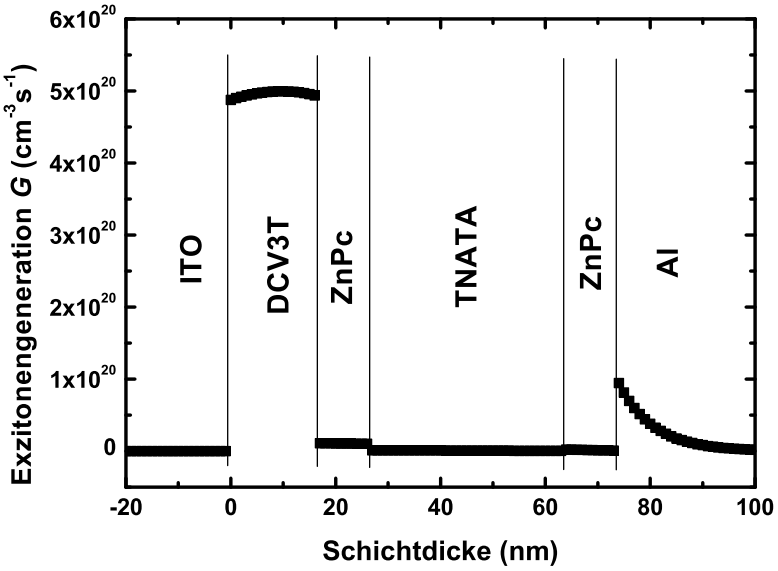


Abb. 6.16: Exzitonengeneration in den organischen Materialien bei monochromatischer Beleuchtung von 500 nm und einer Beleuchtungsintensität von 0,432 mW/cm^2 aus der optischen Simulation. Durch den Aluminiumkontakt werden ebenfalls Photonen absorbiert, die aber nicht zu einer Exzitonengeneration führen. Die Exzitonengeneration in der DCV3T-Schicht ist nahezu unabhängig von der Position in der Schicht und beträgt im Durchschnitt $4,96 \cdot 10^{20}$ Exzitonen·cm^{-3}s^{-1}. Die Generation von Exzitonen in der angrenzenden ZnPc-Schicht ist gering und wird in der Berechnung der Exzitonendiffusionslänge von DCV3T vernachlässigt.

Die Exzitonengeneration $G(z)$ in DCV3T in der oben vorgestellten Solarzelle ist bei monochromatischer Beleuchtung von 500 nm nahezu unabhängig von der Position in der Schicht. Die Annahme einer konstanten Generationsrate, die zur analytischen Lösung von Gleichung 6.2 gemacht wurde, ist damit gerechtfertigt. Die durchschnittliche Exzitonengenerationsrate in DCV3T bei monochromatischer Beleuchtung von 500 nm mit einer Intensität von 0.432 mW/cm^2 beträgt $4,96 \cdot 10^{20}$ Exzitonen·cm^{-3}s^{-1}. Der Photostrom J_{ph} der Solarzelle berechnet sich aus:

$$J_{ph} = e \cdot \eta_{CT} \cdot \eta_{CC} \sum_i \left| D_i p_i' \right|, \tag{6.9}$$

wobei η_{CT} die Wahrscheinlichkeit der Exzitonentrennung in freie Ladungsträger ist und η_{CC} die

Wahrscheinlichkeit des Transportes der freien Ladungsträger zu den jeweiligen Kontakten.

Aus Abbildung 6.15 wird deutlich, dass durch das Anlegen einer negativen Spannung weitere photogenerierte Ladungsträger als Photostromdichte J_{ph} detektiert werden können: $J_{ph} = J_{beleuchtet} - J_{dunkel}$ steigt mit negativer Spannung an. Bei einer angelegten Spannung von -2 V sättigt der Photostrom (Einfügung in Abbildung 6.15). Hier tragen alle Exzitonen, die den trennenden Heteroübergang erreichen, zu J_{ph} bei (d.h. $\eta_{CT} \cdot \eta_{CC} = 1$). Das Produkt aus η_{CT} und η_{CC} bei einer Spannung von 0 V berechnet sich folgendermaßen:

$$\eta_{CT} \cdot \eta_{CC}(0V) = \frac{J_{ph}(0V)}{J_{ph}(-2V)} = 67,5\%. \tag{6.10}$$

Durch das Einsetzen der Generationsrate G in Gleichung 6.6 bzw. 6.8 und dem Produkt aus η_{CT} und η_{CC} kann aus Gleichung 6.9 J_{ph} in Abhängigkeit von der Exzitonendiffusionslänge L für die Fälle (i) und (ii) berechnet werden. Die Berechnung der Photostromdichte J_{ph} in Abhängigkeit

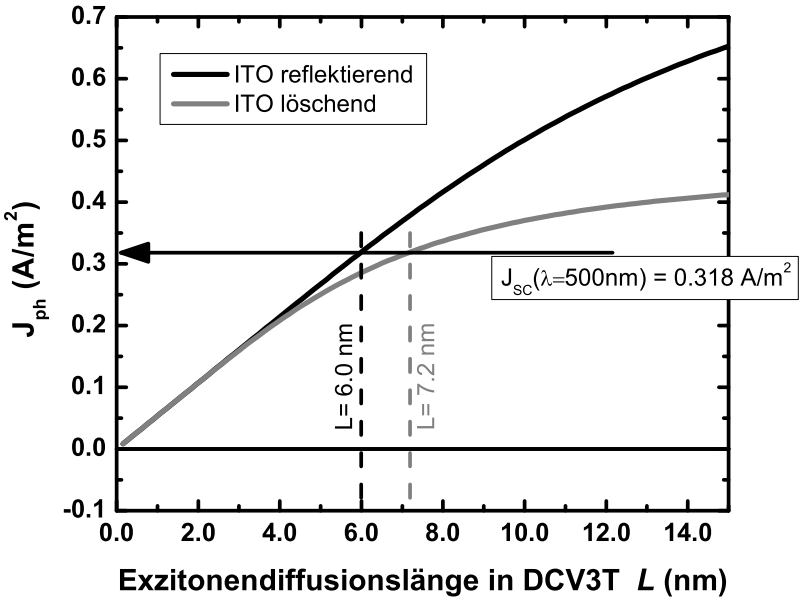


Abb. 6.17: Photostromdichte J_{ph} in Abhängigkeit von der Exzitonendiffusionslänge L von DCV3T für eine Solarzelle mit Donator-Akzeptor-Übergang aus ZnPc und DCV3T bei monochromatischer Beleuchtung (500 nm) von 0,432 mW/cm^2.

von der Exzitonendiffusionslänge L bei einer angelegten Spannung von 0 V ist in Abbildung 6.17 dargestellt. J_{ph} steigt in beiden Fällen für kleine Werte von L linear an und geht in eine Sättigung über. Die gemessene Photostromdichte J_{ph} beträgt 0,318 A/m^2. Die Exzitonendiffusionslänge L beträgt im Fall (i), in dem Exzitonen in DCV3T an ITO reflektiert werden, $6,0 \pm 0,9$ nm. Im Fall (ii), in dem Exzitonen in DCV3T am Übergang zu ITO vollständig gelöscht werden, beträgt L $7,2 \pm 1,1$ nm. Der Fehler der Exzitonendiffusionslänge wurde mit 15 % angenommen. Fehlerquellen sind insbesondere Unsicherheiten in der Bestimmung der Schichtdicken.

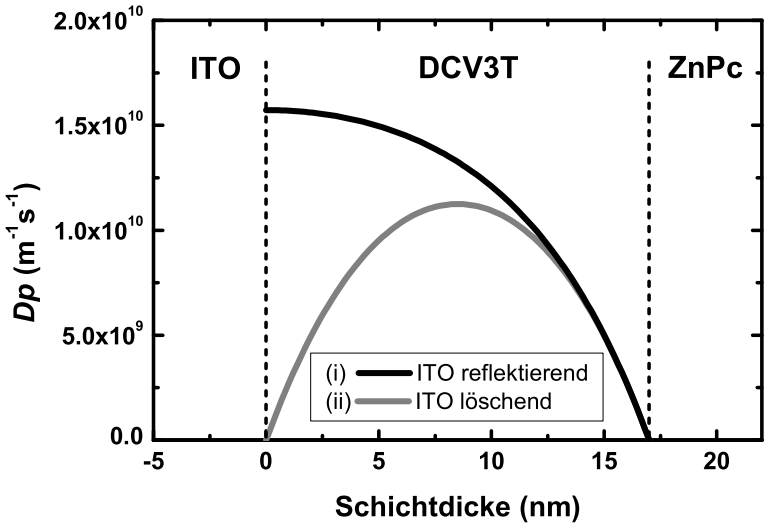


Abb. 6.18: Produkt aus Diffusionskonstante D und Exzitonenzahl $p(z)$: *(i)* nach Gleichung 6.5 (ITO reflektierend) mit L =6,0 nm und *(ii)* nach Gleichung 6.5 (ITO löschend) mit L = 7,2 nm.

In Abbildung 6.18 sind die Gleichungen 6.5 und 6.7 dargestellt, wobei die jeweiligen ermittelten Werte für die Exzitonengenerationsrate G und die Exzitonendiffusionslängen L eingesetzt wurden. Entsprechend der Randbedingungen ist im Fall, in dem Exzitonen in DCV3T an ITO reflektiert werden, die Ableitung $Dp'(0)$ null. Wenn die Exzitonen in DCV3T an ITO vollständig gelöscht werden, ist die $Dp(0)$ gleich null. In beiden Fällen werden Exzitonen am Übergang von DCV3T zu ZnPc vollständig gelöscht. Die Ableitung der Funktion an dieser Stelle ist den Voraussetzungen gemäß ebenfalls identisch.

6.3.3 Variation des Donator-Materials in planaren Heteroübergängen mit DCV3T als Akzeptor-Material

Im Abschnitt zuvor wurde gezeigt, dass DCV3T in Kombination mit ZnPc einen exzitonentrennenden Heteroübergang bildet. In diesem Abschnitt wird nun DCV3T mit weiteren Donator-Materialien kombiniert und die Entwicklung der Kenngrößen in der *IV*-Kennlinie analysiert.

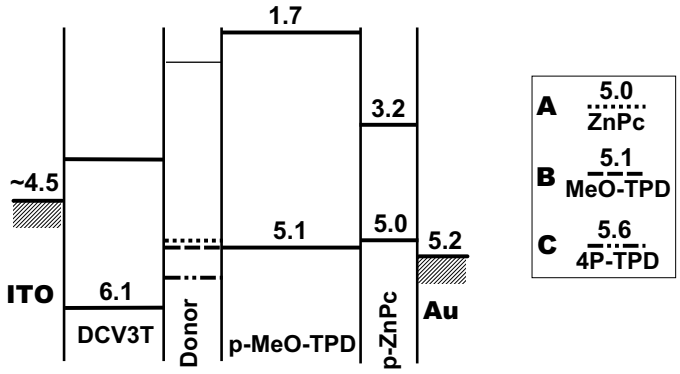


Abb. 6.19: Schematischer Schichtaufbau und Energieniveaus eines planaren Heteroübergangs mit DCV3T als Akzeptor-Material. ZnPc (A), MeO-TPD (B) und 4P-TPD (C) wurden als Donator-Material verwendet. Die Ionisationspotentiale der Donator-Materialien sind in dem Schema eingezeichnet, die Elektronenaffinität der Donator-Materialien ist nicht individuell angegeben.

Es wurden drei Solarzellen A, B und C in M-i-p-Struktur (Metall/ intrinsische Schicht/ p-dotierte Schicht) mit DCV3T als Akzeptor und Elektronen transportierendes Material hergestellt, wobei das Donator-Material variiert wurde. Der Schichtaufbau und die Energieniveaus sind in Abbildung 6.19 dargestellt. Die DCV3T-Schicht ist jeweils 20 nm dick, es folgen 10 nm des Donator-Materials, 35 nm p-dotiertes MeO-TPD, 10 nm p-dotiertes ZnPc, um die ohmsche Kontaktierung zu verbessern und ein 60 nm dicker Goldkontakt. In Probe C wurde anstatt des Goldkontaktes ein 100 nm dicker Aluminiumkontakt verwendet. Als Donator-Materialien wurden in Solarzelle A ZnPc, in B MeO-TPD und in C 4P-TPD verwendet.

In Abbildung 6.20 sind die *IV*-Kennlinien unter Beleuchtung (127 mW/cm^2) dargestellt. Der DCV3T/ZnPc Heteroübergang (A, durchgezogene Linie) erreicht ein J_{SC} von 5,1 mA/cm^2, ein V_{OC} von 0,71 V und ein FF von 39,8 %.

Die gestrichelte Linie in Abbildung 6.20 zeigt die *IV*-Kennlinie der Solarzelle B mit MeO-TPD als Donator-Material. Die Solarzelle besitzt ein J_{SC} von 4,0 mA/cm^2, ein FF von 40,6 % und ein V_{OC}

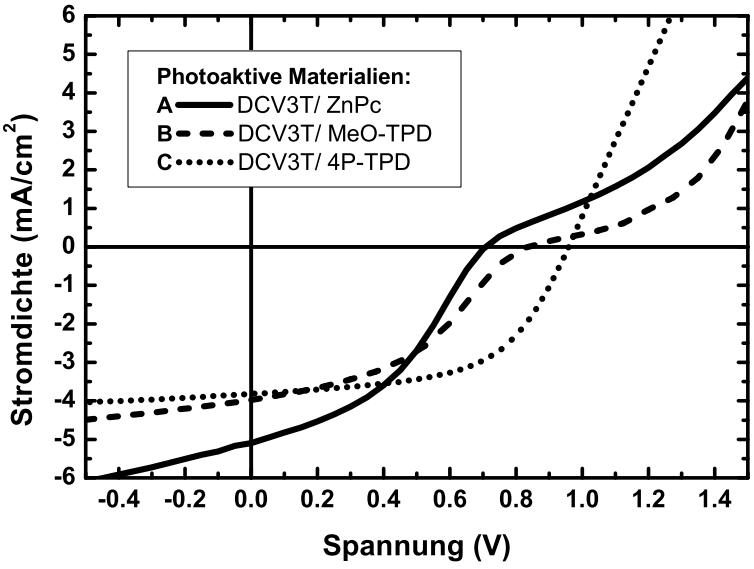


Abb. 6.20: *IV*-Kennlinien unter Beleuchtung (127 mW/cm^2) der Solarzellen mit der Schichtfolge: ITO/ 20 nm DCV3T/ 10 nm Donator-Material/ 35 nm p-MeO-TPD/ Metall-Kontakt. Die Donator-Materialien sind: A ZnPc; B MeO-TPD; C 4P-TPD.

von 0,83 V, 0,12 V höher als die Spannung der Probe A. Die Verringerung von J_{SC} gegenüber A ist darauf zurückzuführen, dass MeO-TPD eine große Bandlücke von etwa 3 eV besitzt und deshalb im Gegensatz zu ZnPc kaum zum Strom beiträgt. Der unveränderte Füllfaktor zeigt, dass die Transporteigenschaften in der Solarzelle gegenüber A durch den Austausch des Donator-Materials nicht verändert wurden.

Die *IV*-Messung des Heteroübergangs C bestehend aus DCV3T und 4P-TPD ist als gepunktete Linie in Abbildung 6.20 dargestellt. Der Kurzschlussstrom J_{SC} beträgt 3,8 mA/cm^2, FF 56,7 % und V_{OC} 0,96 V. Der Kurzschlussstrom J_{SC} ist vergleichbar mit dem der Solarzelle B; Auch hier trägt im Wesentlichen nur die Absorption von DCV3T zum Strom bei, da 4P-TPD eine große Bandlücke von etwa 3 eV besitzt. In einer Serie von sieben Solarzellen mit der gleichen Struktur variierte V_{OC} zwischen 0,95 V und 1,04 V.

Die Kennlinien der Proben A und B zeigen eine leichte S-Form um V_{OC}. Die *IV*-Kennlinie der Solarzelle C ist hingegen nicht S-förmig. Auch die Kennlinie eines weiteren Heteroübergangs

aus ZnPc und DCV3T in Abbildung 6.15 zeigt keine S-Form: Wie in Kapitel 5 diskutiert wurde, ist diese S-Form auf eine energetische Barriere bezüglich des Ladungsträgertransports in der Solarzelle zurückzuführen. Eine solche Barriere kann zwischen Löcherleiter und Donator-Material, aber auch zwischen den organischen Schichten und dem Kontaktmaterial auftreten [82].

Vermutlich liegt in einigen der hier präsentierten Solarzellen eine Barriere für Elektronen zwischen ITO und dem LUMO von DCV3T vor. Die vergleichsweise hohen Leerlaufspannungen der Heteroübergänge A-C zeigen, dass die Elektronenaffinität von DCV3T geringer ist als die von C_{60} (A=3,9 eV). Da starke Schwankungen in der Austrittsarbeit von ITO bedingt durch Herstellung und der Vorbehandlung auftreten [109], kann durch leichte Veränderungen im Präparationsprozess eine Injektionsbarriere für Elektronen zwischen ITO und DCV3T ausgebildet werden, so dass die Solarzellen A und B eine S-förmige Hellkennlinie besitzen.

Um eine ohmsche Kontaktierung der DCV3T-Schicht sicher zu stellen, könnte eine zusätzliche n-dotierte C_{60}-Schicht zwischen ITO und DCV3T eingefügt werden. Auf Grund der geringen Materialmengen von DCV3T konnten diese Experimente innerhalb dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Da alle Hellkennlinien der Solarzellen in Abbildung 6.20 eine ausreichende Steilheit im Nulldurchgang besitzen, sind die Leerlaufspannungen der Proben A-C eindeutig definiert. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass die Barriere zwischen ITO und DCV3T in den Proben A und B einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Leerlaufspannungen hat. In allen drei Solarzellen übersteigt die Leerlauf-Spannung V_{OC} die eingebaute Spannung V_{bi}, welche die Differenz der Austrittsarbeiten von ITO und p-dotiertem MeO-TPD geteilt durch e ist und in Abschnitt 5.2.3 mit 0,5 V abgeschätzt wurde. Die photogenerierten Ladungsträger werden also bei einer angelegten Spannung größer als 0,5 V gegen ein elektrisches Feld durch Diffusion zu den Kontakten transportiert [9].

In Abbildung 6.21 sind die Werte von V_{OC} der Heteroübergänge von DCV3T gegen das Ionisationspotential IP des jeweiligen Donator-Materials aufgetragen. Nach einer Untersuchung von Brabec et al. [110] erbrachte eine Variation des Akzeptor Materials gegenüber einem definiertem Donator einen direkten linearen Zusammenhang zwischen der Änderung von IP und der Leerlauf-

Probe	Donator-Material	IP (eV)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	FF (%)	η (%)
A	ZnPc	5,0	5,1	0,71	39,8	1,13
B	MeO-TPD	5,1	4,0	0,83	40,6	1,06
C	4P-TPD	5,6	3,8	0,96 (1,00)	56,7	1,63

Tab. 6.1: Kenngrößen der Heteroübergänge A, B und C mit DCV3T als Akzeptor und unterschiedlichem Donator-Material aus Abbildung 6.20. IP bezeichnet das Ionisationspotential der entsprechenden Donator-Materialien. Die Kennlinien wurden unter dem Sonnensimulator mit 127 mW/cm^2 gemessen. In der Effizienz η ist keine spektrale Korrektur enthalten. Die Leerlauf-Spannung V_{OC} in Klammern ist der Durchschnittswert aus sieben Solarzellen mit derselben Struktur.

Spannung V_{OC}. Die Daten in Abbildung 6.21 wurden ebenfalls durch eine Linie angepasst. Der Anstieg der Gerade beträgt hier 0,44. Nach Gleichung 3.22 hängt V_{OC} von E_g, der Differenz des LUMOs des Akzeptors und dem HOMO des Donator-Materials, aber auch vom Produkt der Ladungsträgerdichten $n \cdot p$ ab. Es ist zu vermuten, dass in dem großen Variationsbereich von IP das Produkt der Ladungsträgerdichten $n \cdot p$ auf Grund von erhöhter Rekombination überproportional abnimmt, so dass die Steigung im Bereich geringer Ionisationspotentiale des Donator-Materials nahe eins ist und mit Zunahme von IP abnimmt.

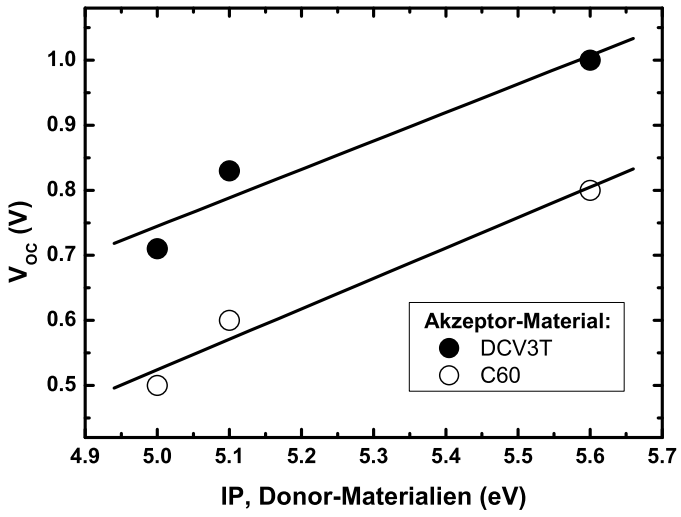


Abb. 6.21: Leerlauf-Spannung V_{OC} von planaren Heteroübergängen mit DCV3T (gefüllte Symbole) und C_{60} (leere Symbole) als Akzeptor-Material. Die Donator Materialien sind: ZnPc, MeO-TPD, und 4P-TPD.

In Abbildung 6.21 ist ebenfalls die gleiche Serie von Solarzellen mit C_{60} als Akzeptor-Material

und derselben Variation von Donator-Materialien dargestellt. Es zeigt sich ein Verhalten analog zu den Heteroübergängen mit DCV3T als Akzeptor-Material. Die an die Messwerte der Solarzellen mit C_{60} angepasste Linie besitzt die gleiche Steigung und ist im Vergleich zu den Ergebnissen mit DCV3T um 0,21 V zu niedrigeren Spannungen verschoben. Wenn man von einer ähnlichen Ladungsträgerdichte in den jeweiligen Solarzellen mit DCV3T bzw. C_{60} als Akzeptor-Material ausgeht, ist folglich der Betrag des LUMOs von DCV3T um 0,2 eV geringer als der von C_{60} und liegt damit bei 3,7 eV.

In [111] wurde zur Berechnung des Abstandes der Elektronenaffinität von DCV3T zu C_{60} das Ionisationspotential von ZnPc bei 4,9 eV angenommen, da noch keine genaueren UPS-Messungen vorhanden waren. Hier wird konsistent zu den bereits gezeigten Messungen mit einem Ionisationspotential von 5,0 eV gerechnet.

6.3.4 Akzeptor-Akzeptor Mischschichten (DCV3T:C_{60})

Im Folgenden werden Solarzellen diskutiert, die eine Mischschicht aus DCV3T und C_{60} enthalten. Zunächst werden Mischschichten aus DCV3T und C_{60} optisch charakterisiert. Anschließend werden neue Solarzellen-Konzepte vorgestellt, die auf einer erhöhten Triplett-Exzitonengeneration in DCV3T basieren.

Spektroskopie

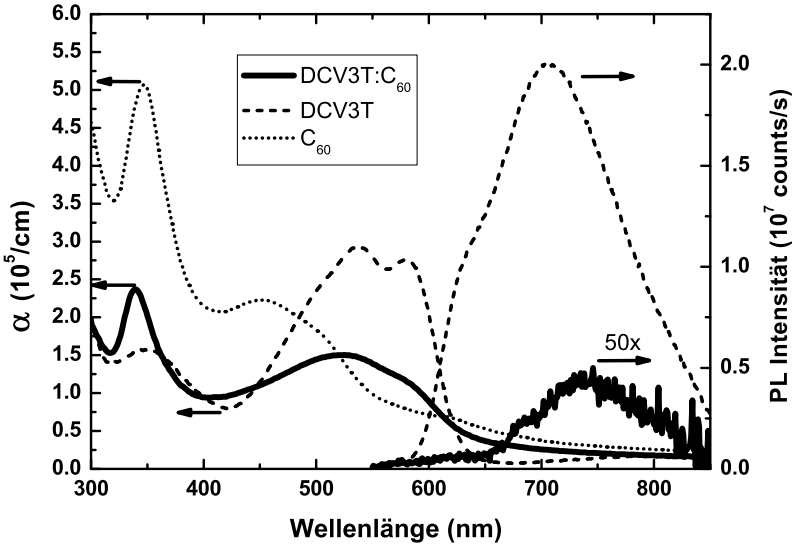


Abb. 6.22: Extinktionskoeffizient α, berechnet aus der optischen Dichte und dem Lambert-Beer Gesetz für eine DCV3T:C_{60} Mischschicht (47 nm; Volumenverhältnis 20:27), eine C_{60}-Schicht (27 nm) und eine DCV3T-Schicht (20 nm). Des Weiteren ist die Photolumineszenz der DCV3T:C_{60} Mischschicht und die der intrinsischen DCV3T-Schicht dargestellt.

In Abbildung 6.22 sind die Extinktionskoeffizienten α einer reinen C_{60}-Schicht (27 nm), einer reinen DCV3T-Schicht (20 nm) und einer Mischschicht aus DCV3T und C_{60} (47 nm, 20:27 Volumenverhältnis) dargestellt. In der Mischschicht tragen beide Materialien zu der Absorption bei. Zusätzlich ist die Photolumineszenz der reinen DCV3T-Schicht und der Mischschicht in dem Graphen dargestellt. Die Photolumineszenz der Mischschicht ist 50-fach vergrößert und fast

vollständig gelöscht. Photolumineszenzlöschung in Mischschichten ist ein erster Hinweis auf Exzitonen-Dissoziation [112]. Diese Mischschicht bildet aber keinen Donator-Akzeptor-Übergang mit Exzitonentrennung, was im Folgenden belegt werden wird: Bereits die ähnliche Lage der Energieniveaus macht eine Trennung von Exzitonen an einem Übergang von C_{60} (IP: 6,2 eV, A: 3,9 eV) und DCV3T (IP: 6,1 eV; A: 3,7 eV) unwahrscheinlich. Dies wird später anhand von Messungen an Solarzellen, die Mischschichten aus DCV3T und C_{60} enthalten, belegt werden. Die vollständige Löschung des DCV3T Fluoreszenz-Signals in Mischschichten und das Auftreten eines leicht erhöhten Fluoreszenz-Signals von C_{60} zeigt, dass Singulett-Exzitonen von DCV3T auf einen Singulett-Exzitonen-Zustand auf C_{60} übertragen werden [100]. Auf C_{60} relaxieren Singulett-Exzitonen schnell über Interkombination (ISC) in einen energetisch niedrigeren Triplett-Zustand [62]. Die Triplett-Exzitonen werden schließlich auf DCV3T zurück übertragen, was mit photoinduzierter Absorptionsspektroskopie (PIA) bei niedrigen Temperaturen (T=10K) nachgewiesen werden konnte [100]. Es handelt sich also um eine Art von exzitonischem „Ping-Pong“ Effekt, in dem Triplett-Exzitonen in einem System aus zwei Materialien durch Hin- und Rückübertragung von exzitonischer Anregungsenergie effizient generiert werden. Die Lebensdauer von Triplett-Exzitonen kann die der Singulett-Exzitonen um mehrere Größenordnungen übersteigen [113]; sie besitzen damit potentiell eine hohe Exzitonendiffusionslänge. Dieser Effekt und die potentiell hohe Exzitonendiffusionslänge der Triplett-Exzitonen kann in Solarzellen durch die Kontaktierung der Mischschichten mit einem geeigneten Donator-Material (z.B. MeO-TPD) ausgenutzt werden. Dies setzt voraus, dass die Energie der Triplett-Exzitonen in DCV3T genügend groß ist, um am Übergang zum Donator-Material in freie Ladungsträger getrennt zu werden. Um dies zu überprüfen, wurden Mischschichten aus DCV3T und MeO-TPD mit PIA untersucht. In der Mischschicht von DCV3T und MeO-TPD ist das Signal des Triplett-Zustandes nicht mehr zu identifizieren. Stattdessen beinhaltet das Spektrum Charakteristika des MeO-TPD Kations. Hieraus schließen wir, dass die Rekombination von getrennten Ladungsträgern in den Triplett-Zustand von DCV3T nicht möglich ist und der Zustand getrennter Ladungsträger der niedrigste Anregungszustand des Systems ist.

Solarzellen

Im Folgenden werden Solarzellen vorgestellt, die eine Mischschicht aus DCV3T und C_{60} enthalten.

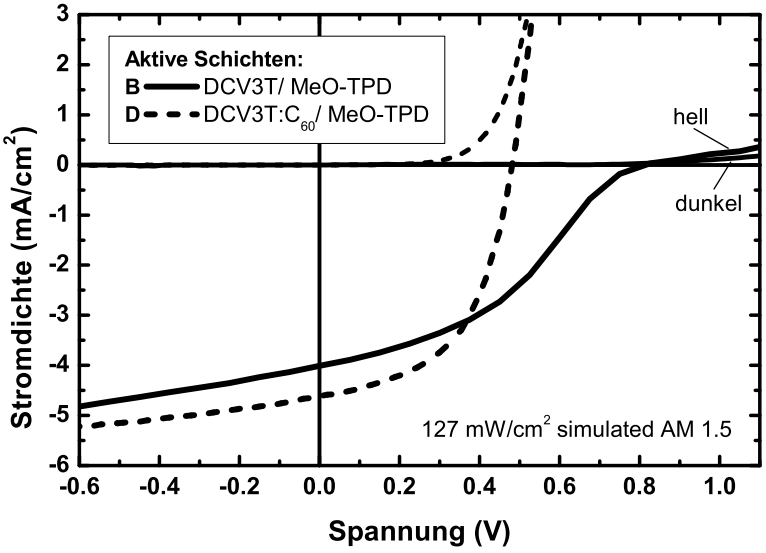


Abb. 6.23: *IV*-Kennlinien von Solarzellen mit unterschiedlichen Akzeptor-Schichten. Die Schichtfolge ist: ITO/ Akzeptor-Schichten /5 nm MeO-TPD/ 35 nm p-MeO-TPD/10 nm p-ZnPc/5 nm Au/80 nm Al, mit Akzeptor-Schichten: **B**: 20 nm DCV3T; **D**: 5 nm C_{60}/30 nm C_{60}:DCV3T (2:1). Die Hell-Kennlinien wurden bei einer Beleuchtung von 127 mW/cm^2 simuliertem AM1,5 gemessen.

In Abbildung 6.23 werden die *IV*-Kennlinie einer Solarzelle D, welche eine Mischschicht aus DCV3T und C_{60} enthält, mit der Solarzelle B aus Abbildung 6.20 verglichen. Die Schichtaufbau der Solarzellen ist: ITO/ Akzeptor-Schichten/ MeO-TPD (5 nm)/ p-MeO-TPD (35 nm)/ ZnPc (10 nm)/ Au (5 nm)/ Al (80 nm), wobei die Akzeptor-Schichten in B 20 nm DCV3T und in D 5 nm C_{60} und eine 30 nm Mischschicht aus C_{60} und DCV3T mit einem Volumenverhältnis von 2 zu 1 sind. Die Hellkennlinien wurden unter 127 mW/cm^2 simuliertem AM1,5 gemessen. In der Solarzelle mit Mischschicht D steigt im Vergleich zu B J_{SC} um 0,6 mA/cm^2 auf 4,6 mA/cm^2, während V_{OC} um 0,35 V auf 0,48 V sinkt. Der Füllfaktor FF steigt auf 53 %. Die Werte sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Die Kennlinien können in folgender Weise interpretiert werden: Die in der Mischschicht durch den oben diskutierten Ping-Pong-Effekt generierten Triplett-Exzitonen in DCV3T können zu dem MeO-TPD-Übergang diffundieren, an dem sie in freie Löcher auf MeO-TPD und Elektronen in der Mischschicht getrennt werden. Da die Elektronenaffinität von C_{60} um etwa 0,2 eV größer ist als die von DCV3T, werden die Elektronen entweder direkt auf dem LUMO von C_{60} generiert oder nach Generation auf DCV3T schnell auf C_{60} übertragen. Demnach ist die freie Energie des generierten Ladungsträgerpaares im Vergleich zum konventionellen Heteroübergang aus DCV3T und MeO-TPD (Solarzelle B) geringer. Dem entsprechend ist V_{OC} der Solarzelle D reduziert. Die Erhöhung von FF ist auf eine Verbesserung des Elektronentransports durch C_{60} zurückzuführen.

Durch den Vergleich der Photoströme der Proben B und D kommt man zu einer vergleichenden Aussage über die Exzitonendiffusionslängen in den Akzeptor-Schichten. Die Sättigung des Photostroms bei negativer angelegter Spannung ist ein Maß für die Anzahl von Exzitonen, die den trennenden Donator-Akzeptor-Übergang erreichen. Auf Grund der ähnlichen Schichtfolge der Solarzellen B und D hängt der Wert der Sättigung des Photostroms ausschließlich von der Exzitonengeneration und der Exzitonendiffusionslänge ab. Der gesättigte Photostrom der Probe D ist etwas höher im Vergleich zu B, obwohl der Extinktionskoeffizient α der C_{60}-DCV3T Mischschicht im Mittel nahezu um die Hälfte kleiner ist als der von reinem DCV3T (Abbildung 6.22). Dies zeigt, dass die Exzitonendiffusionslänge in der Mischschicht erheblich größer ist als in reinen DCV3T-Schichten.

Um die Effizienz der Solarzellen basierend auf dem exzitonischen Ping-Pong-Effekt zu steigern, wurden drei Solarzellen mit 4P-TPD als Donator-Material hergestellt. Die Dicke (d) der Mischschicht wurde zwischen 7 nm (Solarzelle E), 15 nm (Solarzelle F) und 25 nm (Solarzelle G) variiert. Das Volumenverhältnis von C_{60} und DCV3T betrug 1:1, im Gegensatz zur Solarzelle in Abbildung 6.23, welche mit einem Volumenverhältnis der Mischschicht von 2:1 hergestellt wurde. Um die eingebaute Spannung V_{bi} zu steigern und einen barrierefreien Löchertransport sicherzustellen, wurde eine zusätzliche p-dotierte Schicht aus N,N'-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidin (NPB) eingeführt (Abschnitt 5.2.3) [59]. Die p-dotierte MeO-TPD-Schicht wurde durch eine p-dotierte Schicht 4,4',4"-Tris(1-naphthylphenylamino)-triphenylamin (TNATA) ersetzt, um

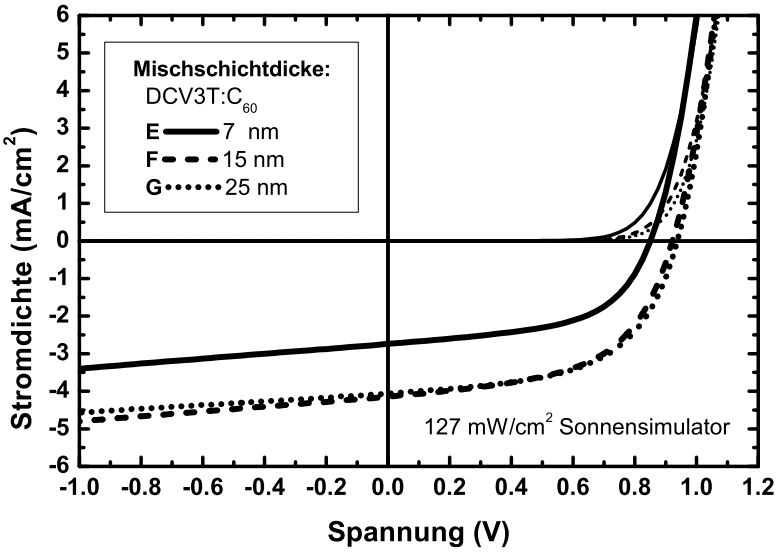


Abb. 6.24: *IV*-Kennlinien von drei Solarzellen mit einem photoaktiven Übergang einer Akzeptor-Akzeptor Mischschicht aus DCV3T und C_{60} und dem Donator-Material 4P-TPD. Die Dicke der Mischschicht wurde variiert. Die Schichtfolge ist: ITO/ C_{60} (10 nm)/ C_{60}:DCV3T (d; Volumenverhältnis 1:1)/ 4P-TPD (10 nm)/ p-DiNPB (10 nm; 20 mol%)/ p-TNATA (35 nm; 5 mol %)/ p-ZnPc (10 nm; 4 mol%)/ Au (5 nm)/ Al (80 nm). Als Dotand wurde NDP2 verwendet.

die thermische Stabilität zu erhöhen.

Die *IV*-Kennlinien der Solarzellen E, F und G sind in Abbildung 6.24 dargestellt, die exakte Schichtfolge der Solarzellen ist: ITO/ C_{60} (10 nm)/ C_{60}:DCV3T (d; Volumenverhältnis 1:1)/ 4P-TPD (10 nm)/ p-DiNPB (10 nm; 20 mol%)/ p-TNATA (35 nm; 5 mol %)/ p-ZnPc (10 nm; 4 mol%)/ Au (5 nm)/ Al (80 nm). Als Dotand wurde NDP2 verwendet.

Die charakteristischen Kenngrößen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Auf Grund der höheren Ionisationsenergie von 4P-TPD gegenüber MeO-TPD ist V_{OC} mit den Werten von 0,85 V bis 0,94 V erheblich höher als in Solarzelle D. Gleichzeitig werden hohe Füllfaktoren um 55 % erreicht.

Die Erhöhung der Dicke der Mischschicht d von 7 auf 15 nm führt zu einem Zuwachs von J_{SC} von 2,7 mA/cm^2 auf 4,1 mA/cm^2. Eine weitere Erhöhung von d auf 25 nm führt zu keiner weiteren Steigerung von J_{SC}. Hieraus kann die Exzitonendiffusionslänge in der Mischschicht von DCV3T

SZ	d (nm)	C_{60}:DCV3T	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	FF (%)	η (%)
D	30	2:1	4.6	0.48	53.0	0.92
E	7	1:1	2.74	0.85	54.9	1.01
F	15	1:1	4.14	0.92	55.2	1.66
G	25	1:1	4.06	0.94	56.3	1.69

Tab. 6.2: Solarzellen (SZ) basierend auf exzitonischem Ping-Pong-Effekt, d bezeichnet die Dicke der DCV3T-C_{60} Mischschicht. Die dritte Spalte bezeichnet das Volumenverhältnis von C_{60} und DCV3T in der Mischschicht der jeweiligen Solarzelle. In Solarzelle D wurde MeO-TPD als Donator-Material verwendet, in E-G wurde 4P-TPD als Donator-Material verwendet. Die Kennlinien wurden unter Sonnensimulator (127 mW/cm^2) gemessen. Es wurde keine spektrale Korrektur vorgenommen.

und C_{60} auf etwa 15 nm abgeschätzt werden.

In Mischschichten aus DCV3T und C_{60} wird eine Art exzitonischer Ping-Pong Effekt beobachtet, der zu einer erhöhten Triplett-Exzitonengeneration auf DCV3T führt. Dieser Effekt wirkt sich in der Steigerung der Exzitonendiffusionslänge L in Mischschichten aus DCV3T und C_{60} aus. Im Vergleich zu reinen DCV3T-Schichten konnte die Exzitonendiffusionslänge von etwa 6 nm auf etwa 15 nm gesteigert werden.

6.3.5 Kombination von „Ping-Pong“ Schichten mit Bulk-Heteroübergängen

Eine weitere Möglichkeit, Mischschichten von DCV3T und C_{60} in Solarzellen zu nutzen, ist die Kombination mit Bulk-Heteroübergängen. Die in der DCV3T:C_{60}-Mischschicht generierten Exzitonen können einer Donator-Akzeptor-Mischschicht diffundieren und dort in freie Ladungsträger getrennt werden.

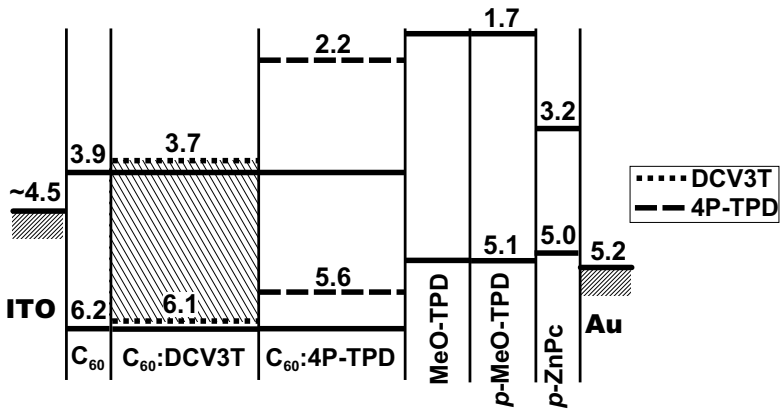


Abb. 6.25: Aufbau und Energieniveaus einer Solarzelle mit Donator-Akzeptor-Mischschicht aus 4P-TPD und C_{60} mit einer angrenzenden Mischschicht aus C_{60} und DCV3T.

Ein Bulk-Heteroübergang mit einer 4P-TPD:C_{60} Donator-Akzeptor-Mischschicht wurde in einer M-i-p-Struktur (Kapitel 5) mit einer Mischschicht aus DCV3T und C_{60} kombiniert. In Abbildung 6.25 ist der schematische Schichtaufbau der Solarzelle I mit den entsprechenden Energieniveaus dargestellt. Der exakte Schichtaufbau der Solarzelle I ist: ITO/ C_{60} (5 nm)/ C_{60}:DCV3T (30 nm, Volumenverhältnis 1:1)/ C_{60}:4P-TPD (31 nm, Volumenverhältnis 2,4:1)/ MeO-TPD (20 nm)/ p-MeO-TPD (20 nm; 3 mol%)/ p-ZnPc (10 nm; 3 mol%)/ Au (5 nm)/ Ag (100 nm). Die C_{60}:4P-TPD Mischschicht wurde bei einer Substrattemperatur von 110°C deponiert, um ein kristallineres Wachstum dieser Mischschicht zu erreichen (vergleiche Abschnitt 5.2.3).

Bei Beleuchtung der Struktur werden Triplett-Exzitonen in DCV3T innerhalb der Mischschicht aus C_{60} und DCV3T generiert. Diese können zu der Grenzfläche der Mischschicht aus C_{60} und 4P-TPD diffundieren, wo sie in ein Elektron auf dem LUMO von C_{60} und ein Loch auf dem HOMO von 4P-TPD getrennt werden. Zusätzlich tragen die Exzitonen, die in der C_{60}:4P-TPD

Mischschicht generiert werden, zum Photostrom bei. Die Mischschicht aus C_{60} und DCV3T stellt für Elektronen in der Mischschicht aus C_{60} und 4P-TPD keine energetische Barriere dar.
Als direkter Vergleich wurde eine Referenz Solarzelle II mit derselben Schichtstruktur hergestellt, die aber anstatt der Mischschicht aus C_{60} und DCV3T eine 15 nm dicke intrinsische C_{60}-Schicht beinhaltet, so dass beide Solarzellen gleiche Anteile von C_{60} enthalten.

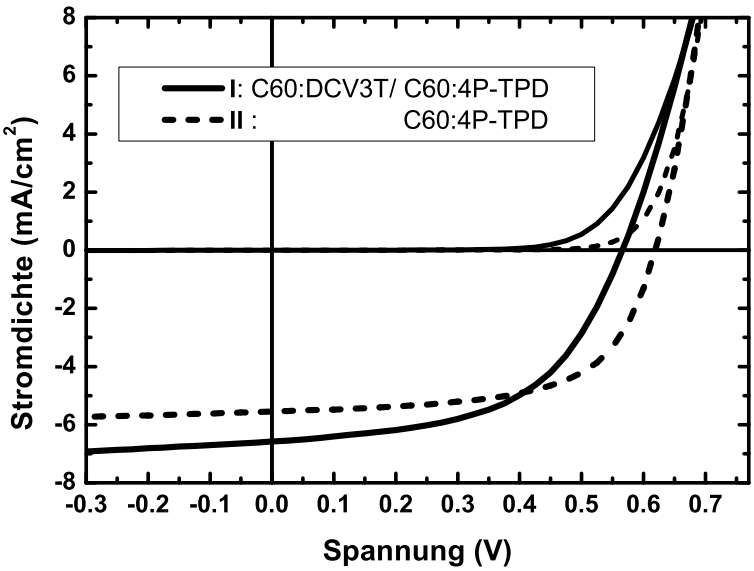


Abb. 6.26: *IV*-Kennlinien der Solarzelle I mit einer Donator-Akzeptor-Mischschicht (C_{60}:4P-TPD) und einer direkt angrenzenden Akzeptor-Akzeptor Mischschicht aus DCV3T und C_{60}. II: Referenzzelle ohne Akzeptor-Akzeptor Mischschicht.

Die *IV*-Kennlinien der Solarzelle mit C_{60}:DCV3T Mischschicht I und der Referenzzelle II ohne diese Mischschicht sind in Abbildung 6.26 dargestellt. Die Hellkennlinien wurden unter einer Beleuchtung von 127 mW/cm^2 aufgenommen. Die Solarzelle I zeigt gegenüber der Referenzzelle II eine Erhöhung von J_{SC} um 1,03 mA/cm^2, was direkt der zusätzlichen Absorption von DCV3T zuzuschreiben ist. Dies wird anhand der spektralen Empfindlichkeit der Solarzelle gezeigt werden. Die Leerlauf-Spannung V_{OC} der Solarzelle I ist im Vergleich zu II um 0,06 V geringer. Auch der Füllfaktor FF der DCV3T enthaltenden Struktur ist mit 54,1 % um 7,5 Prozentpunkte geringer als FF von I. Beide Beobachtungen können auf die Beimischung von DCV3T in C_{60} zurückgeführt

werden: der Elektronentransport in der Mischschicht aus DCV3T und C_{60} ist im Vergleich zu der intrinsischen C_{60}-Schicht weniger gut, was zu einer verstärkten Rekombination photogenerierter Ladungsträger und damit zu einer Reduktion von V_{OC} und FF führt. Des Weiteren ist das eingebaute elektrische Feld in Solarzelle I durch die Beimischung von DCV3T und die damit verbundene Erhöhung der intrinsischen Schichtdicke gegenüber der Referenzzelle II verringert, was ebenfalls die Reduktion von FF erklärt. Durch die Verringerung von FF und V_{OC} ist die Effizienz η von I mit 1,57 % um 0,1 % geringer als die Referenzzelle II. Die charakteristischen Kenngrößen der Solarzellen sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

SZ	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
I: mit DCV3T	6,58	0,56	54,1	1,57
II: Referenz	5,55	0,62	61,6	1,67

Tab. 6.3: Charakteristische Kenngrößen der Solarzellen aus Abbildung 6.26. Beide Solarzellen bestehen aus einer C_{60}:4P-TPD Donator-Akzeptor-Mischschicht. In Solarzelle I grenzt eine Mischschicht aus DCV3T und C_{60} an den Donator-Akzeptor-Übergang. Die Kenngrößen wurden bei einer Beleuchtungsintensität von 127 mW/cm^2 des Sonnensimulators aufgenommen.

In Abbildung 6.27 sind die externen Quanteneffizienzen EQE der Solarzelle I und II und die Differenz der externen Quanteneffizienzen dargestellt. Im oberen Graph ist die EQE der Solarzelle I als durchgezogene Linie dargestellt. Die gestrichelte Linie zeigt die EQE der Referenzzelle II und die gepunktete Linie ist das EQE-Spektrum der Referenzzelle II, multipliziert mit 0,67.

Die Spektren der beiden Solarzellen zeigen ein Maximum bzw. lokales Maximum bei 375 nm, welches der Absorption von C_{60} (λ_{max}= 345 nm) und 4P-TPD (λ_{max}= 365 nm) zuzuschreiben ist. Für die Verschiebung der Maxima zu höheren Wellenlängen im Vergleich zur Absorption der intrinsischen Materialien ist die Absorption von Glas und ITO verantwortlich. Die externe Quanteneffizienz bei 375 nm beträgt für Solarzelle I rund 35 % und ist um etwa 15 % geringer als die EQE der Referenzzelle II. In der Referenzzelle II trägt die intrinsische C_{60}-Schicht auf Grund der hohen Exzitonendiffusionslänge von C_{60} erheblich zum Photostrom der Solarzelle bei. Durch Beimischung von DCV3T zu C_{60} wird der Extinktionskoeffizient der Mischung gegenüber der intrinsischen Schicht bei einer Wellenlänge von 375 nm erheblich verringert (Vergleich 6.22). Somit verringert sich auch die externe Quanteneffizienz der Solarzelle I bei dieser Wellenlänge im

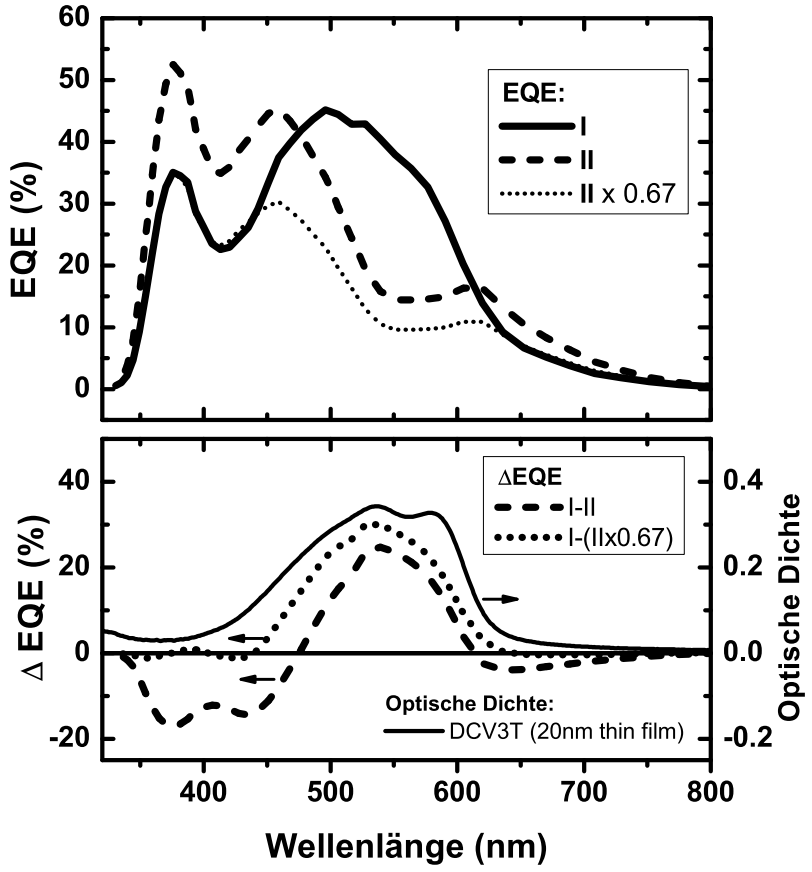


Abb. 6.27: Oberer Graph: EQE-Spektren der Bulk-Heteroübergänge aus C_{60} und 4P-TPD mit angrenzender C_{60}:DCV3T Mischschicht (I) und ohne diese Mischschicht (II). Unterer Graph: Differenz der EQE-Spektren der Solarzellen I und II und die optische Dichte von DCV3T. Durch Beimischung von DCV3T in C_{60} wird die Solarzelle zusätzlich in dem Spektralbereich um 550 nm sensibilisiert.

Vergleich zu II.

Die externe Quanteneffizienz der Referenzzelle II zeigt zwei weitere lokale Maxima bei 460 nm und 612 nm, die auf die Absorption von C_{60} zurückzuführen sind. Das Spektrum der Solarzelle I besitzt ein weiteres Maximum bei einer Wellenlänge von etwa 500 nm. Die Differenz der EQE-Spektren der Solarzellen I und II sind in dem unteren Graph der Abbildung 6.27 aufgetragen. Das Differenzspektrum zeigt Minima mit negativen Werten 375 nm und 435 nm und einen deutlichen Zuwachs der externen Quanteneffizienz bei 540 nm.

Der Verlust in der externen Quanteneffizienz bei kürzeren Wellenlängen kompensiert nahezu den Gewinn der externen Quanteneffizienz um 540 nm. Der Photonenfluss des Sonnenspektrums ist aber in dem Wellenlängenbereich um 540 nm erheblich höher, was zu der Vergrößerung des Photostroms der Solarzelle I mit DCV3T-Anteil im Vergleich zu der Referenzzelle II führt und damit die Erhöhung von J_{SC} der Solarzelle mit DCV3T Beimischung gegenüber der Referenzzelle erklärt.

Durch Multiplikation des Spektrums II mit einem Faktor von 0,67 (oberer Graph, gepunktete Linie) passen die Spektren der Solarzelle I und II im Wellenlängenbereich kleiner als 440 nm und größer 640 nm gut überein. Die Differenz des EQE-Spektrums der Solarzelle I und dem Produkt von 0,67 mal dem Spektrum der Solarzelle II ist in dem unteren Graph ebenfalls gepunktet dargestellt und passt sehr gut mit der optischen Dichte einer intrinsischen 20 nm dicken DCV3T-Schicht überein. Dies zeigt, dass das Konzept der Mischschicht aus DCV3T und C_{60} in Kombination mit Bulk-Heteroübergängen zu einer Steigerung des Photostroms führen kann und eine spektrale Sensibilisierung der Solarzelle im Wellenlängenbereich um 550 nm bewirkt. Der Einsatz einer solchen Mischschicht aus C_{60} und DCV3T eignet sich besonders für Strukturen, die mehr als einen Heteroübergang beinhalten, um die einzelnen Heteroübergänge spektral abzustimmen und die Ströme anzugleichen.

6.3.6 Tandem-Solarzellen mit Heteroübergängen aus C_{60}/4P-TPD und DCV3T/ ZnPc

In diesem Abschnitt wird die Kombination eines Heteroübergangs, bestehend aus dem Donator Material 4P-TPD und dem Akzeptor C_{60} (Kapitel 5), und eines Heteroübergangs bestehend aus dem Donator ZnPc und dem Akzeptor DCV3T, welcher in diesem Kapitel diskutiert wurde, zu einer Tandem-Solarzellenstruktur diskutiert.

Die Kombination dieser beiden Materialkombinationen wurde gewählt, da sie sich spektral ergänzen und so Photonen im gesamten Wellenlängenbereich zwischen 300 nm und 800 nm absorbiert werden. Des Weiteren ist der Versatz der Energieniveaus der beiden Materialkombinationen besonders günstig, so dass eine hohe Leerlauf-Spannung in der Tandem-Struktur erzielt werden kann.

Die größten Kurzschlussströme in DCV3T-Heteroübergängen von etwa 5 mA/cm^2 erhält man in der Kombination von DCV3T mit ZnPc als Donator-Material. Der Kurzschlussstrom des Heteroübergangs aus C_{60} und 4P-TPD kann durch geeignete Wahl der Mischschichtdicke angepasst werden.

Die höchsten Leerlauf-Spannungen mit der Materialkombination von C_{60} und 4P-TPD erhält man mit einer Kombination aus planaren und Bulk-Heteroübergängen (Abschnitt 5.2.1). Demzufolge wurde ein planarer Heteroübergang aus ZnPc und DCV3T mit einem Planar-Bulk-Heteroübergang mit 4P-TPD als Donator- und C_{60} als Akzeptor-Material kombiniert.

In Abbildung 6.28 ist die Schichtfolge und mit den entsprechenden Energieniveaus der Tandem-Solarzelle dargestellt. Die exakte Schichtfolge ist: ITO/ NDP2 (1 nm)/ p-MeO-TPD (50 nm; 1,5 Gewichts%)/ ZnPc (10 nm)/ DCV3T (10 nm)/ C_{60} (10 nm)/ n-C_{60} (10 nm; 2,5 Gewichts%)/ p-MeO-TPD (5 nm; 20 Gewichts%)/ p-MeO-TPD (d; 1,5 Gewichts%)/ p-NPB (10 nm; 20 Gewichts%)/ 4P-TPD (5 nm) / C_{60}:4P-TPD (40 nm; Volumenverhältnis 3:1)/ C_{60} (30 nm)/ Bphen (6 nm)/ Al (100 nm). Als p-Dotand wurde NDP2 verwendet, als n-Dotand NDN1.

Die Solarzelle gliedert sich in vier Segmente:

(i) Heteroübergang aus ZnPc und DCV3T: Eine dünne Schicht des reinen Dotanden NDP2 stellt hier die ohmsche Kontaktierung der organischen Schichten zum ITO sicher. Die dotierte MeO-

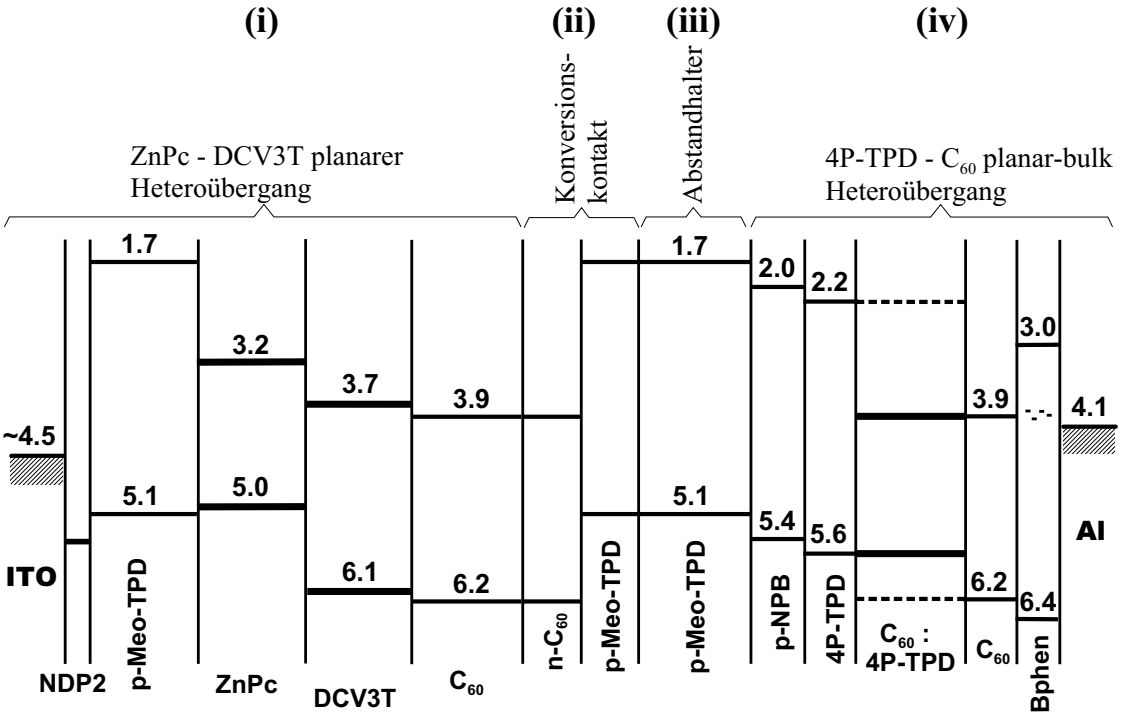


Abb. 6.28: Schichtaufbau und Energiediagramm einer Tandem-Solarzelle mit: (i) einem planaren Heteroübergang aus ZnPc und DCV3T und (iv) einem Planar-Bulk-Heteroübergang aus 4P-TPD und C_{60}, in dem eine intrinsische Donator-Schicht und eine intrinsische Akzeptor-Schicht an eine Donator-Akzeptor-Mischschicht angrenzt. Die beiden Einzelzellen werden durch (ii) einen Konversionskontakt und (iii) einer p-dotierten Schicht, die als Abstandhalter fungiert, kontaktiert. Durch den Abstandhalter kann der planare Heteroübergang i optimal bezüglich der Verteilung des elektrischen Feldes platziert werden.

TPD-Schicht dient als Löcherleiter und gleicht Rauigkeiten des ITO-Substrates aus. Die ZnPc Schicht ist der Donator des Heteroübergangs; die Schichtdicke von 10 nm entspricht in etwa der Exzitonendiffusionslänge von ZnPc [29]. DCV3T ist der Akzeptor des Heteroübergangs. Die folgende C_{60}-Schicht dient als Elektronentransportmaterial.

(ii) Konversionskontakt [114]: Die hochdotierten organischen Schichten sorgen für eine schnelle Rekombination der Ladungsträger bei einem geringen Verlust an freier Energie.

(iii) Abstandhalter: Die p-dotierte MeO-TPD-Schicht ist variabel in der Schichtdicke d, wodurch der Abstand des ZnPc-DCV3T Heteroübergangs zu dem reflektierenden Aluminium-Kontakt so gewählt werden kann, dass sich die absorbierenden Schichten in einem Maximum der Lichtintensität befinden [40].

(iv) 4P-TPD:C_{60} Planar-Bulk-Heteroübergang: die dotierte NPB-Schicht sorgt mit dem relativ niedrigen HOMO-Niveau für eine gute Kontaktierung des Donator-Materials 4P-TPD und eine hohe eingebaute Spannung V_{bi}. Die reine 4P-TPD-Schicht ermöglicht eine hohe Leerlauf-Spannung des Heteroübergangs. Die Dicke der C_{60}:4P-TPD Mischschicht wurde mit Hilfe von optischer Simulation angepasst. Die Summe aller Photonen, die von der Mischschicht und der reinen C_{60}-Schicht innerhalb der Solarzelle unter AM1,5 (100 mW/cm^2) absorbiert werden, entsprechen einem Strom von etwa 5 mA/cm^2 und damit dem maximal zu erwartenden Strom des DCV3T-ZnPc Heteroübergangs. Die dünne Bphen-Schicht stellt einen ohmschen Kontakt mit der Metallelektrode sicher.

In Abbildung 6.29 ist die optische Simulation der Tandem-Solarzellenstruktur dargestellt, wobei die Dicke der als Abstandhalter fungierenden p-MeO-TPD-Schicht zwischen 0 nm und 150 nm variiert wurde. Beleuchtungsspektrum in der optischen Simulation ist das AM 1,5-Spektrum mit einer Intensität von 100 mW/cm^2. Der linke Graph zeigt die Exzitonengeneration im ZnPc-DCV3T Heteroübergang, der rechte Graph die Exzitonengeneration im C_{60}:4P-TPD Heteroübergang. Die Exzitonengeneration des C_{60}:4P-TPD Heteroübergangs bleibt von der Variation der p-MeO-TPD-Schichtdicke nahezu unbeeinflusst. Die Exzitonengeneration in DCV3T und ZnPc variiert stark mit der Schichtdicke des Abstandhalters. Bei 0 nm ist die Exzitonengeneration minimal, bei 70 nm und 110 nm werden Generationsraten bis zu $2 \cdot 10^{22}$ cm^{-3}s^{-1} erreicht.

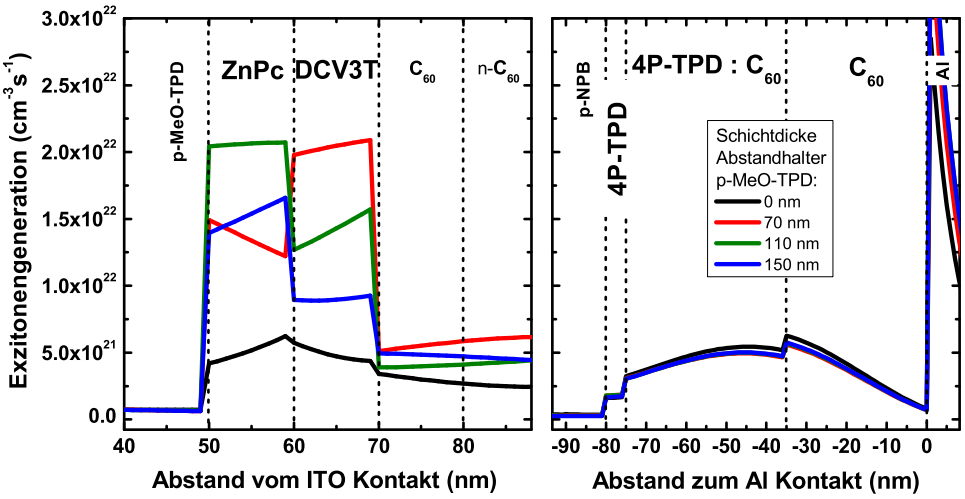


Abb. 6.29: Simulation der Exzitonengeneration in dem Donator-Akzeptor-Heteroübergang aus ZnPc und DCV3T (linker Graph) und in dem Planar-Bulk-Heteroübergang aus 4P-TPD und C_{60} (rechter Graph) innerhalb der Tandem-Struktur (Aufbau siehe Abbildung 6.28). Beleuchtungsspektrum war AM 1,5, 100 mW/cm^2. Durch die Variation der Schichtdicke des Abstandhalters (p-MeO-TPD) ändert sich insbesondere die Exzitonengeneration in der ZnPc und DCV3T-Schicht. Der Strom der beiden Heteroübergänge kann so aneinander angepasst werden.

Es wurden drei Tandem-Solarzellen mit der oben genannten Struktur und den Schichtdicken des Abstandhalters von 0 nm, 90 nm und 110 nm präpariert. Die *IV*-Kennlinien sind in Abbildung 6.30 dargestellt. Zusätzlich zu den drei Tandem-Strukturen ist die *IV*-Kennlinie eines einfachen Heteroübergangs aus DCV3T und ZnPc dargestellt, der parallel als Referenz hergestellt wurde. Die Hellkennlinien wurden unter dem Sonnensimulator bei einer Intensität von 112 mW/cm^2 gemessen.

Die Tandem-Solarzellen zeigen alle eine hohe Leerlauf-Spannung zwischen 1,55 V und 1,57 V. Die maximalen gemessenen Werte von V_{OC} der Einzelzellen sind 0,71 V für den DCV3T-ZnPc Heteroübergang und 0,95 V für den Planar-Bulk-Heteroübergang, bestehend aus C_{60} und 4P-TPD (Abschnitt 5.2.1). Die Tandem-Solarzellen erreichen eine Leerlauf-Spannung, die nahezu mit der Summe der maximalen Leerlauf-Spannungen der Einzelzellen übereinstimmt.

Der Füllfaktor liegt zwischen 36 % und 39 %. Auch der Füllfaktor der Referenzsolarzelle ist mit

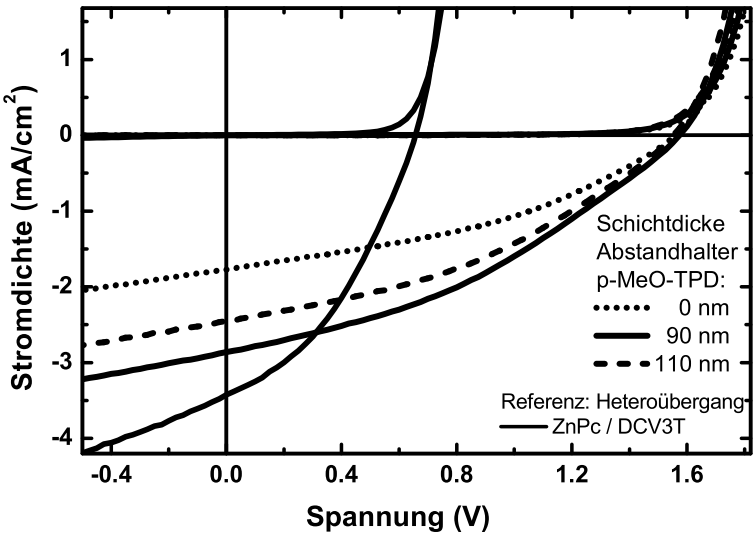


Abb. 6.30: *IV*-Kennlinien der Tandem-Solarzellen (Schichtaufbau siehe Abbildung 6.28) mit Variation des Abstandhalters (p-MeO-TPD). Die dünne Linie zeigt die *IV*-Kennlinie eines einfachen ZnPc/DCV3T Heteroübergangs, der in Material und Schichtdicke identisch ist mit dem ZnPc/DCV3T Heteroübergang der Tandem Zelle. Der Schichtaufbau dieser Solarzelle lautet: ITO/ NDP2 (1 nm)/ p-MeO-TPD (50 nm; 1,5 Gewichts%)/ ZnPc (10 nm)/ DCV3T (10 nm)/ C_{60} (10 nm)// n-C_{60} (10 nm; 2,5 Gewichts%)/Al (100 nm). Die Hellkennlinien wurden unter einer Beleuchtung von 112 mW/cm^2 gemessen.

38 % gering. Eine mögliche Erklärung ist eine mangelnde Materialqualität des in diesem Experiment verwendeten DCV3T: Das verwendete DCV3T wurde auf Grund der geringen vorhandenen Menge nicht sublimationsgereinigt.

Der Kurzschlussstrom J_{SC} der Solarzelle ohne Abstandhalter beträgt 1,77 mA/cm^2, mit 90 nm p-MeO-TPD-Schicht beträgt der Strom 2,86 mA/cm^2 und reduziert sich erneut bei einer p-MeO-TPD-Schichtdicke von 110 nm auf 2,45 mA/cm^2. Die Werte sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Die experimentell ermittelten Werte von J_{SC} sollen nun mit der optischen Simulation aus Abbildung 6.29 verglichen werden. Da die Exzitonengeneration im C_{60}:4P-TPD Heteroübergang von der Variation des Abstandhalters unbeeinflusst ist, wird nur die Exzitonengeneration in DCV3T und ZnPc im linken Graphen der Abbildung betrachtet.

Um den Strom aus dem Graphen abzuschätzen, wurde über alle Exzitonen integriert, die in einem

$d_{Abstandhalter}\,(nm)$	$J_{sc}\,(mA/cm^2)$	$V_{oc}\,(V)$	FF (%)	η (%)
0	1,77	1,56	38,8	0,96
90	2,86	1,57	36,3	1,46
110	2,45	1,55	38,1	1,29

Tab. 6.4: Charakteristische Kenngrößen der Tandem-Solarzellen aus Abbildung 6.30. Die Struktur der Solarzellen ist in Abbildung 6.28 dargestellt. Die Kenngrößen wurden bei einer Beleuchtungsintensität von 112 mW/cm^2 des Sonnensimulators aufgenommen.

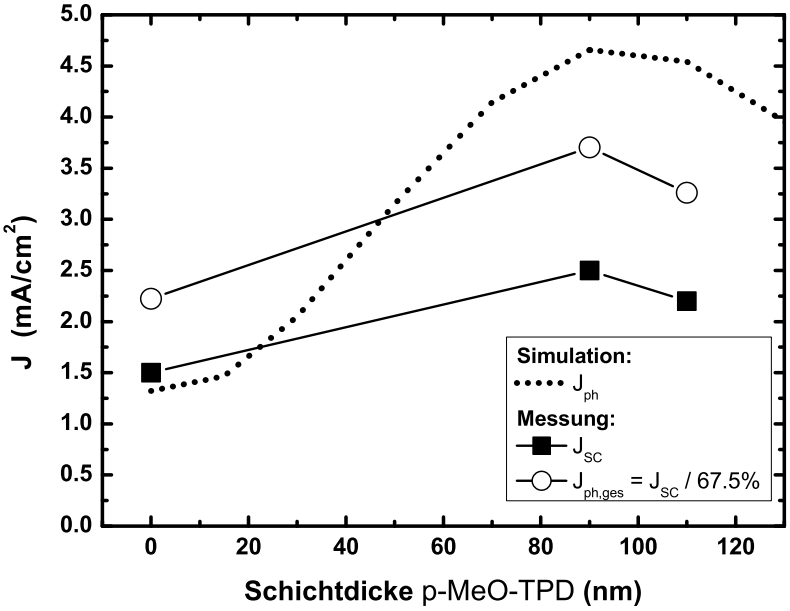


Abb. 6.31: Abhängigkeit des Kurzschlussstroms der Tandem-Solarzelle (Abbildung 6.28) von der Schichtdicke des Abstandhalters (p-MeO-TPD) bei einer Beleuchtung von 100 mW/cm^2. Die Symbole stammen aus der Messung der *IV*-Kennlinien, J_{SC} wurde auf 100 mW/cm^2 normiert. Die gepunktete Linie ist die Berechnung des Photostroms J_{ph} aus der optischen Simulation (Abbildung 6.29) unter der Annahme, dass alle Exzitonen aus der ZnPc-Schicht und alle Exzitonen der DCV3T-Schicht, die in einem geringeren Abstand als 6 nm zum exzitonentrennenden Übergang generiert wurden, zum Photostrom beitragen.

Abstand von dem Heteroübergang geringer als der Exzitonendiffusionslänge generiert wurden:

$$IQE = \begin{cases} 1 & \text{für } \Delta|x| \leq L_i \\ 0 & \text{für } \Delta|x| < L_i \end{cases} \tag{6.11}$$

Die interne Quanteneffizienz (IQE) ist damit 1 für Exzitonen, die in einem Abstand $\Delta|x|$ zu der Grenzfläche kleiner der jeweiligen Exzitonendiffusionslänge L_i generiert wurden, und 0, wenn sie außerhalb der Exzitonendiffusionslänge generiert wurden. Die in dieser Arbeit ermittelte Exzitonendiffusionslänge von DCV3T beträgt 6 nm, die Diffusionslänge von ZnPc bzw. CuPc beträgt etwa 10 nm [29].

In Abbildung 6.31 sind die berechneten Werte und die Ergebnisse der Messung von J_{SC} gegen die Schichtdicke des Abstandhalters (p-MeO-TPD) aufgetragen. Die Kurve der Simulation (gepunktet) besitzt ein Maximum bei 90 nm, dies ist die optimale Schichtdicke des Abstandhalters.

Die Kurzschlussströme aus Abbildung 6.30 wurden auf 100 mW/cm^2 normiert und sind als Quadrate in den Graphen eingetragen. Die Entwicklung von J_{SC} stimmt qualitativ mit den simulierten Werten überein. Die Messungen zeigen ebenfalls ein Maximum bei einer Schichtdicke von 90 nm. Die Variation des experimentell bestimmten Kurzschlussstromes mit der Schichtdicke zeigt, dass der ZnPc-DCV3T Heteroübergang den Strom der Tandem-Solarzelle limitiert. Quantitativ liegen die gemessenen Werte von J_{SC} bei einer Schichtdicke von 90 und 110 nm aber deutlich unter den Werten des Photostroms der Simulation.

Aus Abbildung 6.30 wird deutlich, dass der Photostrom ($J_{ph} = J_{hell} - J_{dunkel}$) durch das Anlegen einer negativen Spannung gesteigert werden kann. Unter Kurzschlussbedingungen können somit nicht alle photogenerierten Ladungsträger an den Kontakten detektiert werden. In Abschnitt 6.3.2 wurde das Verhältnis von Kurzschlussstrom zum Strom aller photogenerierten Ladungsträger in einem Heteroübergang aus DCV3T und ZnPc zu 67,5 % bestimmt.

Nimmt man hier dasselbe Verhältnis von Kurzschlussstrom zum Strom aller photogenerierten Ladungsträger für alle drei Tandem-Solarzellen an, berechnet sich der Gesamt-Photostrom $J_{ph,ges}$ aus: $J_{SC}/67,5\,\%$. Die Werte von $J_{ph,ges}$ sind ebenfalls in Abbildung 6.31 dargestellt.

Der experimentell bestimmte Strom aller photogenerierten Ladungsträger $J_{ph,ges}$ liegt bei einer

p-MeO-TPD-Schichtdicke von 0 nm deutlich über den Werten der Simulation, während bei einer p-MeO-TPD-Schichtdicke von 90 und 110 nm die experimentell bestimmten Werte geringer als die der Simulation ausfallen.

Die Berechnung der Exzitonengeneration erfolgt in einer eindimensionalen Modellierung der experimentellen Situation. Dadurch wird in der Simulation kein diffuses Licht in Betracht gezogen. Auf Grund von Schichtrauigkeiten existiert in den Solarzellen aber ein diffuser Anteil. Dies führt zu einer Überbewertung der Minima und Maxima der elektromagnetischen Feldstärke in der Simulation, die sich in Abhängigkeit vom Abstand zum reflektierenden Metallkontakt aus der Überlagerung des einfallenden und reflektierten Lichts ergeben. Im Experiment ist das Verhältnis aus maximaler und minimaler Intensität des elektromagnetischen Feldes im Vergleich zur Simulation weniger stark ausgeprägt. Somit ist der Photostrom im Vergleich zu der Simulation geringer, wenn der photoaktive Heteroübergang in einem Maximum der Lichtintensität platziert wurde und übersteigt den Strom der Simulation, wenn sich der photoaktive Heteroübergang in einem Minimum der Lichtintensität befindet.

6.4 DCV4T

Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass DCV3T in Kombination mit ZnPc, MeO-TPD und 4P-TPD einen exzitonentrennenden Heteroübergang bildet, wobei DCV3T als Akzeptor-Material fungiert. In Mischschichten aus DCV3T und C_{60} kommt es nicht zur Trennung von Exzitonen, sondern die Anregungsenergie wird von DCV3T auf C_{60} übertragen und kann nach Interkombination (ISC) als Triplett-Anregung zurück auf DCV3T transferiert werden. In Abschnitt 6.2 wurde gezeigt, dass sich das Ionisationspotential von Oligothiophenen mit Dicyanovinyl-Endgruppen mit Erhöhung der Thiophen-Kettenlänge erhöht, wobei die Elektronenaffinität nahezu konstant bleibt. In der Arbeitsgruppe konnte gezeigt werden, dass die Erhöhung der Kettenlänge auf fünf Thiophen-Ringe (DCV5T) und die damit verbundene Änderung der Energieniveaus zu einer effektiven Exzitonentrennung in Kombination mit C_{60} führt [59], so dass DCV5T als Donator-Material zu bezeichnen ist. In der Architektur eines planaren Heteroübergangs konnte eine Effizienz von 3,4 % erreicht werden. Im nun folgenden Abschnitt wird das Material DCV4T (Abbildung 6.4) näher untersucht. Mit einem Ionisationspotential von 5,8 eV und einer Elektronenaffinität von etwa 3,6 eV liegt es energetisch zwischen dem Akzeptor-Material DCV3T und dem Donator-Material DCV5T.

DCV4T wird zunächst mit Hilfe von Absorptions- und Lumineszenzmessungen charakterisiert. Anschließend folgt die Untersuchung von DCV4T als photoaktives Material in organischen Solarzellen.

6.4.1 Optische Eigenschaften von DCV4T

In Abbildung 6.32 ist die optische Dichte von DCV4T, gelöst in Dichlormethan, und die optische Dichte einer 15 nm dünnen Schicht von DCV4T dargestellt. Ähnlich wie DCV3T besitzt DCV4T in Lösung ein strukturloses Maximum bei 512 nm. Die optische Dichte der dünnen Schicht ist rotverschoben und zeigt eine vibronische Struktur mit einem Hauptmaximum bei 560 nm und einem Nebenmaximum bei 596 nm. Die Lumineszenz von DCV4T in Lösung besitzt ein Maximum bei 628 nm, die der dünnen Schicht ist leicht verbreitert mit einem Maximum bei 678 nm.

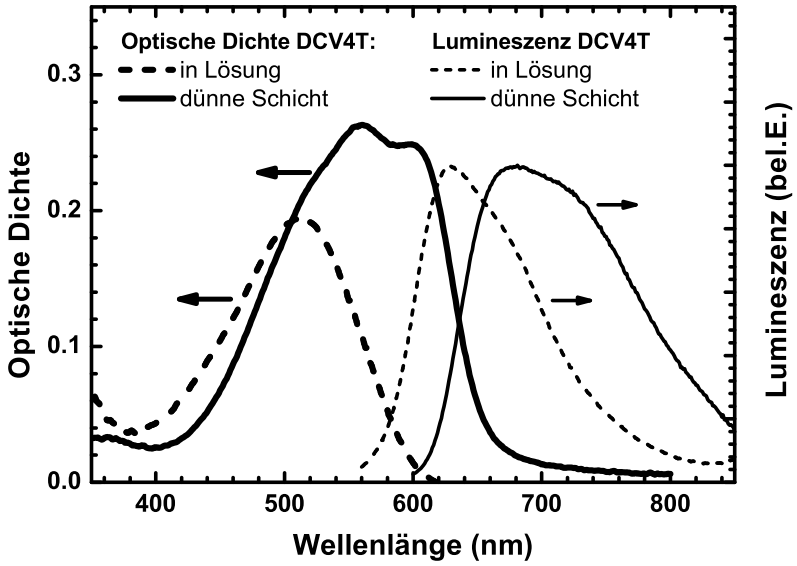


Abb. 6.32: Optische Dichte von DCV4T in Lösung und einer 15 nm dünnen Schicht, sowie die Lumineszenz.

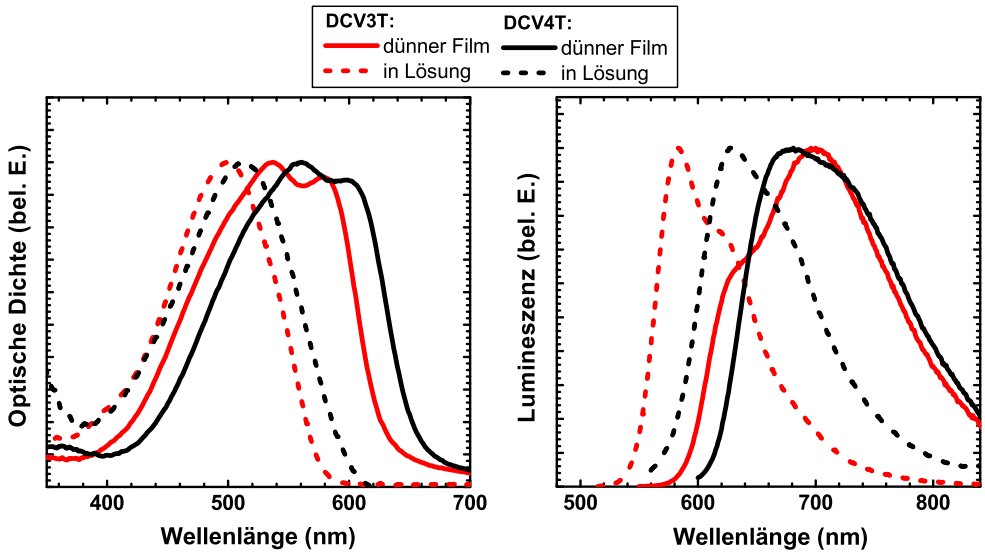


Abb. 6.33: Vergleich der optischen Dichte (linker Graph) und der Lumineszenz (rechter Graph) von DCV3T und DCV4T jeweils in Lösung und als dünne Schicht. Zum besseren Vergleich sind die Maxima der Spektren aufeinander normiert.

Abbildung 6.33 zeigt den Vergleich der optischen Dichte von DCV3T und DCV4T in Lösung und als dünne Schicht (linker Graph) sowie den Vergleich der Lumineszenzen (rechter Graph). Die Hauptmaxima der individuellen Spektren sind auf gleiche Höhe normiert. Das Maximum der optischen Dichte der Materialien in Lösung verschiebt sich bei Verlängerung der Thiophen-Kette um 12 nm zu höheren Wellenlängen. Das Maximum der optischen Dichte der dünnen Schicht wird um 23 nm in Richtung längerer Wellenlängen verschoben. Die optische Energielücke ist durch die Verlängerung der Thiophen-Kette von 3 auf 4 Einheiten in den dünnen Schichten um etwa 0,1 eV verringert worden. Das Maximum der Lumineszenz ist im Vergleich von DCV4T mit DCV3T in Lösung um 45 nm verschoben. Der Anstieg der Lumineszenz schiebt um 20 nm zu längeren Wellenlängen.

6.4.2 Solarzellen mit DCV4T

Durch die Verlängerung der Thiophen-Kette von 3 auf 4 Einheiten werden die Energieniveaus des Materials um 0,3 eV (IP) bzw. um etwa 0,1 eV (A) zu höheren Energien verschoben. Durch das Implementieren von DCV4T in Solarzellen soll nun untersucht werden, wie sich diese energetische Änderung auf die Dynamik von Exzitonen und Ladungsträgern auswirkt.

Die erste Solarzelle mit DCV4T, die hier präsentiert wird, ist im Wesentlichen baugleich zu dem Heteroübergang mit DCV3T, der in Abschnitt 6.3.2 vorgestellt wurde. Das Thiophen-Material ist von einer Schicht C_{60} und einer Schicht ZnPc umschlossen. Diese Schichten sind jeweils ohmsch mit dem Metall-Kontakt und ITO verbunden. Für die Kombination von DCV3T und ZnPc konnte gezeigt werden, dass DCV3T mit ZnPc einen exzitonentrennenden Donator-Akzeptor-Heteroübergang bildet, während die Kombination von DCV3T und C_{60} nicht zur Generation von freien Ladungsträgern führt.

In Abbildung 6.34 sind der Schichtaufbau der Solarzelle mit DCV4T sowie die jeweiligen Energieniveaus der Materialien schematisch dargestellt. Der exakte Schichtaufbau ist: ITO/ Au (1 nm)/ p-TNATA (30 nm)/ ZnPc (10 nm)/ DCV4T (10 nm)/ C_{60} (36 nm)/ Bphen (8 nm)/ Al (100 nm). Die intrinsische ZnPc-Schicht ist über die dotierte Löchertransportschicht und eine dünne Goldschicht ohmsch mit dem ITO Kontakt verbunden. Über die dünne Bphen-Schicht wird ein ohmscher Kon-

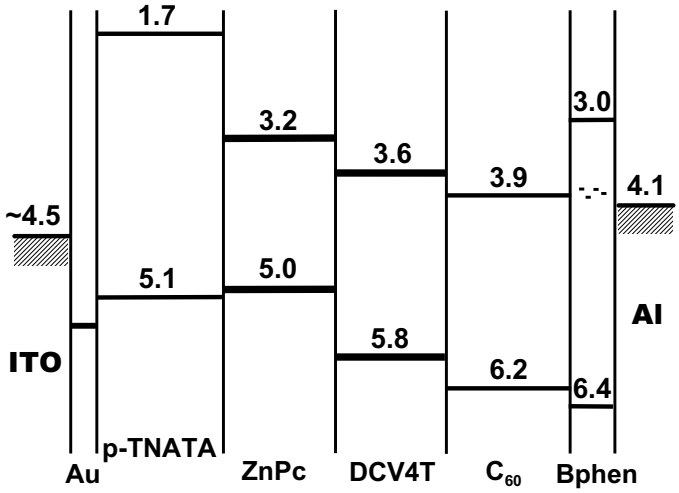


Abb. 6.34: Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten und Aufbau einer p-i-i Solarzelle mit der Folge photoaktiver Schichten: ZnPc/DCV4T/C60. Energieniveaus Bphen: [115]. Die Elektronenaffinität von DCV4T wurde aus dem Ionisationspotential von DCV4T und der optischen Energielücke der dünnen Schicht plus 0,3 eV für die Exzitonenbindungsenergie abgeschätzt.

takt von Aluminium zu C_{60} hergestellt [59]. Die ZnPc-Schicht und die C_{60}-Schicht schließen die DCV4T-Schicht ein.

Die *IV*-Kennlinien dieser Solarzelle sind in Abbildung 6.35 dargestellt (durchgezogene Linie). Die Hellkennlinie wurde bei einer Intensität von 127 mW/cm^2 des Sonnensimulators aufgenommen. Als Vergleich sind ebenfalls die Hell- und Dunkelkennlinie der Solarzelle mit DCV3T und analogem Schichtaufbau (gestrichelte Linie) dargestellt. Die in den Graphen eingefügte Skizze zeigt schematisch die Position der Energieniveaus (IP und A) von ZnPc, DCV3T (gepunktet), DCV4T und C_{60}.

Die Hellkennlinie der DCV4T-Solarzelle ist stark S-förmig und besitzt ein J_{SC} von 2,7 mA/cm^2, ein V_{OC} von 0,63 V und einen geringen Füllfaktor von 18 %. Der Photostrom kann durch Anlegen einer negativen Spannung stark erhöht werden. Im Vergleich zur Solarzelle mit DCV3T haben sich alle Kenngrößen der Solarzelle stark verschlechtert. Das Spektrum der externen Quanteneffizienz gibt Aufschluss über die Mechanismen innerhalb dieser Solarzelle.

In Abbildung 6.36 sind die externen Quanteneffizienzen der DCV4T-Solarzelle sowie die optische Dichte einer 15 nm dünnen Schicht DCV4T und ZnPc (20 nm) dargestellt (oberer Graph). Der untere Graph zeigt im Vergleich dazu die externe Quanteneffizienz der DCV3T-Solarzelle und die

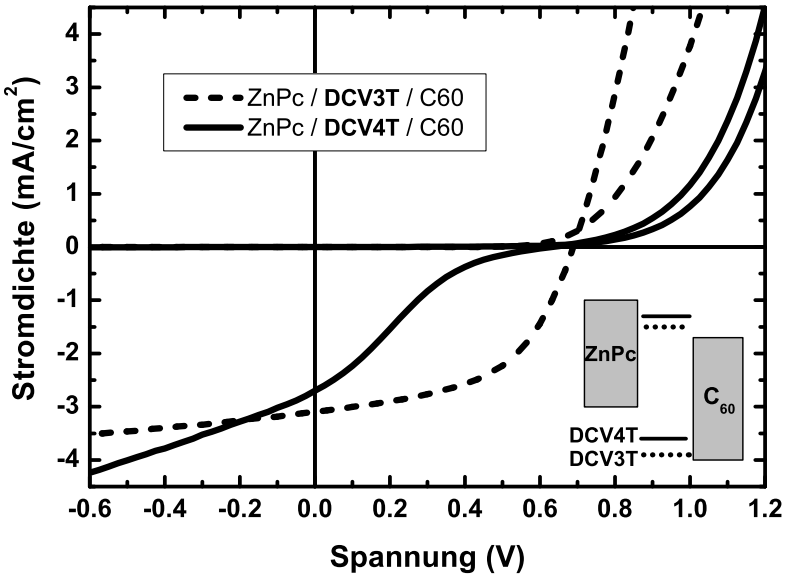


Abb. 6.35: *IV*-Kennlinien einer Solarzelle, die Schichtfolge ZnPc/ DCV4T/ C_{60} beinhaltet (Linie). Die vollständige Schichtfolge ist in Abbildung 6.34 dargestellt. Zum Vergleich sind die *IV*-Kennlinien einer Solarzelle, die die Schichtfolge ZnPc/ DCV3T/ C_{60} beinhaltet (gestrichelte Linie), dargestellt.

optische Dichte einer DCV3T-Schicht.

Die rote Linie des oberen Graphen zeigt die EQE der DCV4T-Solarzelle ohne eine angelegte äußere Spannung. Das Spektrum besitzt ein Maximum bei 570 nm und eine Schulter bei etwa 450 nm. Das Maximum ist der Absorption von DCV4T zuzuschreiben, die Schulter der Absorption von C_{60}. DCV4T und C_{60} bilden demnach einen exzitonentrennenden Donator-Akzeptor-Übergang. Im Gegensatz dazu ist in dem Spektrum des Heteroübergangs aus ZnPc und DCV3T (unterer Graph) kein Signal von C_{60} detektierbar.

Die Verschiebung des Ionisationspotentials von DCV4T gegenüber DCV3T um 0,3 eV und der Elektronenaffinität um etwa 0,1 eV ist ausreichend, um statt eines Übertrags der exzitonischen Anregung von DCV3T auf C_{60} eine Trennung von Exzitonen auf DCV4T in freie Ladungsträger am Übergang zu C_{60} zu erlangen.

Die blaue Linie im oberen Graphen der Abbildung 6.36 zeigt die externe Quanteneffizienz der

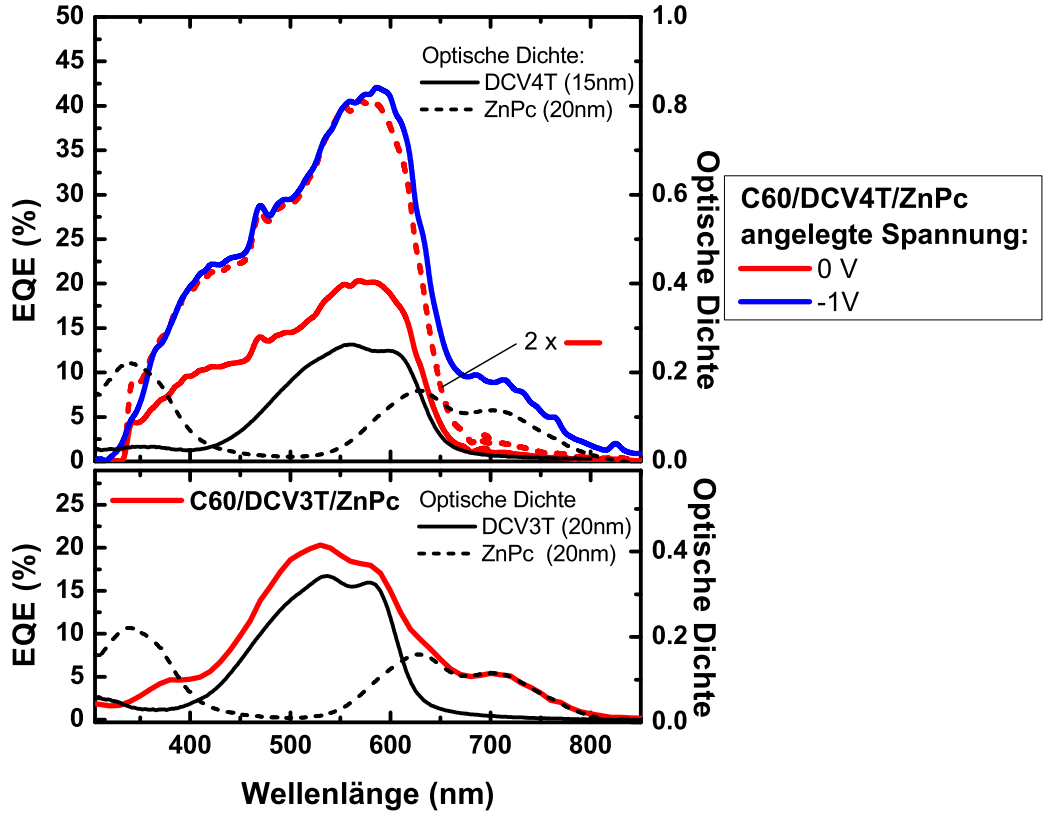


Abb. 6.36: Vergleich der externen Quanteneffizienz einer Solarzelle, die die Schichtfolge ZnPc/ DCV4T/ C_{60} beinhaltet (Schichtfolge in Abbildung 6.34)(oberer Graph) und einer Solarzelle, die die Schichtfolge ZnPc/ DCV3T/ C_{60} beinhaltet (unterer Graph). Die externe Quanteneffizienz der ZnPc/ DCV4T/ C_{60}-Solarzelle wurde zusätzlich bei einer angelegten Spannung von -1 V aufgenommen (blaue Linie). Die gestrichelte rote Linie zeigt die EQE der ZnPc/ DCV4T/ C_{60}-Solarzelle multipliziert mit dem Faktor 2. Der obere Graph zeigt zusätzlich die optische Dichte von DCV4T und ZnPc, der untere Graph die optische Dichte von DCV3T und ZnPc (jeweils als dünne Schicht).

DCV4T-Solarzelle bei einer angelegten Spannung von -1 V. Das Spektrum bei -1 V zeigt neben dem Maximum bei 570 nm und der Schulter bei 450 nm eine weitere Schulter bei etwa 700 nm.

Multipliziert man das bei einer angelegten Spannung von 0 V aufgenommene Spektrum mit dem Faktor 2, stimmt die Form des Spektrums im Bereich von 300 nm bis 600 nm sehr gut mit der EQE aufgenommen bei einer Spannung von -1 V überein.

Die Schulter bei 700 nm ist der Absorption von ZnPc zuzuschreiben. Exzitonen in ZnPc können demnach durch ein zusätzliches elektrisches Feld in ein Elektron auf dem LUMO von DCV4T und ein Loch auf dem HOMO von ZnPc getrennt und zu den Kontakten transportiert werden. Obwohl der Versatz der Ionisationspotentiale von ZnPc und DCV4T 0,8 eV und der Versatz der Elektronenaffinitäten etwa 0,4 eV beträgt und damit größer als der Versatz von DCV4T zu C_{60} ist, ist die Trennung der Exzitonen am Übergang von ZnPc zu DCV4T weniger effizient. Dies zeigt, dass die Effizienz der Trennung von Exzitonen an einem Heteroübergang nicht allein vom Versatz der Energieniveaus, sondern auch von weiteren Materialeigenschaften wie der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Möglichkeit für Ladungsträger, auf dem entsprechenden Molekül zu delokalisieren, entscheidend beeinflusst wird.

Eine mögliche Erklärung für das relativ geringe Signal von C_{60} im EQE-Spektrum der DCV4T-Solarzelle ist die Relaxation von exzitonischen Anregungen in den Triplett-Zustand des C_{60}. Die Energie dieser Anregung beträgt 1,65 eV [5], was eine Trennung der C_{60}-Triplett-Exzitonen in freie Ladungsträger am Übergang von C_{60} zu DCV4T mit einer effektiven Energielücke E_g von etwa 1,9 eV unwahrscheinlich macht.

In Abbildung 6.37 ist der Versatz der Energieniveaus der Oligothiophenderivate DCV3T und DCV4T zu den Materialien C_{60} und ZnPc zusammengetragen. Die Differenz von LUMO des Akzeptors zu HOMO des Donators (E_g) soll hier in Relation zu der optischen Energielücke $E_{g,opt}$ der jeweiligen Materialien gebracht werden. Die optische Energielücke ist die niedrigste optische Anregung und wurde aus den Absorptionsspektren dünner Schichten der jeweiligen Materialien ermittelt. In der Abbildung ist links oben die energetische Situation von DCV3T und C_{60} dargestellt. Die niedrigste optische Anregung in DCV3T beträgt 1,97 eV und die effektive Energielücke 2,2 eV. Die Trennung des Exzitons in freie Ladungsträger ist energetisch nicht günstig, es

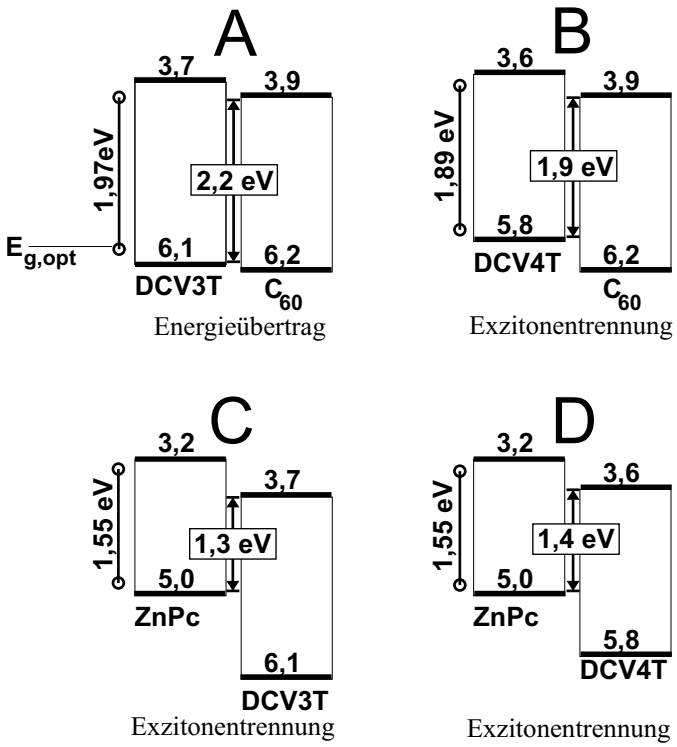


Abb. 6.37: Vergleich der Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten der vier Heteroübergänge dieses Kapitels. A und B zeigen Heteroübergänge mit C_{60}, C und D Heteroübergänge mit ZnPc. In A beträgt E_g von DCV3T zu C_{60} 2,2 eV, wobei die energetisch niedrigste optische Anregung $E_{g,opt}$ in DCV3T 1,97 eV beträgt. Die Exzitonen in DCV3T werden an der Grenzfläche nicht in freie Ladungsträger getrennt. Die Singulett-Anregung wird auf C_{60} übertragen. Im Heteroübergang zwischen DCV4T und C_{60} (B) stimmt $E_{g,opt}$ mit 1,89 eV nahezu mit E_g überein. Experimentell wird hier eine Trennung der Anregung auf DCV4T beobachtet. In den Heteroübergängen von DCV3T und DCV4T mit ZnPc (C und D) wird jeweils eine Trennung der Exzitonen, die in ZnPc generiert werden, beobachtet. Hier ist E_g geringer als $E_{g,opt}$.

kommt zum Energieübertrag der Singulett-Anregung von DCV3T auf C_{60}. Am Heteroübergang von DCV4T und C_{60} werden Exzitonen, die in DCV4T angeregt werden, in freie Ladungsträger getrennt. Die niedrigste optische Anregung in DCV4T beträgt 1,89 eV und stimmt in etwa mit der effektiven Energielücke überein. Nach diesem experimentellen Befund muss die effektive Energielücke E_g nicht geringer als die niedrigste optische Anregung sein, um die exzitonische Anregung in freie Ladungsträger zu trennen. In dieser energetischen Situation ist mit einer verstärkten spannungsabhängigen Trennung von Exzitonen in freie Ladungsträger zu rechnen. Dies kommt im geringen Füllfaktor der Solarzelle mit DCV4T in Abbildung 6.35 zum Ausdruck. Bei der Diskussion ist zu beachten, dass die Position der Energieniveaus mit einer Genauigkeit von etwa 0,1 eV bekannt ist. Des Weiteren sind in Abbildung 6.37 die Energieniveaus der Heteroübergänge von DCV3T und ZnPc sowie DCV4T und ZnPc dargestellt. Die niedrigste optische Anregung in ZnPc beträgt 1,55 eV und wird am Übergang zu DCV3T mit $E_g = 1,3$ eV in freie Ladungsträger getrennt. Die effektive Energielücke von ZnPc und DCV4T ist im Vergleich dazu um etwa 0,1 eV vergrößert. Dies führt dazu, dass die Trennung von Exzitonen nur durch die Unterstützung einer äußeren Spannung nachgewiesen werden kann.

Im Folgenden soll nun der Donator-Akzeptor-Heteroübergang von DCV4T zu C_{60} durch geeignete Wahl des Löchertransporters verbessert werden. In Abschnitt 5.2.3 wurde gezeigt, dass durch geeignete Wahl des dotierten Löchertransportmaterials die eingebaute Spannung V_{bi} und damit der Füllfaktor verbessert werden kann.

In der Schichtfolge aus Abbildung 6.34 wurde die ZnPc-Schicht durch eine hochdotierte NPB-Schicht (10 nm, Dotierung:NDP2 23 mol%) und eine dünne intrinsische NPB-Schicht (5 nm) ersetzt [59]. Der übrige Schichtaufbau blieb unverändert.

Die IV-Kennlinie der DCV4T-Solarzelle mit verbessertem Löchertransporter ist in Abbildung 6.38 dargestellt. Die Hellkennlinie wurde bei 127 mW/cm^2 aufgenommen. Die Kennlinie ist S-förmig und zeigt ein J_{SC} von 4,68 mA/cm^2 und ein FF von 27,7 %. Es wird ein V_{OC} von 1,13 V erreicht, was einer der höchsten Werte für V_{OC} ist, der aus der Literatur über organische Donator-Akzeptor-Heteroübergänge bekannt ist. Ohne eine spektrale Korrektur ergibt sich eine Effizienz von 1,15 %.

Durch die Erhöhung von V_{bi} wird die Rekombination photogenerierter Ladungsträger gegenüber

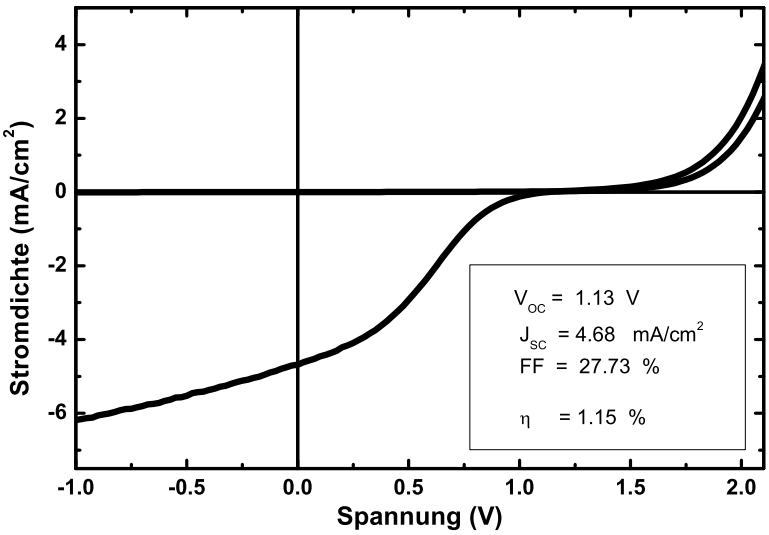


Abb. 6.38: *IV*-Kennlinien eines Donator-Akzeptor-Übergangs aus DCV4T und C_{60}. Die Schichtfolge ist: ITO/ Au (1 nm)/ p-TNATA (25 nm; 5 mol%)/ p-NPB (10 nm; 23 mol%)/ NPB (5 nm)/ DCV4T (10 nm)/ C_{60} (40 nm)/ Bphen (6 nm)/ Al (100 nm). Beleuchtungsintensität 127 mW/cm^2.

der DCV4T-Solarzelle mit ZnPc-Schicht vermindert. Als Folge steigt J_{SC} und des Weiteren die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus und damit V_{OC}. Trotz der Verbesserung der Schichtstruktur existiert zwischen dem Ionisationspotential von NPB (5,4 eV) und DCV4T (5,8 eV) eine Barriere von etwa 0,4 eV. Damit ein Rekombinationsstrom von injizierten Ladungsträgern fließen kann, muss diese Barriere überwunden werden, was erst bei etwa 1,7 V angelegter Spannung der Fall ist. Als Folge dieser Barriere bildet die Kennlinie eine S-Form aus.

Die Verlängerung der Thiophen-Kette der Oligothiophene mit Dicyanovinyl-Endgruppen hat eine Erhöhung der Ionisationsenergie zur Folge. Die Elektronenaffinität wird im Wesentlichen durch die Endgruppen bestimmt und deshalb durch die Verlängerung nur leicht angehoben. Auf Grund der Änderung der Energieniveaus von DCV4T im Vergleich zu DCV3T wirkt das Thiophen-Material nun in der Kombination mit C_{60} als Donator, in Kombination mit ZnPc aber nach wie vor als Akzeptor-Material. In Kombination mit C_{60} scheint hier das Minimum des Energieniveauversatzes zur Trennung von Exzitonen und damit das Maximum der Leerlauf-Spannung von 1,13 V erreicht zu sein.

6.5 Zusammenfassung

Im Folgenden werden die Ergebnisse des Kapitels 6 über neuartige Oligothiophene mit reduzierter Bandlücke in Stichpunkten zusammengefasst:

- Die optische Energielücke von Oligothiophenen kann durch elektronenziehende Dicyanovinyl-Endgruppen um mehr als 1 eV verringert werden.

- Das LUMO wird hierbei im Wesentlichen durch die Dicyanovinyl-Endgruppen bestimmt, das HOMO durch die Thiophen-Kette.

- Durch die Verlängerung der Thiophen-Kette von 3 auf 6 Ringe wird das IP von 6,1 eV auf 5,5 eV der Oligothiophene mit Dicyanovinyl-Endgruppen angehoben.

- DCV3T kann in Heteroübergängen mit ZnPc, MeO-TPD und 4P-TPD als Akzeptor-Material eingesetzt werden. Es werden Leerlaufspannungen erzielt, die im Durchschnitt um 0,2 V gegenüber den entsprechenden Solarzellen mit C_{60} erhöht sind.

- Die Exzitonendiffusionslänge von DCV3T beträgt $6,0 \pm 0,9$, wobei in der Auswertung angenommen wurde, dass der Kontakt zwischen ITO und DCV3T Exzitonen reflektiert.

- In Mischschichten aus DCV3T und C_{60} werden Exzitonen nicht in freie Ladungsträger getrennt. Singulett-Anregungen werden von DCV3T auf C_{60} übertragen. Dort werden sie in Triplett-Exzitonen umgewandelt und schließlich zurück auf DCV3T übertragen. Es wird so die Generation von langlebigen Triplett-Exzitonen in DCV3T gesteigert. Diese können zu einer Grenzfläche diffundieren, wo eine Trennung in freie Ladungsträger stattfindet.

- Die Exzitonendiffusionslänge in Mischschichten aus DCV3T und C_{60} ist gegenüber reinen DCV3T-Schichten erhöht und beträgt etwa 15 nm.

- C_{60}-Schichten können in Solarzellen durch Beimischung von DCV3T spektral sensibilisiert werden, was zu einem Zuwachs des Photostroms führt.

- Die Kombination eines Heteroübergangs aus DCV3T und ZnPc mit einer Solarzelle aus 4P-TPD und C_{60} in einer Tandem-Solarzelle führt zu einer Leerlaufspannung von durchschnittlich 1,56 V. Der Photostrom ist durch den Heteroübergang aus DCV3T und ZnPc begrenzt. Die Abschätzung des Photostromes aus einer optischen Simulation der Tandem-Solarzelle weicht auf Grund der Vereinfachungen des Modells von den experimentell ermittelten Werten ab.

- An der Grenzfläche von DCV4T zu C_{60} werden Exzitonen in freie Ladungsträger getrennt. DCV4T fungiert hier als Donator.

- An der Grenzfläche von DCV4T zu ZnPc können Exzitonen mit der Unterstützung einer äußeren Spannung in freie Ladungsträger getrennt werden. DCV4T fungiert hier als Akzeptor.

- Der niederenergetischste optische Anregungszustand von DCV4T wird am Heteroübergang zu C_{60} in freie Ladungsträger getrennt, obwohl die Energie des getrennten Zustands im Rahmen der Fehlergenauigkeit mit der Energie der Anregung übereinstimmt.

- In Solarzellen mit einem Heteroübergang aus DCV4T und C_{60} werden Leerlaufspannungen von 1,13 V erzielt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die höchsten Effizienzen in organischen Solarzellen aus kleinen Molekülen wurden bisher mit einer Kombination aus einem Phthalocyanin und dem Fulleren C_{60} erzielt. Die maximalen Effizienzen liegen bei etwa 5 %. Um die Effizienzen dieser Bauelemente weiter zu optimieren, müssen die physikalischen Prozesse organischer Solarzellen besser verstanden werden und neue Materialien, die die bereits etablierten ergänzen, für die organische Photovoltaik nutzbar gemacht werden.

In dieser Arbeit werden Strategien zur Optimierung von organischen Solarzellen untersucht. Ein Ziel ist es, das Verständnis von Transportmechanismen und den Ursprung der Leerlaufspannung in organischen Solarzellen aus kleinen Molekülen mit dotierten Transportschichten zu erweitern. Als Modellsystem wurden organische Solarzellen untersucht, deren exzitonentrennender Heteroübergang aus dem Donator-Material 4P-TPD und dem Akzeptor-Material C_{60} bestehen. Der Versatz der Energieniveaus von Donator und Akzeptor ist in dieser Materialkombination im Vergleich zu der Kombination eines Phthalocyanins mit C_{60} energetisch günstiger und führt deshalb zu höheren Leerlaufspannungen.

Des Weiteren wird die gezielte Manipulation von Molekülen mit Hilfe von funktionalisierenden Endgruppen diskutiert. Durch die Verknüpfung von donator- und akzeptorartigen Molekülbausteinen kann die Energielücke von Oligothiophenen im Vergleich zu den unsubstituierten Molekülen gesenkt werden. Die Moleküle können so in ihren optischen und energetischen Eigenschaften maßgeschneidert werden, um das von den Solarzellen genutzte Spektrum zu erweitern, bei gleichzeitiger Maximierung der freien Energie der durch Absorption generierten freien Ladungsträger. In dieser Arbeit wird ein neues Oligothiophenderivat vorgestellt.

7.1 Ergebnisse

In planaren Heteroübergängen stimmt die Leerlaufspannung mit der Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus am exzitonentrennenden Heteroübergang überein. Hier kann die Vergrößerung der effektiven Energielücke E_g zwischen LUMO des Akzeptors und HOMO des Donators direkt in eine Steigerung der Leerlaufspannung umgesetzt werden. Experimentell konnten mit der Kombination von C_{60} und 4P-TPD in planaren Heteroübergängen Leerlaufspannungen von 0,97 V erreicht werden, was einer Steigerung gegenüber der Kombination aus ZnPc und C_{60} von etwa 0,5 V entspricht.

Im Fall einer energetischen Barriere zwischen dem Löchertransportmaterial und dem Donator (4P-TPD) zeigt die Hellkennlinie von planaren Heteroübergängen um V_{OC} eine charakteristische S-Form: Der Photostrom nimmt bei angelegten Spannungen größer V_{bi} stark ab, da die photogenerierten Ladungsträger gegen das elektrische Feld ausschließlich durch Diffusion zu den Kontakten getrieben werden. Bei angelegten Spannungen größer V_{OC} wird die Rekombination von injizierten Ladungsträgern durch die Barriere zwischen Löchertransportmaterial und Donator verhindert. Als Folge fließt innerhalb eines relativ großen Spannungsbereiches um V_{OC} ein sehr geringer Strom.

In Bulk-Heteroübergängen, in denen ein dotierter Löchertransporter, der ein geringeres Ionisationspotential als das Donator-Material besitzt, direkt an die Donator-Akzeptor-Mischschicht grenzt, kommt es unter hinreichender Beleuchtung zur Verminderung der Leerlaufspannung im Vergleich zum planaren Heteroübergang. Die Leerlaufspannung ist geringer als die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus in der Mischschicht und kann die eingebaute Spannung V_{bi} nicht wesentlich übersteigen.

Durch Variation der Beleuchtungsintensität konnten Rückschlüsse auf das spannungsabhängige Rekombinationsverhalten von photogenerierten Ladungsträgern und geminalen Paaren in planaren und Bulk-Heteroübergängen gezogen werden. Unter Kurzschlussbedingungen findet sowohl in planaren als auch in Bulk-Heteroübergängen nahezu keine direkte nicht-geminale (bimolekulare) Rekombination statt. Durch Anlegen einer negativen Spannung kann die bimolekulare Rekombination fast vollständig unterdrückt werden. Bei Annäherung an die Leerlaufspannung nimmt die direkte nicht-geminale Rekombination in planaren und Bulk-Heteroübergängen in derselben

Abhängigkeit zu. Im Leerlauffall dominiert die bimolekulare Rekombination.

Durch den Einsatz eines dotierten Löchertransporters mit einem höheren Ionisationspotential konnte die eingebaute Spannung der Solarzellen um etwa 0,3 V erhöht werden. Damit verbunden erhöhte sich die Leerlaufspannung von Bulk-Heteroübergängen ebenfalls um etwa 0,3 V. In planaren Heteroübergängen wird der Transport photogenerierter Ladungsträger durch die erhöhte eingebaute Spannung auch bei höheren angelegten Spannungen durch das elektrische Feld unterstützt. Dies führt zu einer Erhöhung des Füllfaktors. Im Fall des planaren Heteroübergangs aus C_{60} und 4P-TPD mit DiNPB als p-dotiertem Löchertransportmaterial konnten eine Leerlaufspannung von 0,95 V und ein Füllfaktor von 65,5 % erzielt werden.

Neben den Solarzellen wurde mit dem Materialsystem C_{60} / 4P-TPD ein weiteres Bauelement realisiert: ein optischer Transistor mit symmetrischer *IV*-Kennlinie. Das entwickelte Bauelement besteht aus einer Donator-Akzeptor-Mischschicht und nutzt eine Barriere zwischen Löchertransportmaterial und Donator-Material zur Unterdrückung des Dunkelstroms. Das Verhältnis von Hell- zu Dunkelstrom übersteigt Werte von 10^4. Die Antwortzeit eines Bauelements lag im Bereich von $2 \cdot 10^{-3}$ Sekunden, wurde aber durch den Messaufbau elektrisch begrenzt.

Im zweiten experimentellen Kapitel wurden Oligothiophene mit funktionalisierenden Endgruppen untersucht. Durch elektronenziehende Dicyanovinyl-Endgruppen wird die optische Energielücke von Oligothiophenen um mehr als 1 eV gegenüber den unsubstituierten Molekülen verringert. Dünne Schichten der hier präsentierten Oligothiophenderivate besitzen einen hohen Extinktionskoeffizienten von $2,8 \cdot 10^5$ bei einer Wellenlänge von 540 nm. Damit sind diese Materialien hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften besonders geeignet, um die Materialkombination aus einem Phthalocyanin und C_{60} spektral zu ergänzen. Das Ionisationspotential der Oligothiophene wird durch die Dicyanovinyl-Endgruppen im Vergleich zu den unsubstituierten Molekülen vergrößert. Das Ionisationspotential hängt stark von der Anzahl der Thiophen-Ringe ab, wohingegen die Elektronenaffinität der Oligothiophenderivate im Wesentlichen durch die Dicyanovinyl-Gruppen bestimmt wird und damit nahezu konstant bleibt. In dieser Arbeit wurde insbesondere das Oligothiophenderivat mit drei Thiophen-Ringen (DCV3T) untersucht. DCV3T besitzt eine

Ionisationsenergie von 6,1 eV und bildet in der Kombination mit den Donator-Materialien ZnPc, MeO-TPD und 4P-TPD einen exzitonentrennenden Heteroübergang. DCV3T fungiert in diesen Solarzellen als Akzeptor. Die Leerlaufspannungen dieser Solarzellen zeigen eine nahezu lineare Abhängigkeit vom Ionisationspotential der Donator-Materialien. Der Vergleich von Solarzellen mit DCV3T und Solarzellen mit C_{60} zeigt, dass die Elektronenaffinität von DCV3T um etwa 0,2 eV geringer ist als die von C_{60} und damit etwa 3,7 eV beträgt. Die Exzitonendiffusionslänge von DCV3T wurde aus der spektralen Empfindlichkeit einer Solarzelle mit einem Heteroübergang aus DCV3T und ZnPc bestimmt. Unter der Voraussetzung, dass die Exzitonen in DCV3T am Kontakt zu ITO nicht gelöscht werden, beträgt die Exzitonendiffusionslänge von DCV3T 6,0$\pm$0,9 nm.

Des Weiteren wurden Mischschichten aus DCV3T und C_{60} untersucht. Die optische Anregung von diesen Mischschichten führt nicht zu der Generation von freien Ladungsträgern. Stattdessen kommt es hier zu einer Übertragung der Anregungsenergie von DCV3T auf C_{60}. Das Singulett-Exziton auf C_{60} wird durch Interkombination (ISC) in ein Triplett-Exziton umgewandelt. Die energetisch niedrigste Anregung in dieser Mischschicht ist die Triplett-Anregung von DCV3T, in der das Triplett-Exziton schließlich relaxiert. Durch die Beimischung von C_{60} in DCV3T-Schichten wird die Generation von Triplett-Exzitonen auf DCV3T erhöht. Diese langlebigen Triplett-Exzitonen besitzen eine höhere Diffusionslänge als Exzitonen in reinen DCV3T-Schichten. Die Triplett-Exzitonen können innerhalb der Mischschicht zu einer Grenzfläche diffundieren und in freie Ladungsträger getrennt werden. Die Leerlaufspannung in Solarzellen mit einer Mischschicht aus DCV3T und C_{60} ist gegenüber der Leerlaufspannung in Solarzellen mit reinen DCV3T-Schichten vermindert. Die Exzitonen werden hier in ein Loch auf dem Donator und ein Elektron auf der Mischschicht getrennt. Die Elektronen werden entweder direkt auf dem Elektronentransportniveau von C_{60} generiert oder nach Generation auf DCV3T schnell auf C_{60} übertragen. Damit sinkt die freie Energie des generierten Ladungsträgerpaares im Vergleich zu Solarzellen mit reiner DCV3T-Schicht. Folglich sinkt in diesen Solarzellen auch V_{OC}.

Durch die Beimischung von DCV3T in C_{60}-Schichten können diese andererseits spektral sensibilisiert werden. In den präsentierten Solarzellen führt die zusätzliche Absorption von DCV3T zu einer Erhöhung des Photostroms.

Die untersuchten Materialsysteme C_{60} / 4P-TPD und DCV3T / ZnPc wurden in einer Tandem-Solarzellenstruktur kombiniert. Die Tandem-Solarzellen besitzen eine Leerlaufspannung von durchschnittlich 1,56 V. Damit ist die Leerlaufspannung um nur etwa 0,1 V geringer als die Summe der Leerlaufspannungen der Einzelzellen.

Neben DCV3T wurde das Oligothiophenderivat mit Dicyanovinyl-Endgruppen und einer Thiophen-Kettenlänge von 4 Thiophen-Ringen (DCV4T) in Solarzellen untersucht. DCV4T besitzt ein Ionisationspotential von 5,8 eV und eine Elektronenaffinität von etwa 3,6 eV. Durch die Verschiebung der Energieniveaus im Vergleich zu DCV3T werden an der Grenzfläche von DCV4T zu C_{60} Exzitonen in freie Ladungsträger getrennt. DCV4T fungiert in dieser Kombination als Donator-Material. An der Grenzfläche von DCV4T zu ZnPc können ebenfalls Exzitonen in freie Ladungsträger getrennt werden. In diesem Fall fungiert DCV4T als Akzeptor-Material. Durch die Annäherung des Löchertransportniveaus des dotierten Löcherleiters an das HOMO von DCV4T konnte der Transport der Ladungsträger verbessert werden. So konnten mit Solarzellen bestehend aus einem Heteroübergang aus DCV4T und C_{60} Leerlaufspannungen von 1,13V erzielt werden.

7.2 Ausblick

Um ein besseres Verständnis der Trennungs- und Rekombinationsmechanismen von Exzitonen, geminalen Paaren und Ladungsträgern zu erlangen, sind in diesem Gebiet weitere Untersuchungen notwendig. Bisher liegt keine befriedigende physikalische Beschreibung dieser Mechanismen bzw. eine physikalische Motivation der experimentell ermittelten Raten der entsprechenden Prozesse vor.

Die Ultrakurzzeitspektroskopie kann hier die Möglichkeit schaffen, die Prozesse, welche auf kleinen Zeitskalen an organischen Übergängen stattfinden, näher zu beleuchten. Durch Photoelektronenspektroskopie können die Energieniveaus von organischen Festkörpern und die Verbiegung der Niveaus und Übergangsdipole bestimmt werden. Die Ergebnisse müssen theoretisch untermauert werden, was durch Dichtefunktionaltheorie geschehen kann.

Durch die Aufklärung der physikalischen Prozesse in organischen Halbleitern kann die Modellierung von organischen Solarzellen verbessert werden und an Vorhersagekraft gewinnen.

Ein besseres Verständnis der Solarzellen führt zu der Möglichkeit die Bauelemente effektiver zu optimieren. Ein in dieser Arbeit angedeuteter Weg, die Effizienzen organischer Solarzellen zu steigern, ist die Erweiterung des genutzten Spektralbereichs. Um eine Erweiterung des von Solarzellen genutzten Spektralbereichs bis in das Infrarote zu erzielen, ist es denkbar, die in dieser Arbeit untersuchten Oligothiophene durch weitere donatorartige Seitengruppen wie EDOT oder stärkere akzeptorartige Endgruppen wie das Tricyanovinyl maßzuschneidern.

Um organische Solarzellen zu einer kommerziellen Anwendung zu bringen, sind neben der Optimierung der Effizienzen auch die Optimierung der Stabilität der Bauelemente und eine kosteneffiziente Produktion von großflächigen Solarzellenmodulen von Interesse. Der Langzeitstabilität von organischen Solarzellen wurde bisher vergleichsweise geringe Aufmerksamkeit entgegengebracht. Die sehr hohen Lebensdauern, die an organischen Leuchtdioden nachgewiesen werden konnten, deuten aber darauf hin, dass auch in organischen Solarzellen eine ausreichende Stabilität erzielt werden kann.

Eine kostengünstige Herstellung von organischen Solarzellen kann durch eine Rolle zu Rolle Produktion erzielt werden. Das flexible Substrat (z.B. Plastik- oder Metallfolie) wird hier von einer Rolle durch die Beschichtungsanlage gezogen und schließlich als Solarzelle wieder aufgerollt. Auch dieser Produktionsprozess birgt viele bisher nicht gelöste technische Herausforderungen.

Literaturverzeichnis

[1] IPCC, INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. Studie, 2007

[2] MA, W. L.; YANG, C. Y.; GONG, X.; LEE, K. ; HEEGER, A. J.: Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. In: *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005), S. 1617

[3] XUE, J. G.; UCHIDA, S.; RAND, B. P. ; FORREST, S. R.: Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions. In: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004), S. 5757

[4] SILINSH, E. A.: *Molecular Crystals: Interaction, Localization, and Transport Phenomena*. American Institute of Physics, New York, 1994

[5] POPE, M.; SWENBERG, Ch. S.: *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press, 1982

[6] HOFFMANN, M.: *Frenkel and Charge-Transfer Excitons in Quasi-One-Dimensional Molecular Crystals with Strong Intermolecular Orbital Overlap*, TU Dresden, Dissertation, 2000

[7] PFEIFFER, M.: *Controlled doping of organic vacuum deposited dye layers: basics and applications*, TU Dresden, Dissertation, 1999

[8] SIMON, J.; ANDRÉ, J.-J.: *Molecular Semiconductors*. Spriger Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985

[9] GREGG, B. A.; HANNA, M. C.: Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation. In: *J. Appl. Phys.* 93 (2003), S. 3605

[10] FOERSTER, T.: Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. In: *Ann. Physik* 2 (1948), S. 55

[11] DEXTER, D. L.: A theory of sensitized luminescence in solids. In: *J. Chem. Phys.* 21 (1953), S. 836

[12] WARTA, W.; STEHLE, R. ; KARL, N.: Ultrapure, high mobility organic photoconductors. In: *Appl. Phys. A* 36 (1985), S. 163–170

[13] BLOCH, F.: Radiation absorpability in quantum mechanics. In: *Physik. Zeitschr.* 29 (1928), S. 58

[14] BAESSLER, H.: Charge transport in disordered organic photoconductors - a Monte-Carlo simulation study. In: *Phys. Status Solidi B* 175 (1993), S. 15

[15] IKUSHIMA, A. J.; KANNO, T.; YOSHIDA, S. ; MAEDA, A.: Valence and conduction band edges of metal-phthalocyanines and carrier behavior. In: *Thin Solid Films* 273 (1996), S. 35

[16] PFEIFFER, M.; BEYER, A.; FRITZ, T. ; LEO, K.: Controlled doping of phthalocyanine layers by cosublimation with acceptor molecules: A systematic Seebeck and conductivity study. In: *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998), S. 3202

[17] BLOCHWITZ, J.: *Organic light-emitting diodes with doped charge transport layers*, TU Dresden, Dissertation, 2001

[18] WALZER, K.; MAENNIG, B.; PFEIFFER, M. ; LEO, K.: Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers. In: *Chem. Rev.* 107 (2007), S. 1233

[19] LI, F. H.; PFEIFFER, M.; WERNER, A.; HARADA, K.; LEO, K.; HAYASHI, N.; SEKI, K.; LIU, X. J. ; DANG, X. D.: Acridine orange base as a dopant for n doping of C-60 thin films. In: *J. Appl. Phys.* 100 (2006), S. 023716

[20] GREEN, M. A.: Photovoltaic principles. In: *Physica E* 14 (2002), S. 11

[21] SHOCKLEY, W.: The theory of P-N junctions in semiconductors and P-N junction transistors. In: *Bell System Technical Journal* 28 (1949), S. 435

[22] LEWERENZ, H. J.; JUNGBLUT, H.: *Photovoltaik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995

[23] RAMSDALE, C. M.; BARKER, J. A.; ARIAS, A. C.; MACKENZIE, J. D.; FRIEND, R. H. ; GREENHAM, N. C.: The origin of the open-circuit voltage in polyfluorene-based photovoltaic devices. In: *J. Appl. Phys.* 92 (2002), S. 4266

[24] WUERFEL, Peter: *Physics of solar cells: from principles to new concepts*. Weinheim, Wiley-VCH, 2005

[25] O'REGAN, B.; GRAETZEL, M.: A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. In: *Nature* 353 (1991), S. 737

[26] BREDAS, J. L.; CORNIL, J. ; HEEGER, A. J.: The exciton binding energy in luminescent conjugated polymers. In: *Adv. Mater.* 8 (1996), S. 447

[27] YU, G.; GAO, J.; HUMMELEN, J. C.; WUDL, F. ; HEEGER, A. J.: Polymer photovoltaic cellsenhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. In: *Science* 270 (1995), S. 1789

[28] HALLS, J. J. M.; WALSH, C. A.; GREENHAM, N. C.; MARSEGLIA, E. A.; FRIEND, R. H.; MORATTI, S. C. ; HOLMES, A. B.: Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. In: *Nature* 376 (1995), S. 498

[29] PEUMANS, P.; YAKIMOV, A. ; FORREST, S. R.: Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. In: *J. Appl. Phys.* 93 (2003), S. 3693

[30] ARKHIPOV, V. I.; HEREMANS, P. ; BAESSLER, H.: Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor? In: *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003), S. 4605

[31] HAL, P. A.; JANSSEN, R. A. J.; LANZANI, G.; CERULLO, G.; ZAVELANI-ROSSI, M. ; DE SILVESTRI, S.: Full temporal resolution of the two-step photoinduced energy-electron transfer in a fullerene-oligothiophene-fullerene triad using sub-10 fs pump-probe spectroscopy. In: *Chem. Phys. Lett.* 345 (2001), S. 33

[32] ZERZA, G.; BRABEC, C. J.; CERULLO, G.; DE SILVESTRI, S. ; SARICIFTCI, N. S.: Ultrafast charge transfer in conjugated polymer-fullerene composites. In: *Synth. Met.* 119 (2001), S. 637

[33] SHAHEEN, S. E.; BRABEC, C. J.; SARICIFTCI, N. S.; PADINGER, F.; FROMHERZ, T. ; HUMMELEN, J. C.: 2.5% efficient organic plastic solar cells. In: *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001), S. 841

[34] TSUZUKI, T.; SHIROTA, Y.; ROSTALSKI, J. ; MEISSNER, D.: The effect of fullerene doping on photoelectric conversion using titanyl phthalocyanine and a perylene pigment. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61 (2000), S. 1

[35] ONSAGER, L.: Initial recombination of ions. In: *Phys. Rev.* 54 (1938), S. 554

[36] SCHILINSKY, P.; WALDAUF, C. ; BRABEC, C. J.: Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors. In: *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), S. 3885

[37] RIEDEL, I.; MARTIN, N.; GIACALONE, F.; SEGURA, J. L.; CHIRVASE, D.; PARISI, J. ; DYAKONOV, V.: Polymer solar cells with novel fullerene-based acceptor. In: *Thin Solid Films* 451-52 (2004), S. 43

[38] KOSTER, L. J. A.; MIHAILETCHI, V. D.; XIE, H. ; BLOM, P. W. M.: Origin of the light intensity dependence of the short-circuit current of polymer/fullerene solar cells. In: *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005), S. 203502

[39] TANG, C. W.: 2-layer organic photovoltaic cell. In: *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986), S. 183

[40] MAENNIG, B.; DRECHSEL, J.; GEBEYEHU, D.; SIMON, P.; KOZLOWSKI, F.; WERNER, A.; LI, F.; GRUNDMANN, S.; SONNTAG, S.; KOCH, M.; LEO, K.; PFEIFFER, M.; HOPPE, H.; MEISSNER, D.; SARICIFTCI, N. S.; RIEDEL, I.; DYAKONOV, V. ; PARISI, J.: Organic p-i-n solar cells. In: *Appl. Phys. A* 79 (2004), S. 1

[41] DRECHSEL, J.; MAENNIG, B.; KOZLOWSKI, F.; PFEIFFER, M.; LEO, K. ; HOPPE, H.: Efficient organic solar cells based on a double p-i-n architecture using doped wide-gap transport layers. In: *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005), S. 244102

[42] LOUTFY, R. O.; SHARP, J. H.: Photo-voltaic properties of metal-free phthalocyanines .1. Al-H2Pc Schottky-barrier solar-cells. In: *J. Chem. Phys.* 71 (1979), S. 1211

[43] YU, G.; ZHANG, C. ; HEEGER, A. J.: Dual-function semiconducting polymer devices - light-emitting and photodetecting diodes. In: *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994), S. 1540

[44] KARG, S.; RIESS, W.; DYAKONOV, V. ; SCHWOERER, M.: Electrical and optical characterization of poly(phenylene-vinylene) light-emitting-diodes. In: *Synth. Met.* 54 (1993), S. 427

[45] GRANSTROM, M.; PETRITSCH, K.; ARIAS, A. C.; LUX, A.; ANDERSSON, M. R. ; FRIEND, R. H.: Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes. In: *Nature* 395 (1998), S. 257

[46] TADA, K.; ONODA, M.; NAKAYAMA, H. ; YOSHINO, K.: Photocell with heterojunction of donor acceptor polymers. In: *Synth. Met.* 102 (1999), S. 982

[47] JENEKHE, S. A.; YI, S. J.: Efficient photovoltaic cells from semiconducting polymer heterojunctions. In: *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000), S. 2635

[48] SARICIFTCI, N. S.; BRAUN, D.; ZHANG, C.; SRDANOV, V. I.; HEEGER, A. J.; STUCKY, G. ; WUDL, F.: Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions - diodes, photodiodes, and photovoltaic cells. In: *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993), S. 585

[49] LI, G.; SHROTRIYA, V.; HUANG, J. S.; YAO, Y.; MORIARTY, T.; EMERY, K. ; YANG, Y.: High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. In: *Nat. Mater.* 4 (2005), S. 864

[50] HIRAMOTO, M.; FUJIWARA, H. ; YOKOYAMA, M.: P-I-N like behavior in 3-layered organic solar-cells having a co-deposited interlayer of pigments. In: *J. Appl. Phys.* 72 (1992), S. 3781

[51] PANNEMANN, C.; DYAKONOV, V.; PARISI, J.; HILD, O. ; WOEHRLE, D.: Electrical characterisation of phthalocyanine-fullerene photovoltaic devices. In: *Synth. Met.* 121 (2001), S. 1585

[52] MURGIA, M.; BISCARINI, F.; CAVALLINI, M.; TALIANI, C. ; RUANI, G.: Intedigitated p-n junction: a route to improve the efficiency in organic photovoltaic cells. In: *Synth. Met.* 121 (2001), S. 1533

[53] HIRAMOTO, M.; SUEMORI, K. ; YOKOYAMA, M.: Photovoltaic properties of ultramicrostructure-controlled organic Co-deposited films. In: *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 41 (2002), S. 2763

[54] ROSTALSKI, J.; MEISSNER, D.: Monochromatic versus solar efficiencies of organic solar cells. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61 (2000), S. 87

[55] PEUMANS, P.; FORREST, S. R.: Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C-60 photovoltaic cells. In: *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), S. 126

[56] HIRAMOTO, M.; SUEZAKI, M. ; YOKOYAMA, M.: Effect of thin gold interstitial-layer on the photovoltaic properties of tandem organic solar-cell. In: *Chem. Lett.* 3 (1990), S. 327

[57] XUE, J. G.; RAND, B. P.; UCHIDA, S. ; FORREST, S. R.: A hybrid planar-mixed molecular heterojunction photovoltaic cell. In: *Adv. Mater.* 17 (2005), S. 66

[58] PFEIFFER, M.; BEYER, A.; PLOENNIGS, B.; NOLLAU, A.; FRITZ, T.; LEO, K.; SCHLETTWEIN, D.; HILLER, S. ; WOEHRLE, D.: Controlled p-doping of pigment layers by cosubli-

mation: Basic mechanisms and implications for their use in organic photovoltaic cells. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 63 (2000), S. 83

[59] SCHULZE, K.; UHRICH, C.; SCHUEPPEL, R.; LEO, K.; PFEIFFER, M.; BRIER, E.; REINOLD, E. ; BAEUERLE, P.: Efficient vacuum-deposited organic solar cells based on a new low-bandgap oligothiophene and fullerene C-60. In: *Adv. Mater.* 18 (2006), S. 2872

[60] SINGH, T. B.; MARJANOVIC, N.; MATT, G. J.; GUNES, S.; SARICIFTCI, N. S.; RAMIL, A. M.; ANDREEV, A.; SITTER, H.; SCHWODIAUER, R. ; BAUER, S.: High-mobility n-channel organic field-effect transistors based on epitaxially grown C-60 films. In: *Org. Electron.* 6 (2005), S. 105

[61] ANTHOPOULOS, T. D.; SINGH, B.; MARJANOVIC, N.; SARICIFTCI, N. S.; RAMIL, A. M.; SITTER, H.; COLLE, M. ; LEEUW, D. M.: High performance n-channel organic field-effect transistors and ring oscillators based on C-60 fullerene films. In: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), S. 213504

[62] ARBOGAST, J. W.; DARMANYAN, A. P.; FOOTE, C. S.; RUBIN, Y.; DIEDERICH, F. N.; ALVAREZ, M. M.; ANZ, S. J. ; WHETTEN, R. L.: Photophysical properties of C-60. In: *J. Phys. Chem.* 95 (1991), S. 11

[63] XUE, J. G.; UCHIDA, S.; RAND, B. P. ; FORREST, S. R.: 4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances. In: *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004), S. 3013

[64] TAIMA, T.; CHIKAMATSU, M.; YOSHIDA, Y.; SAITO, K. ; YASE, K.: Effects of intrinsic layer thickness on solar cell parameters of organic p-i-n heterojunction photovoltaic cells. In: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004), S. 6412

[65] GEBEYEHU, D.; WALZER, K.; HE, G.; PFEIFFER, M.; LEO, K.; BRANDT, J.; GERHARD, A.; STOESSEL, P. ; VESTWEBER, H.: Highly efficient deep-blue organic light-emitting diodes with doped transport layers. In: *Synth. Met.* 148 (2005), S. 205

[66] GEBEYEHU, D.; PFEIFFER, M.; MAENNIG, B.; DRECHSEL, J.; WERNER, A. ; LEO, K.: Highly efficient p-i-n type organic photovoltaic devices. In: *Thin solid films* 451-52 (2004), S. 29

[67] DRECHSEL, J.; MAENNIG, B.; GEBEYEHU, D.; PFEIFFER, M.; LEO, K. ; HOPPE, H.: MIP-type organic solar cells incorporating phthalocyanine/fullerene mixed layers and doped wide-gap transport layers. In: *Org. Electron.* 5 (2004), S. 175

[68] HE, G. F.; PFEIFFER, M.; LEO, K.; HOFMANN, M.; BIRNSTOCK, J.; PUDZICH, R. ; SALBECK, J.: High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double-emission layers. In: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004), S. 3911

[69] HUANG, Q.; REINEKE, S.; WALZER, K.; PFEIFFER, M. ; LEO, K.: Quantum efficiency enhancement in top-emitting organic light-emitting diodes as a result of enhanced intrinsic quantum yield. In: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), S. 263512

[70] SHIROTA, Y.; KUWABARA, Y.; OKUDA, D.; OKUDA, R.; OGAWA, H.; INADA, H.; WAKIMOTO, T.; NAKADA, H.; YONEMOTO, Y.; KAWAMI, S. ; IMAI, K.: Starburst molecules based on pi-electron systems as materials for organic electroluminescent devices. In: *J. Lumin.* 72-74 (1997), S. 985

[71] CHEN, E. C. M.; WENTWORTH, W. E.: Comparison of experimental determinations of electron affinities of pi charge-transfer complex acceptors. In: *J. Chem. Phys.* 63 (1975), S. 3183

[72] SATO, N.; SAITO, Y. ; SHINOHARA, H.: Threshold ionization-energy of C-60 in the solid-state. In: *Chem. Phys.* 162 (1992), S. 433

[73] LOF, R. W.; VANVEENENDAAL, M. A.; KOOPMANS, B.; JONKMAN, H. T. ; SAWATZKY, G. A.: Band-gap, excitons, and Coulomb interaction in solid C-60. In: *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992), S. 3924

[74] BALDO, M. A.; LAMANSKY, S.; BURROWS, P. E.; THOMPSON, M. E. ; FORREST, S. R.: Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. In: *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999), S. 4

[75] EINSTEIN, A.: Generation and conversion of light with regard to a heuristic point of view. In: *Annalen der Physik* 17 (1905), S. 132

[76] SCHLAF, R.; MERRITT, C. D.; CRISAFULLI, L. A. ; KAFAFI, Z. H.: Organic semiconductor interfaces: Discrimination between charging and band bending related shifts in frontier orbital line-up measurements with photoemission spectroscopy. In: *J. Appl. Phys.* 86 (1999), S. 5678

[77] SCHLAF, R.; MERRITT, C. D.; PICCIOLO, L. C. ; KAFAFI, Z. H.: Determination of the orbital lineup at reactive organic semiconductor interfaces using photoemission spectroscopy. In: *J. Appl. Phys.* 90 (2001), S. 1903–1910

[78] TURBIEZ, M.; FRERE, P.; ALLAIN, M.; VIDELOT, C.; ACKERMANN, J. ; RONCALI, J.: Design of organic semiconductors: Tuning the electronic properties of pi-conjugated oligothiophenes with the 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) building block. In: *Chem. Eur. J.* 11 (2005), S. 3742

[79] SHROTRIYA, V.; LI, G.; YAO, Y.; MORIARTY, T.; EMERY, K. ; YANG, Y.: Accurate measurement and characterization of organic solar cells. In: *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006), S. 2016

[80] BLOCHWITZ, J.; FRITZ, T.; PFEIFFER, M.; LEO, K.; ALLOWAY, D. M.; LEE, P. A. ; ARMSTRONG, N. R.: Interface electronic structures of controlled doped organic semiconductors. In: *Org. Electron.* 2 (2001), S. 97

[81] SCHLETTWEIN, D.; HESSE, K.; GRUHN, N. E.; LEE, P. A.; NEBESNY, K. W. ; ARMSTRONG, N. R.: Electronic energy levels in individual molecules, thin films, and organic heterojunctions of substituted phthalocyanines. In: *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), S. 4791

[82] GLATTHAAR, M.; RIEDE, M.; KEEGAN, N.; SYLVESTER-HVID, K.; ZIMMERMANN, B.; NIGGEMANN, M.; HINSCH, A. ; GOMBERT, A.: Efficiency limiting factors of organic bulk hetero-junction solar cells identified by electrical impedance spectroscopy. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007), S. 390

[83] BRAUN, C. L.: Electric-field assisted dissociation of charge-transfer states as a mechanism of photocarrier production. In: *J. Chem. Phys.* 80 (1984), S. 4157

[84] BARKER, J. A.; RAMSDALE, C. M. ; GREENHAM, N. C.: Modeling the current-voltage characteristics of bilayer polymer photovoltaic devices. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), S. 075205

[85] KOSTER, L. J. A.; MIHAILETCHI, V. D. ; BLOM, P. W. M.: Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. In: *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006), S. 052104

[86] BAUER, M.: *Morphologie und Rekombinationsdynamik in photoaktiven Donor-Akzeptor-Mischschichten für organische Solarzellen*, TU Dresden, Diplomarbeit, 2004

[87] STAUDIGEL, J.; STOESSEL, M.; STEUBER, F. ; SIMMERER, J.: A quantitative numerical model of multilayer vapor-deposited organic light emitting diodes. In: *J. Appl. Phys.* 86 (1999), S. 3895

[88] ZUKAWA, T.; NAKA, S.; OKADA, H. ; ONNAGAWA, H.: Organic heterojunction phototransistor. In: *J. Appl. Phys.* 91 (2002), S. 1171

[89] NAGAMATSU, S.; KANETO, K.; AZUMI, R.; MATSUMOTO, M.; YOSHIDA, Y. ; YASE, K.: Correlation of the number of thiophene units with structural order and carrier mobility in unsubstituted even- and odd-numbered alpha-oligothiophene films. In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 9374

[90] FICHOU, D.: *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999

[91] WINDER, C.; SARICIFTCI, N. S.: Low bandgap polymers for photon harvesting in bulk heterojunction solar cells. In: *J. Mater. Chem.* 14 (2004), S. 1077–1086

[92] BERLIN, A.; ZOTTI, G.; ZECCHIN, S.; SCHIAVON, G.; VERCELLI, B. ; ZANELLI, A.: New low-gap polymers from 3,4-ethylenedioxythiophene-bis-substituted electron-poor thiophenes. The roles of thiophene, donor-acceptor alternation, and copolymerization in intrinsic conductivity. In: *Chem. Mater.* 16 (2004), S. 3667

[93] PAPPENFUS, T.; BURAND, M.; JANZEN, D. ; MANN, K.: Synthesis and Characterization of Tricyanovinyl-Capped Oligothiophenes as Low-Band-Gap Organic Materials. In: *Org. Lett.* 5 (2003), S. 1535

[94] WYNANDS, D.: *Untersuchung der photovoltaischen Eigenschaften neuartiger Oligothiophene*, TU Dresden, Diplomarbeit, 2006

[95] D'ANDRADE, B. W.; DATTA, S.; FORREST, S. R.; DJUROVICH, P.; POLIKARPOV, E. ; THOMPSON, M. E.: Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors. In: *Org. Electron.* 6 (2005), S. 11

[96] SCHUEPPEL, R.; SCHULZE, K.; UHRICH, C.; WYNANDS, D.; MAENNIG, B.; LEO, K.; KILICKIRAN, P.; BRIER, E.; BAEUERLE, P.; SCHMIDT, K.; BREDAS, J. L. ; PFEIFFER, M.: Towards optimized organic photovoltaics using tailored heterojunctions: A photoinduced absorption study of low band gap oligothiophenes. In: *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* eingereicht (2007)

[97] CAMAIONI, N.; RIDOLFI, G.; FATTORI, V.; FAVARETTO, L. ; G., Barbarella: Oligothiophene-S,S-dioxides as a class of electron-acceptor materials for organic photovoltaics. In: *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004), S. 1901

[98] YASSAR, A.; VIDELOT, C. ; JAAFARI, A.: Synthesis and photovoltaic properties of monosubstituted quaterthiophenes bearing strong electron-withdrawing group. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006), S. 916

[99] ROQUET, S.; CRAVINO, A.; LERICHE, P.; ALEVEQUE, O.; FRERE, P. ; L., Roncali: Triphenylamine-Thienylenevinylene Hybrid Systems with Internal Charge Transfer as Donor Materials for Heterojunction Solar Cells. In: *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006), S. 3459

[100] SCHUEPPEL, R.; UHRICH, C.; PFEIFFER, M.; LEO, K.; BRIER, E.; REINOLD, E. ; BAEUERLE, P.: Enhanced Photogeneration of Triplet Excitons in an Oligothiophene-Fullerene Blend. In: *ChemPhysChem* 8 (2007), S. 1497

[101] HILLER, S.: *Elektrische Charakterisierung von reinen und dotierten Dünnfilmen organischer Halbleiter im Hochvakuum*, Universität Bremen, Dissertation, 1996

[102] YOO, S.; DOMERCQ, B. ; KIPPELEN, B.: Efficient thin-film organic solar cells based on pentacene/C60 heterojunctions. In: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004), S. 5427

[103] PETTERSSON, L.A.A.; ROMAN, L.S.: Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. In: *J. Appl. Phys.* 86 (1999), S. 487

[104] HARBECKE, B: Coherent and incoherent reflection and transmission of multilayer structures. In: *Appl. Phys. B* 39 (1986), S. 165

[105] HEAVENS, O.S.: *Optical Properties of Thin Solid Films*. Dover, New York, 1991

[106] FURMAN, Sh.A.; TIKHONRAVOV, A.V.: *Basics of Optics of Multilayer Systems*. Frontiers, Paris, 1996

[107] HOPPE, H.; ARNOLD, N.; SARICIFTCI, N.S. ; MEISSNER, D.: Modeling the optical absorption within conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction organic solar cells. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 80 (2003), S. 105

[108] FRITZ, T.; HAHN, J. ; BOETTCHER, H.: Determination of the optical-constants of evaporated dye layers. In: *Thin solid films* 170 (1989), S. 249

[109] KIM, J. S.; GRANSTROM, M.; FRIEND, R. H.; JOHANSSON, N.; SALANECK, W. R.; DAIK, R.; FEAST, W. J. ; CACIALLI, F.: Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. In: *J. Appl. Phys.* 84 (1998), S. 6859

[110] BRABEC, C.J.; CRAVINO, A.; MEISSNER, D.; SARICIFTCI, N.S.; FROMHERZ, T.; RISPENS, M.T.; SANCHEZ, L. ; HUMMELEN, J.C.: Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. In: *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001), S. 374

[111] UHRICH, C.; SCHUEPPEL, R.; PETRICH, A.; LEO, K.; PFEIFFER, M.; BRIER, E.; KILICKIRAN, P.; REINOLD, E. ; BAEUERLE, P.: Organic thin-film photovoltaic cells based on oligothiophenes with reduced band gap. In: *Adv. Funct. Mater., in press, DOI:10.1002/adfm.200600100*

[112] SARICIFTCI, N. S.; SMILOWITZ, L.; HEEGER, A. J. ; WUDL, F.: Photoinduced electron-transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. In: *SCIENCE* 258 (1992), S. 1474

[113] ADACHI, C.; KWONG, R. C.; DJUROVICH, P.; ADAMOVICH, V.; BALDO, M. A.; THOMPSON, M. E. ; FORREST, S. R.: Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials. In: *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), S. 2082

[114] TIMMRECK, R.: *Organische Konversionskontakte*, TU Dresden, Diplomarbeit, voraussichtlich 2007

[115] WANG, Y.; HERRON, N.; GRUSHIN, V. V.; LECLOUX, D. ; PETROV, V.: Highly efficient electroluminescent materials based on fluorinated organometallic iridium compounds. In: *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), S. 449

Veröffentlichungen

a) Artikel

UHRICH C.; SCHUEPPEL, R.; PETRICH, A.; LEO, K.; PFEIFFER, M.; BRIER, M.; KILICKIRAN, P.; REINOLD, E.; BAEUERLE, P.: Organic thin-film photovoltaic cells based on oligothiophenes with reduced band gap. In: *Adv. Funct. Mater., in press, DOI:10.1002/adfm.200600100*

UHRICH, C.; WYNANDS, D.; SONNTAG, S.; MAENNIG, B; PFEIFFER, M.; LEO, K.: Origin of open circuit voltage in planar and bulk heterojunction organic thin-film photovoltaics depending on doped transport layers. Eingereicht: *J. Appl. Phys.* (2007)

HOLZHEY, A.; UHRICH, C.; HOFFMANN, M.; LEO, K.; BRIER, E.; REINOLD, E.; BAEUERLE, P.: Exciton diffusion in solar cells based on dicyanovinyl-terthiophene. Eingereicht: *J. Appl. Phys.* (2007)

SCHUEPPEL, R.; SCHULZE, K.; UHRICH, C.; WYNANDS, D.; MAENNIG, B.; LEO, K.; KILICKIRAN, P.; BRIER, E.; BAEUERLE, P.; SCHMIDT, K.; BREDAS, J. L.; PFEIFFER, M.: Towards optimized organic photovoltaics using tailored heterojunctions: A photoinduced absorption study of low band gap oligothiophenes. Eingereicht: *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* (2007)

SCHUEPPEL, R.; UHRICH, C.; PFEIFFER, M.; LEO, K.; BRIER, E.; REINOLD, E.; BAEUERLE, P.: Enhanced Photogeneration of Triplet Excitons in an Oligothiophene-Fullerene Blend. In: *ChemPhysChem* 8 (2007), S. 1497

SCHULZE, K.; UHRICH, C.; SCHUEPPEL, R.; LEO, K.; PFEIFFER, M.; BRIER, E.; REINOLD, E.; BAEUERLE, P.: Efficient vacuum-deposited organic solar cells based on a new low-bandgap oligothiophene and fullerene C-60. In: *Adv. Mater.* 18 (2006), S. 2872

b) Patente

PFEIFFER, M.; UHRICH, C.; PETRICH, A.; SCHUEPPEL, R.: *Organisches photoaktives Bauelement.* Internationale Veröffentlichungsnr.: WO 2006/092134 A1

PFEIFFER, M.; SCHUEPPEL, R.; UHRICH, C.; PETRICH, A.; LEO, K.; BAEUERLE, P.; KILICKIRAN, P.; BRIER, E.: *Photoaktives Bauelement mit organischen Schichten.* Internationale Veröffentlichungsnr.: WO 2006/092135 A1

Danksagung

Ich habe die Zeit meiner Doktorarbeit am Institut für Angewandte Photophysik in Dresden sehr genossen.

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Karl Leo danken, der mir diese Zeit durch die Vergabe der Doktorarbeit ermöglicht hat. Ich danke Prof. Dr. Vladimir Dyakonov und Dr. Andreas Gombert für die Übernahme der weiteren Gutachten.

Besonders möchte ich mich bei den Leitern meiner Arbeitsgruppe bedanken: Bei Dr. Martin Pfeiffer, der mich in die Geheimnisse der Organik eingeführt hat, bei Dr. Bert Männig mit dem ich zeitweise Rücken an Rücken gegen die Unwägbarkeiten des Lebens stritt und natürlich bei Dr. Moritz Riede, der auch in Zeiten starker Gruppenexpansion Zeit für das eine oder andere Schwätzchen über Polymere oder Papier fand.

Ich danke allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe organische Solarzellen, insbesondere meinen DCVxT Mitstreitern Kerstin Schulze, auf deren Couch man jederzeit Zuflucht finden kann, und David Wynands, dem Meister der Sexythiophene. Danken möchte ich meinem energetischen Ping-Pong-Partner Rico Schüppel und dem zweiten PIA (ich hätte fast geschrieben -nist) Toni Müller, der sich bluthundgleich auf fast jede offene Frage stürzte. Mein Dank gilt ferner Kentaro Harada, der mir häufig mit etwaigem Spezialwerkzeug ausgeholfen hat und natürlich auch Rudolf Lessmann, den ich nicht nur als Kollege sehr schätze. Jan Meiß danke ich nicht nur für die blauen Flecken und Christian Kolberg sowie Carsten Wolf danke ich für den unschätzbaren Luxus eines funktionstüchtigen Ufos. Ich danke Steffen Pfützner für scharfe Volleyballschmetterbälle, Ronny Timmreck für eine effektive Umwandlung und Christiane Falkenberg für das Genau-wissen-wollen. Ferner danke ich Annette Petrich für die Zusammenarbeit an den ersten Solarzellen mit

neuen Oligothiophenderivaten und natürlich für die Spitzenreinheit der organischen Materialien. Natürlich danke ich auch Selina Olthof für spannende UPS-Diskussionen und Dr. Ziruo Hong für neue organische Ideen.
Ferner möchte ich auch der gesamten OLED-Gruppe meinen Dank aussprechen und insbesondere meine Büromitinsassen Frank Lindner, Sebastian Reinecke, Thomas Rosenow und Patricia Freitag sowie die Nichtbüromitinsassen Gregor Schwartz, Karsten Fehse und Rico Meerheim namentlich erwähnen. Ich danke auch allen weiteren Mitgliedern des IAPPs, insbesondere den Mitgliedern des Institutschors und Oliver Mieth, Jordan Levichkov, Andre Holzey, Sylke Furkert, Hartmut Fröb, Kai Schmidt, Annelies Wortmann sowie natürlich Eva Schmidt.

Ich danke meiner Liebe, Johanna Boland, und dem gesamten Rest meiner Familie.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.
Diese Arbeit wurde am Institut für Angewandte Photophysik der Technischen Universität Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. Karl Leo angefertigt.
Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 20. März 2000 an.

Dresden, den 28. September 2007

(Christian Uhrich)