

Westsächsische Hochschule Zwickau

Physikalische Technik / Informatik

Mikrotechnologie

Bachelorarbeit

**Untersuchungen an ternären Absorptionsschichten
in pin-strukturierten Organischen
Solarzellen auf Basis kleiner Moleküle**

Simon Kahmann

geboren am 29. November 1987

in Lemgo

zur Erlangung der akademischen Grades

Bachelor of Engineering

Betreuer /-in Institution

Prof. Dr.-Ing. H.-D. Schnabel Westsächsische Hochschule Zwickau

Dipl.-Chem. B. Beyer Fraunhofer IPMS

Ausgabe: 18.07.2011

Abgabe: 12.09.2011

Zusammenfassung

Das Interesse an Organischen Solarzellen ist in den vergangenen Jahren rapide gestiegen. Optimierungen der Architekturen und Materialien haben die industrielle Produktion an die Grenze finanziell rentabler Serienfertigung gebracht. Zur weiteren Erhöhung der Wirkungsgrade steht besonders die Verbesserung der Absorptionseffizienz der Zellen im Fokus der Forschung.

In dieser Arbeit werden pin-strukturierte Solarzellen mit dem Buckminsterfulleren C_{60} und Zinkphthalocyanin (ZnPc) als Absorbermaterialien durch Einbringen eines weiteren Moleküls in die Absorptionsschicht ergänzt. Die eingebrachten Farbstoffe Cumarin-6 und DCM wirken, wie ZnPc, Elektronendonoren. Durch Coverdampfen bei verschiedenen Raten werden die Volumenverhältnisse der Komponenten verändert und die Auswirkungen auf die elektrischen Parameter der Zellen beobachtet. Zusätzliche Messungen von optischen beziehungsweise elektrischen Eigenschaften erlauben Rückschlüsse auf die Prozesse innerhalb der Zellen.

Eine Substrattemperierung während der Vakuumabscheidung ermöglicht Aussagen über die Veränderungen der Wirkungsgrade in Folge von Morphologieeffekten.

Abstract

The interest in organic solar cells mounted significantly in the past decades. Optimizing the architectures and materials led the industrial production towards rentable series manufacturing. An improved absorption appears to be a good option for further increase in efficiency.

In this work pin-structured solar cells with Buckminsterfullerene C_{60} and zincphthalocyanine (ZnPc) as absorber are amended by introducing another substance into the absorption layer. The inserted dyes cumarine-6 and DCM work as an electron donor. The volume ratios are varied by codepositioning at different rates and their influence on electrical parameters is monitored. Additionally optical and electrical abilities have been measured to gain knowledge of the inner processes in the cells.

Tempering the substrate while vacuum deposition offers conclusions of the change in efficiency caused by morphology effects.

Danksagung

Ich bedanke mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Fraunhofer-Instituts für Photonische Mikrosysteme für die angenehme Arbeitsatmosphäre während meiner Aufenthalte in diesem, wie im letzten Jahr. Die immer währende Hilfsbereitschaft und nützlichen Tipps haben mir das Wirken an dieser Arbeit sehr erleichtert. Mein besonderer Dank gilt:

- meiner Betreuerin Beatrice Beyer für die Hilfe bei der Vorbereitung, Durchführung und Auswertung der Versuche, genauso für die konstruktive Kritik und das Auge für jedes noch so kleine Detail. Ohne die tatkräftige Unterstützung und die kompetenten Antworten wäre diese Arbeit nicht in der vorliegenden Form entstanden. Das freundschaftliche Verhältnis zwischen uns hat meine Begeisterung für die Thematik zusätzlich erhöht.
- Jasper Westphalen, der mich während seines Praktikums maßgeblich bei den Messarbeiten unterstützt hat
- den Operatoren im ORR für das vorsichtige Verkapseln meiner vielen Solarzellen
- meinen Büronachbarn Jörg Arnold, André Philipp und Thomas Weicht, für die netten Gespräche und das einvernehmliche Missfallen über den ausgefallenen Sommer.

Ferner möchte ich Prof. Hans-Dieter Schnabel für die Betreuung dieser Arbeit, sowie die Unterstützung und das angenehme Verhältnis während der letzten Jahre an der WHZ danken. Für die Hilfe bei meinem unüblichen Studienverlauf gilt mein Dank ferner Prof. Michael Veith, der die Betreuung für das Praxismodul übernommen hat. Für die schnelle Beantwortung organisatorischer Fragen geht zusätzlich mein herzlicher Dank an Prof. Leonore Heiland.

Großer Dank gilt weiterhin René Dietzsch und Ina Dünnebier für das aufmerksame Korrekturlesen meiner Skripte und die nützlichen Verbesserungsvorschläge.

Abschließend gilt mein großer Dank den Menschen, ohne die ich diese Abschlussarbeit niemals begonnen hätte. Ohne meine Familie und meine Freunde - allen voran meine Eltern, Christel Kahmann-Kirsch und Dirk Kahmann - sowie Roland Kirsch, die mir in ideeller wie materieller Hinsicht soviel gegeben haben, wäre ich nie so weit gekommen. Ich danke euch für die Zuneigung und Aufmerksamkeit, die ihr mir in den vergangenen 23 Jahren zuteil werden lassen habt.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Inhaltsverzeichnis	ii
Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis	vi
Abkürzungsverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	4
2.1 Photovoltaik	4
2.1.1 Das Spektrum der Sonne	4
2.1.2 Die Solarzelle als technisches Element	5
2.1.3 Arten von Solarzellen	7
2.2 Organische Halbleiter	11
2.2.1 Begriff, Bindungen, Anregung	11
2.2.2 Energieniveaus, Exzitonen	14
2.2.3 Elektrische Leitung und Dotieren	17
2.3 Organische Solarzellen	21
2.3.1 Funktionsprinzip	21
2.3.2 Wege zur Effizienzsteigerung	23
2.3.3 BHJ-Zellen mit Kombinationen von C ₆₀ mit ZnPc oder C6 als Absorptionsschichten	26
3 Materialien und Anlagen	28
3.1 Materialien in der Absorptionsschicht	28
3.2 Prozessanlage und Herstellungsprozess	31
3.3 Elektrische Charakterisierung	34
3.4 Optische Charakterisierung	34
3.4.1 UV-vis-Spektroskopie	34

3.4.2 Photolumineszenz-Spektroskopie und Messung der Spektrale Empfindlichkeit	35
3.5 Schichtdickenmessung	35
3.6 Dynamische Differenzkalorimetrie	36
3.7 Messung der relativen Permittivität	36
4 Auswertung	37
4.1 Ternäre Absorberschicht aus C ₆₀ :ZnPc:C6	37
4.1.1 Prozessierung bei Raumtemperatur	37
4.1.2 Prozessierung bei 95 °C	47
4.1.3 Auswirkung der Temperatur	50
4.1.4 Zusammenfassung	53
4.2 Variation der Substrattemperatur	54
4.2.1 Binäre Absorptionsschicht aus C ₆₀ :C6	54
4.2.2 Ternäre Absorptionsschicht aus C ₆₀ :ZnPc:C6	56
4.2.3 Folgerungen	58
4.3 Ternäre Absorberschicht aus C ₆₀ :ZnPc:DCM	59
4.3.1 Prozessierung bei Raumtemperatur	59
4.3.2 Prozessierung bei 95 °C	65
4.3.3 Auswirkung der Temperatur	67
4.3.4 Zusammenfassung	69
5 Zusammenfassung - Ausblick	70
Literaturverzeichnis	xii
Anhang	xxiv
A Herleitung der Photonenstromdichte	xxiv

Abbildungsverzeichnis

1.1	Transparente und flexible Organische Solarzellen	2
2.1	Herleitung der AM-Werte und der Sonnenspektren	5
2.2	Ideale Kennlinien und typische Abweichungen	7
2.3	Strukturformeln, Bindungstypen und Energieniveauschema.	12
2.4	Allgemeines Jablonski-Diagramm	13
2.5	Energiebänder in Festkörpern	14
2.6	Einfluss der Polaronenbildung	15
2.7	Energetische Abschätzung zu den Exzitonen	16
2.8	Band- und Hoppingtransport	18
2.9	Prozesse zwischen Lichtabsorption und Ladungsträgerentnahme .	22
2.10	Energielevel-Darstellung des Transportes und einer pin-Zelle . . .	22
2.11	Entwicklung der Solarzellenkonzepte	23
2.12	Absorptionsspektren und RSE der binären AL	27
3.1	AL-Materialien in Pulverformen und auf Glas	29
3.2	Strukturformeln und α,n -Verlauf	30
3.3	Prozesskammer und BESTEC-Anlage	32
3.4	Layout der produzierten Zellen	33
3.5	Schichtaufbau der Zellen mit den zugehörigen Energieleveln	33
3.6	Sonnensimulator und FluoroMax-4	34
4.1	Absorptionsspektren und gewichtete Photonenstromdichten der ternären C6-Zellen	38
4.2	Relative Parameter und PL-Messung der untemperierten C6-Zellen	40
4.3	Kennlinien der untemperierten C6-Zellen	41
4.4	Kennlinien und RSE der Zellen mit Überprüfungs-AL	42
4.5	HOMO- und LUMO-Lage für die AL mit C6	43
4.6	RSE und simulierte Absorption der C6-Zellen	45
4.7	Relative Solarzellenparameter und RSE der beheizten C6-Zellen .	48
4.8	Kennlinien der beheizten C6-Zellen	49
4.9	Relative Parameter und Kennlinie der Temperierreihe	55
4.10	RSE der binären und ternären Zellen bei Temperaturvariation . .	56
4.11	Relative Parameter und Kennlinien der ternären Temperierreihe .	57

4.12 PL-Messung von DCM und der ternären Schichten	60
4.13 Absorptionsspektren und gewichtete Photonenstromdichten der ternären DCM-AL	60
4.14 Relative Parameter und Energielevel der untemperierten DCM-Zellen	62
4.15 Kennlinien der untemperierten DCM-Zellen	63
4.16 RSE und simulierte Absorption der DCM-Zellen	64
4.17 Relative Parameter und RSE der beheizten DCM-Zellen	66
4.18 Kennlinien der beheizten DCM-Zellen	67

Tabellenverzeichnis

2.1	Solarzellenparameter von binären Zellen	26
4.1	Solarzellenparameter der untemperierten C6-Zellen	39
4.2	Solarzellenparameter der Zellen für die Überprüfung der Potential- barriere	43
4.3	Vergleich zwischen Kurzschlussstromdichten und Absorptionsfähig- keit der C6-Zellen	44
4.4	Solarzellenparameter der beheizten C6-Zellen	48
4.5	Kurzschlussstromdichten und relative Änderung für RT und 95 °C	51
4.6	Solarzellenparameter der binären Temperierreihe	54
4.7	Solarzellenparameter der ternären Temperierreihe	57
4.8	RSE Verhältnis in der ZnPc-Bande	58
4.9	Solarzellenparameter der untemperierten DCM-Zellen	61
4.10	Relative Kurzschlussstromdichten und Absorptionsfähigkeiten der DCM- Zellen	63
4.11	Solarzellenparameter der beheizten DCM-Zellen	65
4.12	Kurzschlussstromdichten und relative Änderung für RT und 95 °C bei DCM	68
4.13	Leeralufspannungen und relative Änderung für RT und 95 °C bei DCM	68

Abkuerzungsverzeichnis

α	Absorptionskoeffizient
ΔE	Energiedifferenz
ΔE_{Gap}	Bandlückenenergie
ϵ_r	elektrische Permittivität
η	Effizienz, Wirkungsgrad
η_{abs}	Absorptionseffizienz
η_{diss}	Dissoziationseffizienz
η_{EQE}	externe Quanteneffizienz
η_{out}	Ladungsauskopplungseffizienz
κ	elektrische Leitfähigkeit
λ	Wellenlänge
λ_{ex}	Anregungswellenlänge
μ	Beweglichkeit
ν	Frequenz
ϕ	Potentialbarriere
ϕ_{Ext}	Extraktionsbarriere
Φ_{sp}	spektrale Photonenstromdichte
τ_{Ex}	Exzitonenlebensdauer
$\vec{\nabla}$	Nabla-Operator
A	Fläche
D_e	Diffusionskoeffizient für Elektronen
D_h	Diffusionskoeffizient für Löcher

D_{Ex}	Diffusionskonstante für Exzitonen
e	Elementarladung
E_0	Solarkonstante
E_F	Fermi-Energie
E_H^D	Energie des HOMO vom Donator
E_L	Energie der Leitungsbandunterkante
E_L^A	Energie des LUMO vom Akzeptor
E_V	Energie der Valenbandoberkante
E_{CT}	Bindungsenergie des CT-Zustandes
$E_{Ex,Bin}$	Exzitonenbindungsenergie
$E_{Gap,el}$	elektrische Bandlückenenergie
$E_{Gap,opt}$	optische Bandlückenenergie
FF	Füllfaktor
h	plancksches Wirkungsquantum
I_A	Akzeptoratome
I_{MPP}	Strom am MPP
J_D	Diodenstromdichte
J_S	Sättigungssperrstromdichte
j_{diff}	Diffusionsstromdichte
J_{MPP}	Stromdichte am Punkt maximaler Leistung
J_{Ph}	Photostomdichte
J_{SC}	Kurzschlussstromdichte
k_B	Boltzmannkonstante
k_i	Geschwindigkeitskonstante bei optischen Prozessen
L	mittlere freie Weglänge
L_e	Diffusionslänge für Elektronen
L_h	Diffusionslänge für Löcher
M	Grundmaterial
MPP	Punkt maximaler Leistung

n	Brechzahl
N_0	effektive Zustandsichte
N_A	Akzeptorkonzentration
N_D	Donorkonzentration
n_e	Zustandsdichte der Elektronen
n_h	Zustandsdichte der Löcher
n_i	intrinsische Ladungsträgerdichte
N_L	effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes
N_V	effektive Zustandsdichte des Valenzbandes
P_0	eingestrahlte (Licht-)Leistung
P_e	Polarisationsenergie eines Elektron-Polarons
P_h	Polarisationsenergie eines Loch-Polarons
P_{MPP}	Leistung am <i>MPP</i>
r_B	Bohrradius
r_C	Coulombradius
R_P	Parallelwiderstand
R_S	Serienwiderstand
R_{RMS}	quadratische Rauheit
S	Sättigung
S_i	Singulett-Zustand
T	absolute Temperatur
T_g	Glastemperatur
T_i	Triplett-Zustand
T_m	Schmelztemperatur
V_D	Flussspannung
V_T	Temperaturspannung
V_{MPP}	Spannung am <i>MPP</i>
V_{OC}	Leerlaufspannung
<i>in situ</i>	prozessbegleitend

a.u.	willkürliche Einheiten
AFM	Atom-Kraft-Mikroskopie
AL	Absorptionsschicht
AM	Luftmassen
AO	Atomorbital
BHJ	bulk heterojunction
BL	Exzitonen-Blockierschicht
C6	Cumarin-6
CdTe	Cadmium-Tellurid
CIS	Kupfer-Indium-Sulfid
cps	Ereignisse pro Sekunde
CT	Ladungstransfer
CuInS	Kupfer-Indium-Sulfid
CuInSe ₂	Kupfer-Indium-Selenid
CuPc	Kupferphthalocyanin
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
cw	permanent strahlend
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DSSC	farbstoffsensibilisierte Solarzelle, Grätzel-Zelle
ETL	Elektronenleitschicht
F	elektrische Feldstärke
FRET	Förster-Resonanz-Energietransfer
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
HTL	Löcherleitschicht
HTM-14	Material der HTL
IAPP	Institut für angewandte Photophysik, Dresden
IC	innere Umwandlung
IL	Injektionsschicht
InGaAs	Indium gedriftetes Galliumarsenid

IPMS	Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme
IR	infrarotes Licht
ISC	Interkombination
ITO	Indium Zinn Oxid
LB	Leitungsband
LCAO	Linearkombination von AO
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MO	Molekülorbital
NDN-26	n-Dotant
NDP-9	p-Dotant
OLED	organic light-emitting diodes
OSC	organische Solarzelle
OVPD	organsiche Gasphasenabscheidung
PbS	Bleisulfid
PL	Photolumineszenz
PPV	Polyparaphenylvinylen
PVD	physikalische Dampfphasenabscheidung
RSE	relative spektrale Empfindlichkeit
RT	Raumtemperatur
Si	Silizium
STC	Standard-Test-Bedingungen
TMP	Turbomolekularpumpe
UHV	Ultrahochvakuum
UV	ultraviolettes Licht
VB	Valenzband
vis	sichtbares Licht
ZnPc	Zinkphthalocyanin

Kapitel 1

Einleitung

Der globale Treibhauseffekt wird vom größten Teil der Gesellschaft anerkannt und die Einsicht in die Endlichkeit fossiler Energieträger schaffen zusätzlich ein Bewusstsein für die Notwendigkeit, alternative Energiekonzepte zu erstellen. Mit dem erneuten Ausstieg Anfang des Jahres in Folge der Ereignisse um das Kernkraftwerk in Fukushima scheint es auch auf politischer Ebene keine Bestrebungen mehr zu geben, die Atomenergie für die Stromerzeugung zu nutzen. Die Welt der Photovoltaik ist in Folge dieses Umdenkens während der vergangenen Jahrzehnten rapide angewachsen.

Das gesteigerte Interesse der Gesellschaft an der Energiethematik zeigt sich nicht nur auf der politischen und wirtschaftlichen Ebene. Beispielsweise werden an vielen Hochschulstandorten Studiengänge im Bereich der erneuerbaren Energien etabliert und an vielen Stellen werden Konzepte für die zukünftige Energieversorgung entwickelt.^[9] Der Autor selbst belegte im Studiengang Mikrotechnologie an der Westsächsischen Hochschule in Zwickau den Schwerpunkt Solartechnik.

Während die Lehrinhalte an den Hochschulen sowie die Produktion von Photovoltaik-Modulen in erster Linie auf den „klassischen“, anorganischen - meist Silizium (Si)-basierten - Solarzellen beruhen, setzt sich diese Arbeit mit einer neuartigen Form von Solarzellen auseinander, den Organischen Solarzellen (OSC).

Das Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme in Dresden forscht, in enger Kooperation mit der Technischen Universität (TU) Dresden und dem Institut für Angewandte Photophysik (IAPP), neben den OSCs auch an Leuchtdioden auf Basis organischer Stoffe (OLED).^[2] Der maximale Wirkungsgrad von OSC wird auf etwa 15% abgeschätzt.^[100] Dementsprechend kann es in der Forschung nicht darum gehen, Si-Konzepte, welche eine signifikant größere Effizienz aufweisen, zu ersetzen. Vielmehr zielt die Forschung an organischen Materialien für die Stromgewinnung

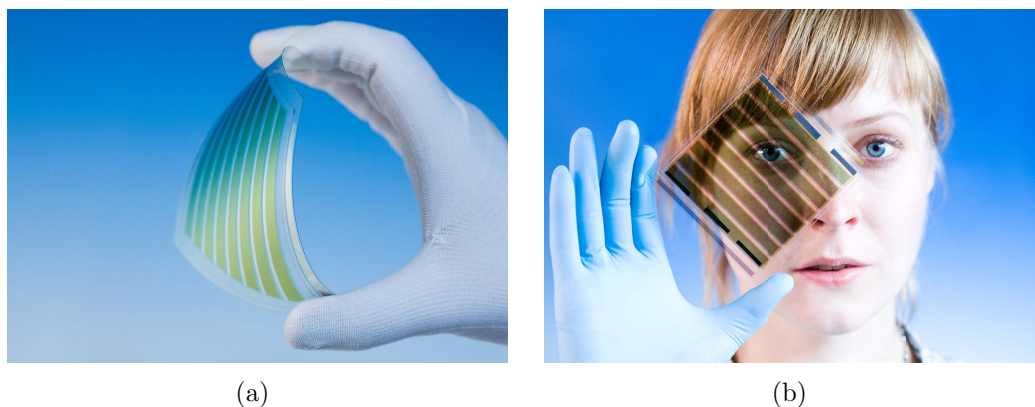


Abbildung 1.1: Am IPMS gefertigte Demonstrator-Solarzellen auf einem flexiblen Substrat (a) und in semitransparenter Form (b).

aus Solarenergie darauf ab, die bereits bestehenden Lösungen sinnvoll zu ergänzen und die Produktpalette zu erweitern.

Die verwendeten organischen Moleküle weisen mitunter sehr große Absorptionskoeffizienten auf,^[46,76,81] so dass die effektive Dicke der Solarzellen minimiert werden kann. Dies reduziert neben dem Materialverbrauch auch die Anforderungen an die Materialien. Auf ein energieintensives Tiegelziehen zur Kristallherstellung kann verzichtet werden. Beides stellt die Möglichkeit in Aussicht, kostengünstige Solarzellen herzustellen, die den zur Produktion notwendigen Energiebetrag bereits nach kurzer Zeit wieder einbringen. Die dünnen Zellen erlauben des Weiteren die Abscheidung auf flexiblen Substraten und eröffnen so Anwendungsnischen bei gebogenen Oberflächen, die für kristalline Konzepte nicht zugänglich sind.^[16,128]

Die Möglichkeit, großflächige Solarzellen über Druckprozesse herzustellen, lässt die Energiegewinnung durch OSC zusätzlich in Formen möglich erscheinen, die über Kombination vieler kleiner Zellen finanziell nicht rentabel ist. Besonders im Bereich der Architektur erscheinen die OSC, mit ihren bunten Farben und der Möglichkeit, semitransparente Zellen herzustellen, als Kandidaten für vielfältigste Anwendungen.^[17]

Das Wissenschaftsgebiet der organischen Elektronik ist relativ neu, viele Mechanismen und Phänomene innerhalb der OSC sind folglich noch nicht restlos erklärt. Zielstellung dieser Arbeit ist es, ein Stück zur Aufklärung über die Wirkungsweise von OSC beizutragen.

Das Kernstück einer Solarzelle ist die Absorptionsschicht (AL). Diese Absorptionsschicht wird im Allgemeinen aus einem Donor- und einem Akzeptorstoff gebildet. In dieser Arbeit wird die AL durch Einbringen eines zusätzlichen Donormoleküls ergänzt und die Auswirkung auf die elektrischen beziehungsweise optischen Parameter werden analysiert.

Der Grundlagenteil fällt bewusst umfangreich aus und soll so dem Leser zur Erweiterung der Kenntnisse und zur Steigerung des Interesses am Bereich der Organischen Solarzellen dienen. Zunächst werden die elektrischen Parameter zur Beurteilung von Solarzellen auf Basis der konventionellen Diskussion eingeführt. Diese Darstellung wird durch einigen Betrachtungen zu den organischen Festkörpern, besonders zu den elektrischen Phänomenen, ergänzt und schließlich werden die OSC eingeführt. Hier wird neben der grundsätzlichen Funktionsweise ein Abriss der Entstehungsgeschichte thematisiert und Leitlinien zur Erhöhung der Effizienz skizziert.

Im experimentellen Teil werden die vier verwendeten Materialien der AL näher charakterisiert und die Anlagen zur Herstellung respektive Auswertung beschrieben.

Schließlich werden die Versuche zur Variation der Absorptionsschicht ausgewertet. Die konventionellen OSC-Materialien Zinkphthalocyanin wurden dabei einmal durch Cumarin-6 ergänzt und in der Schichtzusammensetzung variiert und im anderen Fall durch den Farbstoff DCM. Zusätzlich zur Variation der AL wird die Veränderung der Solarzellenparameter in Abhängigkeit der Substrattemperatur beobachtet und diskutiert.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Photovoltaik

2.1.1 Das Spektrum der Sonne

Zur Erzeugung von elektrischem Strom aus Sonnenstrahlung sind prinzipiell zwei Wege denkbar, die Solarthermie und die Photovoltaik. Grundlage der Photovoltaik ist der sogenannte photovoltaische Effekt, der Ladungsträger innerhalb von Halbleitermaterialien durch Lichteinstrahlung trennt.

Die Sonne arbeitet wie ein gigantisches Fusionskraftwerk. Aufgrund der großen Masse wird die Materie innerhalb des Himmelskörpers so stark komprimiert, dass die Atomkerne miteinander verschmelzen. In erster Linie fusionieren Wasserstoffkerne miteinander und bilden dabei Heliumnuklide. Die dabei frei werdende Wärme erhitzt den Himmelskörper, so dass er thermische Strahlung abgibt. Die Sonnenstrahlung benötigt von der Oberfläche etwa achteinhalb Minuten für das Erreichen der Erde.

Das Sonnenspektrum außerhalb der Atmosphäre entspricht in etwa dem Spektrum eines schwarzen Strahlers bei 5800 bis 5900 K^[131] und besitzt eine Leistungsdichte von $E_0 = 1,368 \text{ kWm}^{-2}$.^[32] Beim Durchqueren der Atmosphäre kommt es neben Streuung auch zur Absorption der Strahlung durch Moleküle in der Luft. Wie in Abbildung 2.1 (b) dargestellt, haben besonders Ozon, Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf einen großen Einfluss auf das Spektrum.

Der Effekt ist von der Wegstrecke der durchquerten Luft abhängig und wird durch das Einführen von Luftmassen (engl. „air masses“, AM) berücksichtigt. Die AM-Werte ergeben sich über den in Abbildung 2.1 (a) gezeigten geometrischen Zusam-

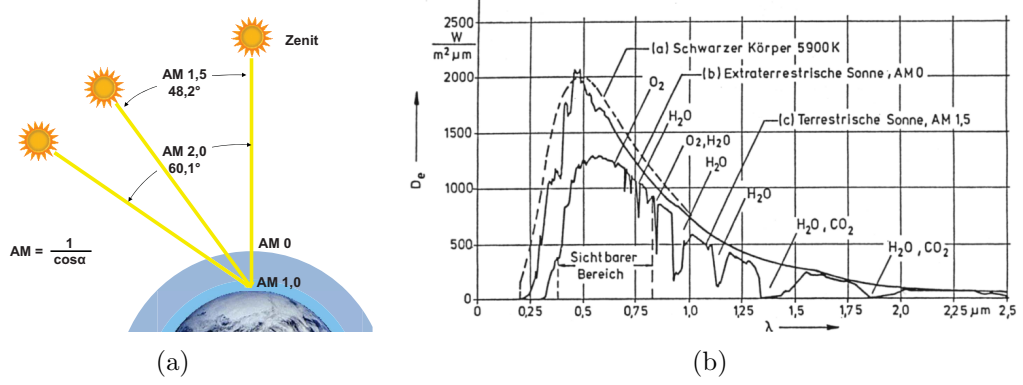


Abbildung 2.1: Geometrischer Zusammenhang zwischen Lichtweg durch die Atmosphäre und AM-Wert (a). Spektrum eines schwarzen Strahlers bei 5900 K sowie Sonnenspektrum bei AM 1,0 und AM 1,5 (b). Die Absorptionsbanden sind den entsprechenden Molekülen der Luft zugeordnet.^[71]

menhang:

$$AM = \frac{1}{\cos \alpha} \quad (2.1)$$

In Nordeuropa wird einheitlich mit $AM = 1,5$ gearbeitet, was einer geografischen Breite von $48,2^\circ$ entspricht. Für Solarzellen ergeben sich aus der Kenntnis dieses Spektrums zwei Grundanforderungen:

- Die Absorption sollte über dem gesamten Spektralbereich erfolgen und
- sämtliche einfallende Intensität sollte absorbiert werden.

2.1.2 Die Solarzelle als technisches Element

Im Folgenden werden die elektrischen Parameter einer Solarzelle eingeführt. Dies erfolgt der Anschaulichkeit halber, anhand der Diskussionen für klassische Solarzellen. Eine unbelichtete Solarzelle weist die elektrischen Eigenschaften einer Diode auf. Ihre Dioden- oder Dunkelkennlinie kann durch die Shockley-Gleichung beschrieben werden:^[71]

$$J_D = J_S \left[\exp \left(\frac{V_D}{m \cdot V_T} \right) - 1 \right] \quad (2.2)$$

mit J_D als Diodenstromdichte, der Diffusions- oder Flussspannung V_D , dem Emisionskoeffizienten m , der Temperaturspannung V_T und J_S als Sättigungssperrstrom nach:

$$J_S = \left[\left(\frac{D_h}{L_h \cdot N_D} + \frac{D_e}{L_e \cdot N_A} \right) \cdot e \cdot n_i^2 \cdot A \right] \quad (2.3)$$

Dabei ist D der jeweilige Diffusionskoeffizient der Löcher (h) und der Elektronen (e), L die Diffusionslänge, N die Konzentration der Donoren (D) und Akzeptoren

(A), n_i die intrinsische Ladungsträgerdichte, e die Elementarladung und A die durchsetzte Fläche. Für die Temperaturspannung gilt:

$$V_T = \frac{k_B \cdot T}{e} \quad (2.4)$$

mit der Boltzmann-Konstanten k_B und der absoluten Temperatur T .

Die im belichteten Fall gebildeten Ladungsträger werden durch das auf sie wirkende elektrische Feld in Sperrrichtung der Diode beschleunigt. Somit ist die entstehende Photostromdichte (J_{Ph}) der Diodenstromdichte (J_D) entgegengesetzt. Für die ideale Hellkennlinie gilt:

$$J = J_D - J_{ph} = J_S \left[\exp \left(\frac{e \cdot V}{k_B \cdot T} \right) - 1 \right] - J_{ph} \quad (2.5)$$

Bei einer realen Solarzelle treten zusätzlich parasitäre Widerstände auf, deren Wirkung und Anordnung in Abbildung 2.2 (b) dargestellt werden.^[118] Während der serielle Widerstand von ohmschen Verlusten hervorgerufen wird, die durch mangelnde Dotierung verstärkt werden können, ist der parallele Widerstand mit einer Leitungsverbindung zwischen Vorder- und Rückseite gleichzusetzen und daher oft bei schmalen Absorptionsschichten als Folge von Tunnelprozessen verstärkt sichtbar. Die Gleichung 2.5 muss in dieser Form folglich ergänzt werden:

$$J = J_S \left[\exp \left(\frac{e \cdot (V - R_S J)}{k_B \cdot T} \right) - 1 \right] + \frac{V - R_S J}{R_P} - J_{ph} \quad (2.6)$$

Zur Bestimmung der qualitativen GröÖer der Sperrwirkung wird häufig der Sättigungswert S verwendet. Dieser ergibt sich als:

$$S = \frac{J(-1V)}{J_{SC}} \quad (2.7)$$

Da die Ersatzschaltung in Abbildung 2.2 (b) für die weitere Diskussion genügt, wird das „2-Dioden-Modell“ - die derzeit genaueste Ersatzschaltung für Solarzellen - hier nicht eingeführt.

Die Betrachtung der Kennlinien einer idealen Solarzelle in Abbildung 2.2 (a) zeigt den um J_{ph} verschobenen Verlauf der Helllinie sowie elektrische GröÖen zur Beurteilung einer Zelle: Die Kurzschlussstromdichte J_{SC} entspricht der Photostromdichte und liegt beim Spannungswert 0 V vor. Wenn kein Strom fließt, liegt die Leerlaufspannung V_{OC} an.

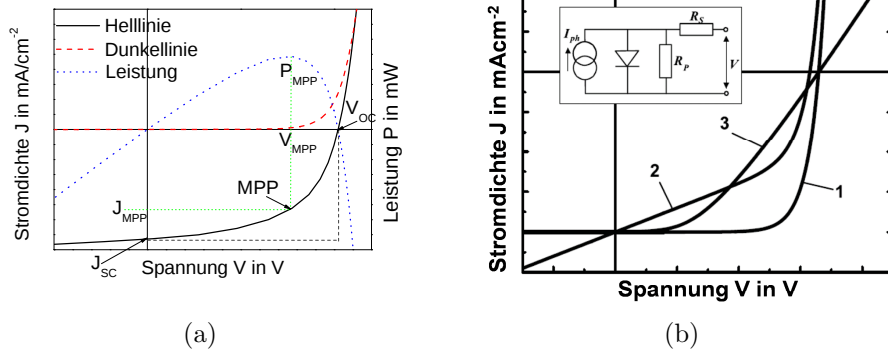


Abbildung 2.2: Darstellung der Hell- und Dunkelkennlinie sowie des Verlaufes der Leistung (a). Ersatzschaltung und Veränderung der Helllinie durch Variation der Widerstände (b) (1: ideal; 2: R_P zu klein; 3: R_S zu groß).

Der Punkt maximaler Leistung (P_{MPP}) wird als MPP¹ bezeichnet. Es gilt:

$$P_{MPP} = V_{MPP} \cdot I_{MPP} = V_{MPP} \cdot J_{MPP} \cdot A \quad (2.8)$$

Als Füllfaktor FF bezeichnet man den Quotienten aus der theoretischen Maximalleistung und tatsächlicher Maximalleistung:

$$FF = \frac{V_{MPP} \cdot J_{MPP}}{V_{OC} \cdot J_{SC}} \quad (2.9)$$

Daraus folgend lässt sich der Wirkungsgrad η bestimmen:

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_0} = \frac{V_{MPP} \cdot J_{MPP} \cdot A}{P_0} = \frac{FF \cdot V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot A}{P_0} \quad (2.10)$$

2.1.3 Arten von Solarzellen

Die Grundlage der Photovoltaik, der photovoltaische Effekt, wurde bereits 1839 von Becquerel beobachtet.^[10] Die Fertigung der ersten Solarzelle - auf Basis von Silizium (Si) - erfolgte 1954 im Zuge der Forschung an Halbleitermaterialien in den Bell Laboratories.^[24] Dieser Entwicklung wurde zunächst wenig Beachtung geschenkt. Mit dem Beginn der Raumfahrt stieg das Interesse schlagartig. Solarzellen wurden als Energielieferanten für autark arbeitende Satelliten interessant. Dementsprechend bestanden die Anforderungen an die weiterhin Si-basierten Zellen vor allem im Erreichen eines hohen Wirkungsgrades sowie einer großen Lebensdauer und Widerstandsfähigkeit gegen hochenergetische Strahlung. 1960 lag die Effizienz bei etwa 10,4%.^[71]

Mit dem Aufkommen transportabler elektrischer Geräte und vom Netz unabhän-

¹MPP - engl. „maximum power point“

gig arbeitender Maschinen sowie erster kommerziell erhältlicher Module nahm der Markt für Solarzellen weiter an Größe zu. Die Ölkrisen in den 1970er Jahren gaben der Entwicklung auf dem gesamten Solarzellensektor zusätzlichen Antrieb. Der Markt an Solarmodulen und -anlagen gewann schließlich im Zuge des staatlich forcierten Ausbaus erneuerbarer Energien seit dem Jahr 2000 in vielen Ländern noch einmal an Größe.

Trotz der großen Bandbreite an möglichen Konzepten nimmt die Si-basierte Dünnschichttechnologie nach wie vor das größte Volumen ein. Der Trend bewegt sich durch zunehmende Wirkungsgrade im Bereich der poly- oder multikristallinen Zellen langsam weg von der Einkristalltechnologie, welche allerdings noch immer einen großen Teil ausmacht.^[7] Obwohl auf Silizium basierende Zellen prinzipiell gute Wirkungsgrade erreichen können (knapp 25% im Labor), ist Silizium als indirekter Halbleiter den direkten durch den geringeren Absorptionskoeffizienten in seinen Möglichkeiten unterlegen. Grund für die Führungsrolle des Siliziums ist neben dem Wissen, welches aus dem Bereich der Mikrotechnologie oft übernommen werden kann, vor allem das Vorhandensein großer Mengen der Ausgangsprodukte, wie Silizium-Wafer für monokristalline Zellen.^[37]

Durch das Ziel geringeren Rohstoffverbrauches zwecks Gewicht- und Kosteneinsparungen und durch die geringeren Abmessungen der Dünnschichtzellen, mit Dicken im Bereich weniger Mikrometer, gewinnen diese zunehmend an Bedeutung. In diesen Materialien können die Diffusionslängen der Elektronen geringer sein und Korngrenzen können toleriert werden, so dass im Ganzen weniger hohe Anforderungen an die Reinheit der Grundstoffe gestellt werden können.^[131] Die Herstellungsprozesse können verschiedenste Formen wie thermische Verdampfung, Elektrodeposition, Glimmentladung, Siebdruck, Molekularstrahlepitaxie oder chemische Gasphasenabscheidung (CVD) annehmen.^[71]

Im Folgenden sollen wichtige Vertreter kurz genannt werden. Dünnschichtzellen auf Basis von amorphem Silizium wurden bereits 1976 von Carlson hergestellt^[22] und erreichen heute einen Wirkungsgrad von etwa 13%. Ein Hindernis für die Anwendung verschiedener direkter Halbleiter besteht darin, dass sie sich nicht gleichsam gut p- und n-dotieren lassen. Als Folge werden oftmals Heteroübergänge (engl. „heterojunctions“) eingesetzt.^[131]

Ternäre Chalkopyrite (CuInSe_2 und CuInS_2) besitzen durch ihre starke Absorption die Möglichkeit, bereits mit einer Dicke von 1-2 μm zu arbeiten. Die Wirkungsgrade von Zellen mit CuInSe_2 liegen heute bei etwa 19,5%.^[102] Problematisch ist hier der Umgang mit Selen, weshalb zunehmend an CuInS_2 geforscht wird.

Die Verwendung von Cadmium-Tellurid (CdTe) wurde von J.J. Loferski auf Grund guter optischer und elektronischer Eigenschaften bereits 1956 vorgeschlagen.^[74] Da

Cadmium ein giftiges Schwermetall ist, kann von einer großflächigen Anwendung für den privaten Gebrauch allerdings nicht ausgegangen werden. Die Zellen erreichen einen Wirkungsgrad von circa 16,5%.^[102]

Oben beschriebene Zellen zählen allesamt zu den anorganischen Zellen. Im Bereich Organischer Solarzellen (engl. „organic solar cells“, OSC) unterscheidet man hinsichtlich zweier Wirkprinzipien zwischen farbstoffangereicherten (engl. „dye-sensitized“, DSSC) oder „Grätzel-Zellen“ auf der einen Seite und den auf Heteroübergängen basierenden Zellen. Die Grätzel-Zellen arbeiten mit einem schnell regenerierenden photochemischen Prozess^[41,88,128] und adaptieren in gewisser Weise den Lichtsammelkomplex der Photosynthese. Die Zellen auf Basis eines Heteroüberganges wurden zum ersten Mal ausführlich von Tang 1986 beschrieben^[112] und können auf zweierlei Arten hergestellt werden: durch Lösungsprozesse bei Polymeren oder durch thermisches Aufdampfen von sogenannten kleinen Molekülen (engl. „small molecules“).^[54]

Während die Polymerzellen aufgrund ihrer großen delokalisierten π -Elektronensysteme Vorteile hinsichtlich des Ladungstransportes aufweisen und durch ihre Länge eine günstige Struktur innerhalb der abgeschiedenen Schichten liefern, gestaltet es sich durch den Herstellungsprozess über Lösungen zunehmend problematisch, komplex strukturierte Diodenarchitekturen herzustellen. Bei thermischen Verdampfungen im Hochvakuum liegt eine solche Einschränkung nicht vor, doch ist dieser Prozessweg durch die benötigten Vakua energieintensiv und technisch aufwendig. Als Folge ausgeklügelter Architekturen schlossen die small-molecule-Solarzellen mit ihren Effizienzen zunehmend zu den Polymer-Zellen auf. Mittlerweile ist ein Gleichstand bei einer Effizienz von etwa 8,3% erreicht.^[1,39]

Die Attraktivität von OSCs ergibt sich unter anderem aus der Möglichkeit, großflächige, leichte Zellen herzustellen, die auf flexiblen Substraten (Folien) abgeschieden werden können und so ein Anbringen auf gebogenen Flächen erlauben. Desweiteren ist die Produktion von semitransparenten und farbigen Zellen denkbar, die neue Anwendungsfelder im Architekturbereich eröffnen. Schließlich kann bei der Produktion von OSCs auf die energie- und kostenintensive Herstellung hochreiner Einkristalle verzichtet werden, was die Energierücklauftrate deutlich erhöht.

Derzeitige OSCs besitzen Lebensdauern von etwa 1000 Stunden unter permanenter Beleuchtung, womit sie sich knapp an der Grenze befinden, um am Markt zumindest in Nischen angeboten zu werden. Konsequenterweise beginnen Firmen die Herstellung erster Produkte.^[4] Die geringe Lebensdauer ist Folge von Photodegradation der Moleküle und von Oxidationsprozessen.^[83,89] Eindringender Sauerstoff wirkt nicht nur chemisch durch die Molekülveränderungen, sondern auch als n-Dotant in den entsprechenden Schichten und verändert so die elektrischen

Eigenschaften der Solarzelle. Analog zur OLED-Technik² wird daher eine Verkapselung der Zellen vorgenommen. Um einen signifikanten Marktanteil zu erhalten, müssen Wirkungsgrad und Lebensdauer deutlich erhöht werden - die Werte von kristallinem Silizium mit 15% Wirkungsgrad und einer Lebensdauer von 25 Jahren sind die zu erstrebenden Werte.^[100]

²OLED - organic light emitting diode.

2.2 Organische Halbleiter

2.2.1 Begriff, Bindungen, Anregung

Organische Stoffe

Der Begriff „organisch“ beschreibt hier gemäß der chemischen Definition Kohlenwasserstoffverbindungen. Im Bereich der organischen Halbleiter unterscheidet man zwischen sogenannten kleinen Molekülen und Polymeren.^[21] Kleine Moleküle sind hier im Sinne von Einzelbausteinen zu verstehen. Polymere sind große, kettenförmigen Moleküle, die aus sich wiederholenden Monomeren aufgebaut sind. Beispiele für beide Arten sind in Abbildung 2.3 (a) dargestellt.

Bindungen in organischen Festkörpern

Die Elektronen eines Atoms halten sich in sogenannten Atomorbitalen (AO) auf. Dies sind räumliche Gebilde, welche die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons um den Kern beschreiben. Gehen zwei Atome eine chemische Bindung ein, ist dies gleichbedeutend mit einer Überlagerung der einzelnen AOs, es bildet sich ein Molekülorbital (MO). MOs können nicht exakt beschrieben werden, sie müssen durch Näherungsverfahren, wie das LCAO-Verfahren³ berechnet werden. Als Ergebnis erhält man sogenannte bindende und antibindende MOs (letztere mit einem „*“ gekennzeichnet). Bindende MOs liegen energetisch niedriger als die Ausgangsatomorbitale und werden daher freiwillig eingegangen. Antibindende sind energetisch ungünstiger und sorgen folglich für eine Schwächung der Bindung. Sie sind daher im Grundzustand eines Moleküls unbesetzt. Eine Darstellung der entsprechenden Orbitale ist in Abbildung 2.3 (b) für das Benzol-Molekül gegeben. Die MOs, bei denen die Elektronendichte zwischen den Molekülen am größten ist, nennt man σ -Bindungen (rot). Sie sind die stabilsten Bindungen und bilden das Rückgrat eines jeden Moleküls.^[21] Die entsprechenden Energien lassen sich in einem „Molekülorbitalschema“ verdeutlichen, welches in Abbildung 2.3 (c) exemplarisch dargestellt ist.

Neben den σ -Bindungen sind auch die für die weitere Diskussion wichtigen π -Bindungen dargestellt. Für die Bildung einer π -Bindung müssen beteiligte Kohlenstoffatome hybridisieren. Dies bedeutet, dass sich s- und p-Orbitale durch geringen Energieaufwand überlagern und so entartete Hybridorbitale bilden. Je nach Beteiligung bestimmter Orbitale werden die Hybride als sp , sp^2 oder sp^3 Orbitale

³LCAO - linear combination of atomic orbitals.^[61]

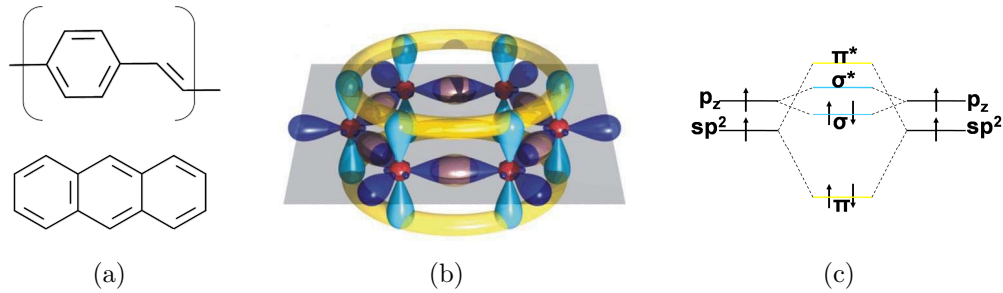


Abbildung 2.3: Strukturformeln von Polyparaphenylvinylen (PPV), einem heute in der organischen Halbleitertechnik eingesetztem Polymer (oben), und Anthracen, ein typischer organischer Halbleiter (unten) (a). Schematische Darstellung der Orbitale im Benzen-Molekül (b)^[118] und vereinfachtes Energieniveauschema mit bindenden sowie antibindenden σ - und π -Bindungen (c).

bezeichnet. Bei der sp^2 -Hybridisierung liegen alle Hybridorbitale in einer Ebene (dunkelblau). Senkrecht dazu stehen die p_z -Orbitale (hellblau), welche durch „seitliche Überlappung“ die π - und damit eine Doppelbindung erzeugen. π -Bindungen sind schwächer und reaktiver als σ -Bindungen.^[61] Treten in einem Molekül konjugierte Doppelbindungen (Doppel- und Einfachbindungen alternieren) auf, so können die Elektronen der π -Bindungen sich über das gesamte Molekül verteilen - man spricht von delokalisierten π -Elektronensystemen (gelb).

Organische Festkörper sind Van-der-Waals-gebunden und unterscheiden sich entsprechend zu den kovalenten oder ionischen Festkörpern stark im Bereich Härte, Schmelztemperatur, Permittivität und durch das geringe Vorhandensein von delokalisierten Bloch-Wellen (letzteres im Vergleich zu Halb-/Leitern). Die Festkörper können in (poly-)kristalliner oder amorpher Form vorliegen. Kristalline Bereiche sind besonders bei kleinen Molekülen mit planarem Aufbau (wie Anthracen, Perylenen oder Phthalocyaninen) zu finden sowie durch spezielle Verfahren bei manchen Polymeren zu erzeugen. Die meist mikrokristallinen Schichten weisen typische Kristallitgrößen im Bereich von 20-400 nm auf, welche stark anisotrope Eigenschaften und hohe Beweglichkeiten für Ladungsträger sowie Exzitonen aufweisen. Amorphe Materialien sind bei kleinen Molekülen vor allem im OLED-Bereich und bei fast allen Polymeren zu finden. Sie weisen eine glatte Oberfläche und eine im Allgemeinen gute Dotierbarkeit sowie geringe Beweglichkeiten auf.

Optische Anregung

Durch Absorption von Licht können Elektronen der Moleküle in einen höheren Zustand gelangen. In Abhängigkeit der Energiedifferenz ΔE_{Gap} zwischen diesen beiden Zuständen können Photonen der Frequenz ν absorbiert werden (h ist das

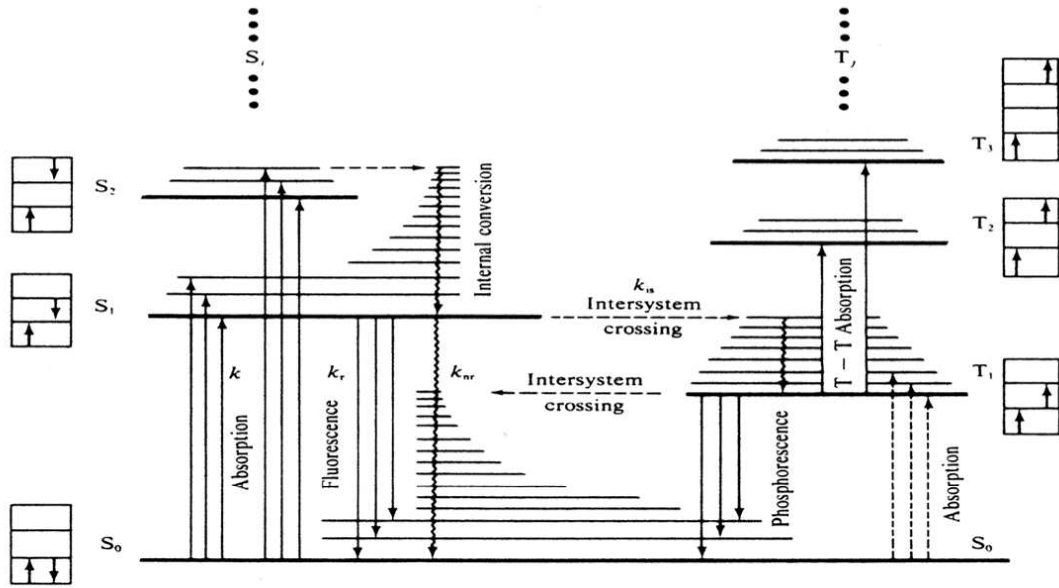


Abbildung 2.4: Allgemeine Darstellung der optischen Prozesse, die bei Wechselwirkung mit Licht auftreten (Jablonski-Diagramm).^[96] Grundzustand S_0 und die zugehörigen Singulett- bzw. Triplett-Anregungszustände S_i/T_i . Die k -Werte beschreiben die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten.

plancksche Wirkungsquantum):

$$\Delta E_{Gap} = h \cdot \nu \quad (2.11)$$

Es ergeben sich entsprechend Übergänge von Elektronen aus bindenden in anti-bindende Orbitale (z.B. $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$). Die bei der Wechselwirkung mit Licht beteiligten Prozesse können in einem Jablonski-Diagramm wie in Abbildung 2.4 dargestellt werden. Für die Diskussion von Solarzellen ist es wichtig, den Prozess der Absorption eines Photons bei gleichzeitiger Anregung eines Elektrons vom Singulett-Grundzustand S_0 in einen angeregten Zustand S_i zu betrachten. Die bei Solarzellen unerwünschten Rekombinationsprozesse werden im Falle einer Photonenabgabe als Lumineszenz, im strahlungslosen Fall als innere Umwandlung (IC)⁴ bezeichnet. Die innere Umwandlung (auch Relaxation) erfolgt durch die Wechselwirkung mit Phononen. Kehrt sich die Spinrichtung eines angeregten Elektrons um, so ist der Gesamtspin der Elektronen ungleich null. Dieser Vorgang wird Interkombination (ISC)⁵ genannt. Die Folge ist die Bildung eines Triplett-Zustandes. Lumineszenz aus einem Triplett-Zustand wird als Phosphoreszenz, aus

⁴IC - „internal conversion“.

⁵ISC - „intersystem crossing“.

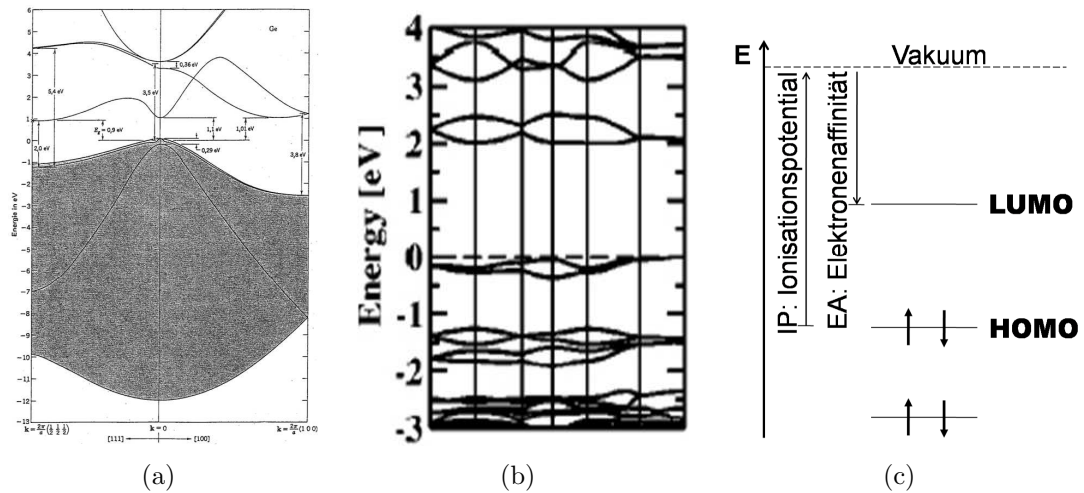


Abbildung 2.5: Darstellung der Bänder von Germanium^[68] (a) und Anthracen^[56] (b). Exemplarische Darstellung von HOMO und LUMO sowie den daraus in Näherung resultierenden Größen Elektronenaffinität und Ionisationspotential (c).

einem Singulett-Zustand als Fluoreszenz bezeichnet.

2.2.2 Energieniveaus, Exzitonen

Orbitale und Bänder

Aus dem Bereich der klassischen Festkörperphysik ist bekannt, dass die diskreten Energieniveaus der Atome sich in einem Festkörper überlagern und so quasi-kontinuierliche Energiebänder und Bandlücken entstehen^[58]. Auch in organischen Festkörpern können Bänder entstehen, insbesondere wenn dieser in kristalliner Form vorliegt. Ein Vergleich der Bandstruktur von Germanium und Anthracen, wie sie in Abbildung 2.5 (a) und (b) dargestellt sind, zeigt, dass die Bänder des Anthracen nicht nur komplexer, sondern auch schmäler als die des Germaniums sind. Aufgrund der geringen Überlappung der einzelnen Molekülorbitale im Anthracen beträgt die Bandbreite etwa 0,2 eV (bei Germanium etwa 2 eV). Da bei organischen Festkörpern oftmals kein kristalliner Aufbau vorhanden ist und die Bänder ähnlich wie die MOs liegen, genügt im Allgemeinen die Darstellung der Molekülorbitale. In Analogie zum Leitungs- und Valenzband (LB, VB) des Bändermodells wird hier das oberste voll besetzte MO als HOMO⁶ und das unterste unbesetzte MO als LUMO⁷ bezeichnet (vgl. Abb. 2.5 (c)).^[21] Im Vergleich zur Gasphase weisen Festkörper zwei Unterschiede für die Energieniveaus auf. Zum einen wird die Bandlücke zwischen dem eigentlichen VB und LB durch die elektronische Polarisation (P_e und P_h) abgesenkt. Dies bedeutet, dass Elektronen im LB und

⁶HOMO - „highest occupied molecular orbital“.

⁷LUMO - „lowest unoccupied molecular orbital“.

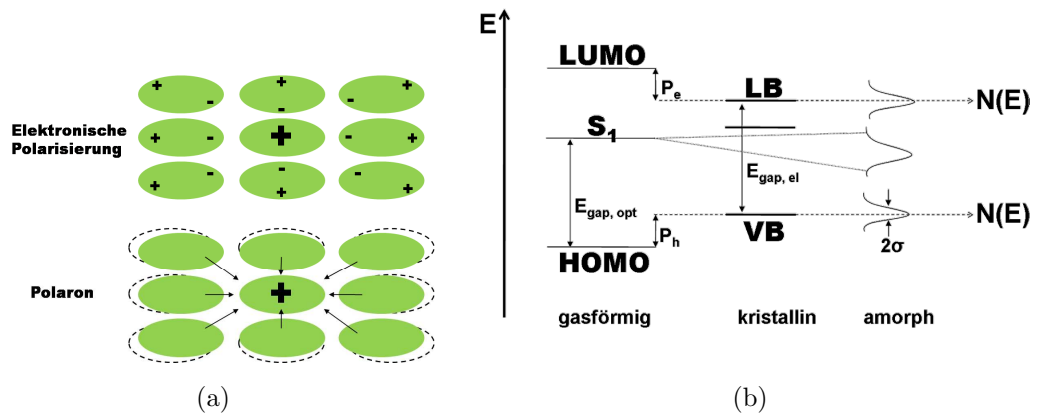


Abbildung 2.6: Darstellung der elektrischen Polarisierung und der Verzerrung des Festkörpers durch die Ladung sowie die daraus resultierende Bildung eines Polarons (a). Darstellung der Energieniveaus und Bandlücken für Moleküle in der Gasphase sowie kristallinem und amorphem Festkörper (b).

Löcher im VB eine Ladungsverschiebung in angrenzenden Molekülen bewirken. Darüber hinaus führen Ladungsträger zu einer lokalen Deformation der Moleküle in ihrer Nähe (siehe auch Abb. 2.6 (a)). Diese „Deformationswolke“ wird auch als „Polaron“ bezeichnet. Im Gegenteil zu den Kristallen ist in amorphen Festkörpern zusätzlich eine gaußförmige Verteilung der Energieniveaus vorhanden (siehe Abb. 2.6 (b)).

Exzitonen

Ein Hauptmerkmal der organischen Festkörper ist die Ausbildung von stark gebundenen Exzitonen. Exzitonen sind Quasiteilchen, die Elektron-Loch-Paare beschreiben. Gelangt ein Elektron (durch thermische oder optische Anregung) in einen höheren Energiezustand, hinterlässt es im Ausgangszustand ein Elektronenloch oder „Defektelektron“. Zwischen dem Elektron und dem Loch (letzteres selbst ein Quasiteilchen) besteht gemäß der Coulomb-Wechselwirkung eine anziehende Kraft und folglich eine potentielle Energie. Um aus dem Exziton zwei freie Ladungsträger zu gewinnen, muss die sogenannte Exzitonenbindungsenergie ($E_{Ex,Bin}$) überwunden werden.

Im Bereich der kovalenten Halbleiter werden die Exzitonen bei Solarzellen weniger thematisiert, da diese bereits durch die Energie aus der Umgebungstemperatur thermisch dissoziieren.

Die energetischen Unterschiede zwischen kovalenten und exzitonischen Festkörpern können der Abbildung 2.7 (a) entnommen werden. Exemplarisch wurden hier ein kovalenter ($\epsilon_r = 15$) und ein exzitonischer ($\epsilon_r = 3$) Festkörper angenommen und

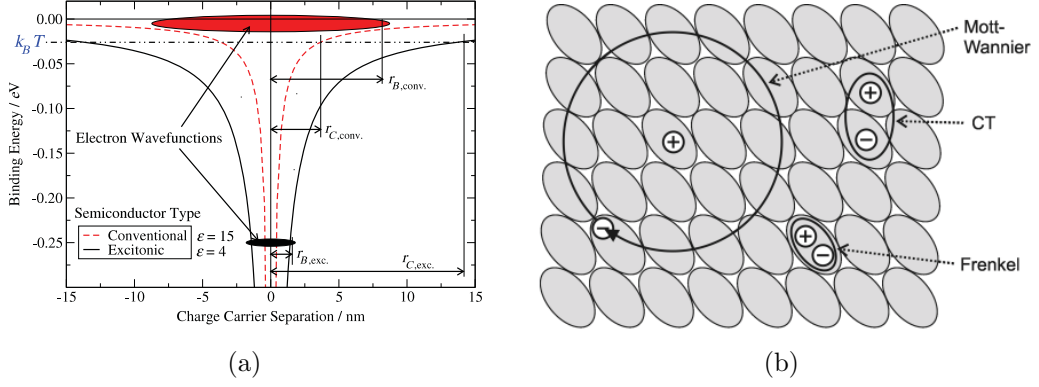


Abbildung 2.7: Energetische Modellbetrachtung zwischen kovalentem und exzitonicem Festkörper (a).^[100] Schematische Darstellung von Frenkel- und Wannier-Mott-Exziton und CT-Zustand nach (b).^[96]

die Elektronenreichweite als Bohrradius r_B genähert. Der Coulombradius r_C ist jeweils derjenige Radius, für den das Coulombpotential der thermischen Energie $k_B T$ aus der Umgebung entspricht. Erkennbar ist, dass die Elektronenreichweite bei exzitonicen Festkörpern unterhalb der Coulombreichweite liegt. Folglich werden Ladungsträger hier lokalisiert betrachtet. In der Theorie gibt es zwei klassische Beschreibungssmodelle für die Exzitonen, welche beide einen Extremfall darstellen. Wannier-Mott-Exzitonen gehen von einer kleinen Exzitonenbindungsenergie und einem großen Elektron-Loch-Abstand aus (kovalenter Festkörper), während Frenkel-Exzitonen den Fall organischer (allgemein „exzitonicer“) Festkörper beschreiben, bei dem Elektron und Loch räumlich nahe beieinander vorliegen. Beide Fälle sind in der Abbildung 2.7 (b) dargestellt. Für tiefere Einblicke in die Theorie der Exzitonen siehe auch in der angegebenen Literatur.^[51]

Ein gebildetes Exziton kann sich durch Diffusion innerhalb des Festkörpers bewegen. Die Größe der zurückgelegten Strecke wird dabei mit der Exzitonenlebensdauer τ_{Ex} und der Diffusionskonstanten D_{Ex} als Exzitonendiffusionslänge L_D definiert.^[33,64]

$$L_D = \sqrt{\tau_{Ex} \cdot D_{Ex}} \quad (2.12)$$

Die Dissoziation der Exzitonen erfolgt über die Bildung von Ladungstransfer (CT)⁸ Zuständen.^[27,67] Die Theorie dafür wurde erstmalig von Onsager beschrieben^[87] und durch Einführen von Lebensdauern der CT-Zustände durch Braun verbessert.^[19] Das Onsager-Braun-Modell beschreibt eine schrittweise Dissoziation über verschiedene CT-Zustände und bezieht vor allem den Abstand zwischen Elektron und Loch mit ein. Allerdings werden einige vereinfachende Annahmen getroffen, wie vollständige Ordnung der Energieniveaus (nur in Einkristallen vorhanden)

⁸CT - „charge transfer“.

und Dissoziation der CT-Exzitonen innerhalb eines einzigen Mediums anstelle des Donor-/Akzeptor-Paares.^[57] Weitere Beschreibungsmöglichkeiten werden zur Zeit diskutiert,^[28] können im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht näher ausgeführt werden.

Als Rekombinationsmechanismen für angeregte Zustände und Ladungsträger liegen drei Mechanismen vor, die im Folgenden betrachtet werden sollen. Einen tieferen Einblick ermöglichen die angegebenen Literaturstellen.^[28,38,96]

Von geminaler (oder paarweiser) Rekombination spricht man, wenn sich aus einem Exziton ein CT-Zustand gebildet hat, welcher anstatt vollständig zu dissoziieren wieder in den Singulett-Zustand des Exzitons übergeht und schließlich relaxiert. Eine nicht-geminale (oder bimolekulare) Rekombination kann über verschiedene Prozesse hervorgerufen werden. Ein Mechanismus ist die Rekombination von freien Elektronen mit freien Löchern, was als Band-zu-Band-Übergang bezeichnet wird. Weitere Prozesse sind die Auger-Rekombination oder die Rekombination über vorhandene energetische Fallenzustände (engl. „traps“) zwischen LUMO und HOMO. Letztere wird als indirekte bimolekulare Rekombination bezeichnet und wurde für anorganische Halbleiter bereits früh durch Shockley, Read und Hall beschrieben.^[44,107] Der dritte Mechanismus ist eine Abwandlung des ersten. Auch bei der Triplett-Rekombination dissoziiert der bereits gebildete CT-Zustand nicht, sondern es bildet sich wieder ein Exziton. In diesem Falle ändert sich aber die Spinrichtung des angeregten Elektrons und es bildet sich ein Triplett-Exziton.

2.2.3 Elektrische Leitung und Dotieren

Ladungstransport

Nach dem klassischen Drude-Modell für die elektrische Leitung gilt für die Leitfähigkeit κ mit der Zustandsdichte n und der Beweglichkeit μ ⁹ der Ladungsträger:

$$\kappa = n \cdot \mu \quad (2.13)$$

Für die Stromdichte $\vec{j}$ durch eine Fläche $\vec{A}$ unter Wirkung einer elektrischen Feldstärke $\vec{F}$ gilt:

$$\vec{j} = q \cdot n \cdot \vec{v}_D = q \cdot \kappa \cdot \vec{F} \quad (2.14)$$

wobei q die Ladung und $\vec{v}_D$ die Driftgeschwindigkeit darstellen. Für die Stromstärke gilt folglich $\vec{I} = \vec{j} \cdot \vec{A}$. Anders als bei den Metallen ist die Gleichung 2.14 für Halbleiter kein linearer Zusammenhang zwischen $\vec{j}$ und $\vec{F}$, da die Beweglichkeit und

⁹Zur Vereinfachung werden μ und D im Rahmen dieser Arbeit nicht als Tensoren diskutiert.

die Ladungsträgerdichte selbst Funktionen der elektrischen Feldstärke sind. Neben dem feldinduzierten Strom bildet sich eine Diffusionsstromdichte¹⁰ $\vec{j}_{diff}$ aus. Mit der zugehörigen Diffusionskonstanten D ergibt sich nach dem Fickschen Gesetz:¹¹

$$\vec{j}_{diff} = -D \cdot (\vec{\nabla} \cdot n) \quad (2.15)$$

und für die Diffusionskonstante:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{e} \cdot \mu \quad (2.16)$$

Die mittlere freie Weglänge L eines Ladungsträgers ergibt sich aus der mittleren Lebensdauer τ , der Beweglichkeit μ des Ladungsträgers und der Feldstärke F zu:

$$L = \mu \cdot \tau \cdot F \quad (2.17)$$

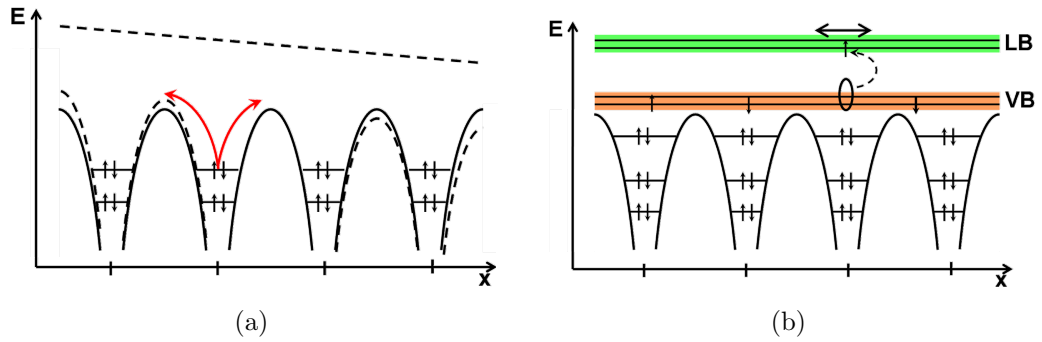


Abbildung 2.8: Betrachtung des Hopping-Transportes (a) und Darstellung von Valenz- sowie Leitungsband (b) für den eindimensionalen Fall. Das elektrische Feld der Atome ist über Coulomb-Trichter dargestellt. Der Hopping Transport wird durch ein äußeres Feld in eine Richtung bevorzugt (gestrichelte Linien).

Der Prozess des Ladungstransportes liegt auf mikroskopischer Ebene zwischen zwei Extrema, dem Band-transport und dem sogenannten Hopping-Transport. Einen entscheidenden Einfluss auf die Art des Transportes hat die Morphologie der entsprechenden Leitungsschicht. In stark geordneten Kristallen überwiegt der Bandtransport, wobei die Beweglichkeit μ um Größenordnungen unterhalb der von kristallinem Silizium liegt.^[21] In amorphen Schichten hingegen liegt der Hopping-Transport vor, bei dem die Ladungsträger von einem Molekül zum nächsten „hüpfen“ und jeweils auf einem Molekül lokalisiert vorliegen. Die Beweglichkeit liegt hier bei maximal $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, aber oft weit darunter. Während die Beweglichkeit

¹⁰auf mikroskopischer Ebene wird im Regelfall mit den entsprechenden Stromdichten anstelle der makroskopischen Ströme gearbeitet.

¹¹ $\vec{\nabla}$ ist der Nabla-Operator.

beim Bandtransport in Form eines Potenzgesetzes von der Temperatur abhängt,

$$\mu_{Band}(T) \propto T^{-n}; n = 1...3 \quad (2.18)$$

liegen für den Hopping-Transport eine Aktivierungsabhängigkeit bezüglich der Temperatur und eine zusätzliche Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke F vor:

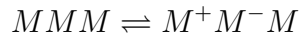
$$\mu_{Hop}(F, T) \propto \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\beta \sqrt{F}}{k_B T}\right) \quad (2.19)$$

Der Hopping-Transport kann als thermisch aktivierter Sprung über eine Potentialbarriere interpretiert werden und weist somit eine größere Beweglichkeit bei steigender Temperatur auf. Der eindimensionale Fall ist in Abbildung 2.8 unter Verwendung von Coulomb-Trichtern vereinfacht dargestellt. Der Transport findet ohne elektrisches Feld statistisch statt (Diffusion), unter angelegtem Feld hingegen liegen die Barrieren auf der rechten Seite tiefer und es ergibt sich eine Vorzugsrichtung für den Sprung.

Dotieren

Die in dieser Arbeit verwendeten Leitungsschichten wurden zur Erhöhung der Leitfähigkeit dotiert. Der Prozess „Dotieren“ beschreibt das gezielte Einbringen von Fremdmaterial in ein Grundmaterial. Der grundlegende Prozess soll im Folgenden kurz dargestellt werden, die Besonderheiten des Dotierens bei organischen Festkörpern kann der Literatur entnommen werden. ^[84,93,124]

Ein eigenleitender oder intrinsischer Halbleiter liegt vor, wenn die Löcher oder Elektronen nur aus dem eigenen Material (M) thermisch erzeugt werden. ^[108]

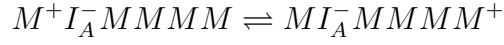
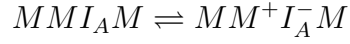


Die intrinsische Ladungsträgerdichte n_i wird durch die Bandlückenenergie E_{Gap} und die Temperatur T bestimmt. Es gilt:

$$n_i = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{Gap}}{k_B T}\right) \quad (2.20)$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante und N_0 die effektive Zustandsdichte. Extrinsischen Halbleitern wurden zusätzlich Akzeptoren (p-dotieren) beziehungsweise Donatoren (n-dotieren) beigemischt. Durch deren Anwesenheit wird die Zustandsdichte einer Ladungsträgerart erhöht. Zunächst ergibt sich ein CT-Zustand (s.o.),

der dann dissoziieren kann. Für Akzeptoren (I_A) gilt:



Für den dotierten Fall ergeben sich als Zustandsdichte der Elektronen n_e und der Löcher n_h mit den effektiven Zustandsdichten des Leitungs- N_L und Valenzbandes N_V , der Energie der Leitungsbandunterkante E_L und der Valenzbandoberkante E_V und der Fermi-Energie E_F :

$$n_e = N_L \cdot \exp\left(-\frac{E_L - E_F}{k_B T}\right), n_h = N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right) \quad (2.21)$$

Die Ladungsträgerkonzentration kann weiterhin durch äußere Einwirkungen wie Photogeneration, Injektion über elektrische Kontakte und Feldeffekt-Dotieren erhöht werden.

2.3 Organische Solarzellen

2.3.1 Funktionsprinzip

Allgemein ergeben sich folgende Schritte beim Umwandeln von Licht in elektrischen Strom innerhalb OSCs:

- *Absorption* des Photons und Generation eines Exzitons
- *Diffusion* des Exzitons zur Grenzschicht
- *Dissoziation* und Generation der freien Ladungsträger
- *Ladungstransport* zu den entsprechenden Elektroden.

Die ersten hergestellten OSCs waren als Schottky-Zellen konzipiert. Sie bestanden aus einer einzigen organischen Schicht umgeben von zwei Metallelektroden, mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten.^[23,129] Seit Tangs Veröffentlichung im Jahre 1986^[112] hat sich der Aufbau eines Heteroübergangs in der Absorptionsschicht (engl. „absorption layer“, AL) als fester Bestandteil etabliert. Die Kombination von Absorbermaterialien mit verschiedenen Lagen der Energieniveaus in der AL erlaubt eine effektivere Ladungsträgertrennung durch das erzeugte elektrische Feld zwischen den Molekülarten.^[54] Für die Energiedifferenz der LUMO oder HOMO von Donor (D) und Akzeptor (A) muss mindestens gelten, dass diese größer ist als die Exzitonenebindungsenergie $E_{Bin,Ex}$:

$$\Delta E = E_D - E_A > E_{Bin,Ex} \quad (2.22)$$

Die tatsächlich notwendige Größe dieser Energielücke ist nicht vollständig geklärt, Berechnungen legen allerdings eine Energiedifferenz von 0,3-0,5 eV nahe.^[20,45] Die Dissoziation der Exzitonen verläuft, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, als Mehrstufenprozess über CT-Zustände.^[14,85] Die wichtigen Schritte sind vereinfacht in Abbildung 2.9 dargestellt.

Tangs Zelle bestand noch aus einem planaren Übergang zwischen den D/A-Komponenten (siehe Abb. 2.11 (a)). Aufgrund der geringen Exzitonendiffusionslänge können nur in unmittelbarer Nähe des Übergangs gebildete Exzitonen den Übergang erreichen und dissoziieren. Eine maßgebliche Verbesserung des nutzbaren Volumens wurde von Hiramoto *et al.* 1991 durch Einführen eines „bulk heterojunction“ (BHJ) (siehe Abb. 2.11 (b)),^[50] das heißt eines interpenetrierenden Netzwerkes, erreicht. Das BHJ-Prinzip hat den Vorteil, dass der Übergang vorwiegend innerhalb der Diffusionslänge der Exzitonen (vgl. Formel 2.2.2) liegt.

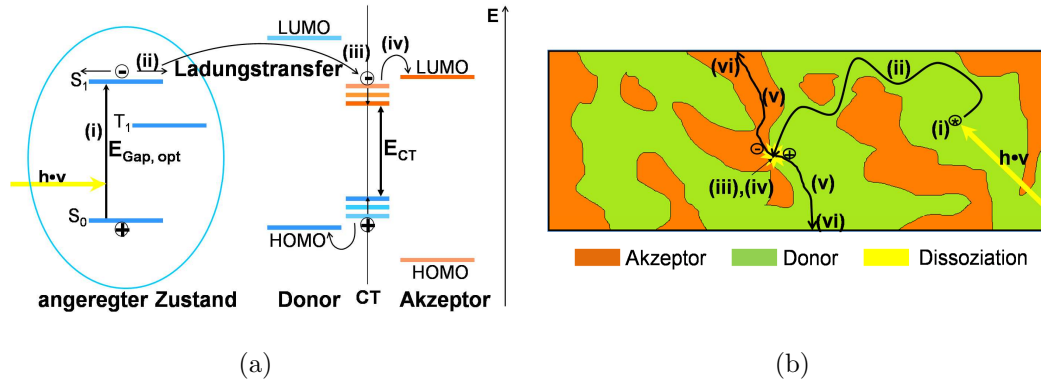


Abbildung 2.9: Allgemeine Darstellung der Ladungsträgergeneration und der beteiligten Schritte durch Energieniveaus (a) und im vereinfachten Querschnitt durch eine bulk-Absorptionsschicht (b). Gezeigt werden die Absorption (i), die Exzitondiffusion (ii), die Bildung eines CT-Zustand (iii), dessen Dissoziation (iv) und das Driften der Ladungsträger über die Perkulationspfade (v) bis zum Übersetzen auf die Elektroden (vi).

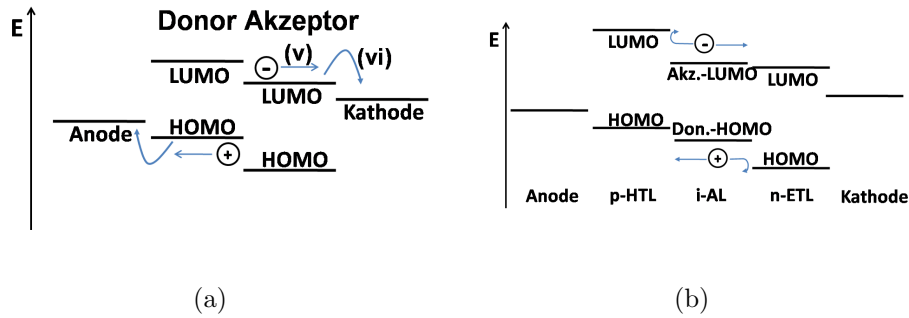


Abbildung 2.10: Darstellung des Ladungstransportes vom bulk-Material zu den Elektroden im Energieniveauschema (a) und Schema einer pin-Struktur (b). Blau eingezeichnet ist die Spiegelung der Ladungsträger an Potentialbarrieren und die freie Bewegung über die jeweilige Transportschicht.

Die Abbildung 2.9^[28] zeigt die Prozesse von der Absorption eines Photons in der AL (i) bis zur Extraktion der Ladungsträger an den Elektroden (vi). Durch die Aufnahme eines Photons bildet sich ein Exziton, welches sich innerhalb des Absorptionsmaterials durch Diffusion bewegen kann (ii). Gelangt das Exziton an eine Grenzschicht zwischen Donor und Akzeptor, so kann sich ein CT-Zustand bilden (iii). Der CT-Zustand kann in zwei freie Ladungsträger dissoziieren (iv) oder zunächst relaxieren und schließlich rekombinieren (siehe auch 2.2.2). Wenn der CT-Zustand dissoziiert, bewegen sich Loch und Elektron auf dem jeweiligen Material in Richtung Elektrode (v), und können dort extrahiert werden (vi).

Das von Maennig *et al.* 2004 vorgestellte Konzept^[78] verbessert die BHJ-Zelle zusätzlich durch Einbringen von dotierten Transportschichten (siehe Abb. 2.11 (c)). Die intrinsische Absorptionsschicht wird dabei von einer p-dotierten Loch-

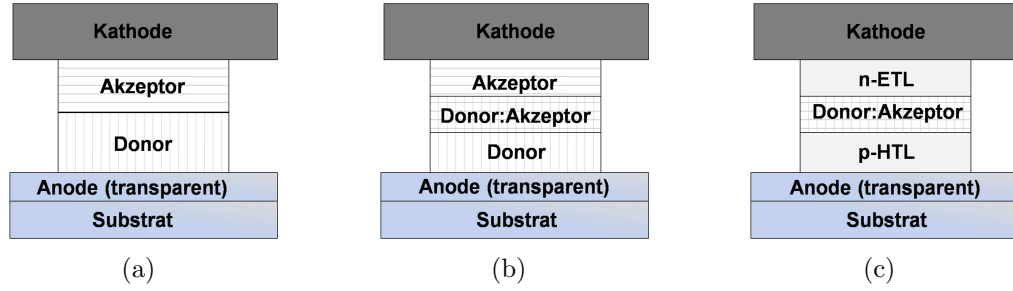


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Architekturverbesserungen: planar heterojunction (1986) mit $\eta = 1\%$ (a), bulk heterojunction (1991) mit $\eta = 2,5\%$ (b)^[26] und pin-Aufbau (2004) mit $\eta = 5,3\%$ ^[104] (c).

leitschicht (engl. „hole transportlayer“, HTL) und einer n-dotierten Elektronenleitschicht (ETL) umgeben. Das Energieniveauschema ist in Abbildung 2.10 (b) dargestellt. Die Transportschichten können des Weiteren durch die Lage des jeweiligen Transportlevels als Blockierschicht für die andere Ladungsträgerart dienen. Das pin-Konzept ist bereits aus dem Bereich der OLEDs bekannt und besitzt viele optische und elektrische Vorteile. Durch das Dotieren ergibt sich beim Übergang zu den Metallelektroden ein (verlustärmeres) ohmsches Verhalten. Außerdem können die Transportschichten als semipermeable Membran für eine Art der Ladungsträger wirken, so dass Exzitonen und die andere Ladungsträgerart reflektiert werden. Weisen die Materialien im Bereich des Sonnenspektrums durch große Bandlücken eine geringe Absorption auf, so ist ein Anpassen der Dicken für eine optische Optimierung möglich. Dabei wird die Lage der Absorptionsschicht in den Bereich der konstruktiven Interferenz (durch den reflektierenden Rückseitenkontakt hervorgerufen) des einfallenden Lichtes gebracht.^[77]

Für eine Zelle mit dem beschriebenen Aufbau kann der theoretisch maximale Wirkungsgrad zu etwa 15% abgeschätzt werden.^[100] Vergleicht man die OSCs auf Basis von Polymeren mit denen der kleinen Moleküle, so weisen die Polymere mehr Möglichkeiten auf, die Morphologie der Schichten (Wahl des Lösungsmittels, Temperatur, Konzentrationen, etc.) zu beeinflussen. Die Herstellung von polymerbasierenden Zellen ist im Regelfall durch die spin-on-Prozesse schneller und technisch weniger anspruchsvoll als eine Bedampfung unter UHV. Das Aufdampfen erlaubt hingegen komplexere Strukturen herzustellen.

2.3.2 Wege zur Effizienzsteigerung

Der Wirkungsgrad η einer Solarzelle ist nach Gleichung 2.10 linear abhängig von dem Füllfaktor, der Leerlaufspannung und der Kurzschlussstromdichte. Eine Effizienzsteigerung erfolgt entsprechend über die Verbesserung dieser drei Parameter,

deren Herkunft und Optimierungsmöglichkeiten im Folgenden skizziert werden sollen.

Einflussfaktoren auf die Parameter

Der Füllfaktor wird durch die Ersatzwiderstände R_P und R_S bestimmt. Eine hohe Leitfähigkeit, beispielsweise durch kristalline Phasen, sorgt dabei für einen geringen seriellen Widerstand. Ein hoher Parallelwiderstand wird durch eine geringe Pinhole-Dichte und die Unterdrückung von Leckströmen beziehungsweise Kurzschlüssen erreicht (vgl. auch Abschnitt 2.1.2).

Die Kurzschlussstromdichte ist eine Funktion der externen Quanteneffizienz (engl. „external quantum efficiency“) η_{EQE} . Mit dem Anteil absorbiertener Photonen η_{abs} , dem Anteil dissoziierter Exzitonen η_{diss} und dem Anteil der Ladungsträger, welche die Elektroden erreichen, η_{out} gilt:^[54]

$$\eta_{EQE} = \eta_{abs} \cdot \eta_{diss} \cdot \eta_{out} \quad (2.23)$$

Durch Einführen des BHJ-Prinzips und der entsprechenden Wahl der Donoren und Akzeptoren wird η_{diss} maßgeblich erhöht. Die Verbesserung von η_{abs} kann bei gegebenem Absorptionsspektrum durch Anpassen der Dicken hinsichtlich des Interferenzmusters oder durch die Wahl des Absorbers geschehen. Schließlich muss eine Optimierung der Dicke der Absorptionsschicht durchgeführt werden, um zum einen die Transmission durch möglichst dicke Schichten zu maximieren, auf der anderen Seite aber die Rekombination der Ladungsträger nicht unnötig zu erhöhen. Für die Wahl aller Materialien ist nach Gleichung 2.17 ein möglichst großes Produkt aus $\tau \cdot \mu$ zu erstreben.

Die Leerlaufspannung wird von vielen Faktoren beeinflusst - eine allgemeine Erklärung ist noch nicht vorhanden. Bewiesen ist, dass sie linear von der Energiedifferenz des LUMO vom Akzeptor (E_L^A) und des HOMO vom Donator (E_H^D) abhängt. Ungeklärt hingegen ist die große Differenz zwischen diesen beiden Werten (eV_{OC} und ΔE).^[54,100] Es konnte eine Abhängigkeit vom Fulleren-Gehalt der Absorptionsschichten (bei Polymer-Zellen)^[35,73] genauso wie eine Abhängigkeit von Temperatur und Lichtintensität nachgewiesen werden.^[54] Schwieriger gestaltet sich die Beurteilung des Einflusses der Elektroden. Plasmabehandeltes ITO liefert allgemein bessere Werte als unbehandeltes, während das Material der Kathode keinen Einfluss zu haben scheint.^[100] Es ergibt sich folgende Näherungslösung:

$$eV_{OC} = E_L^A - E_H^D - 0,3...0,7eV \quad (2.24)$$

Technische Umsetzung

Aus den oben genannten Betrachtungen ergeben sich grundsätzlich drei verschiedene Ansätze zur Verbesserung der OSC:

- Veränderung der Absorptionsschicht
- Einfügen von Funktionsschichten
- Optimieren der BHJ (Nano-)Morphologie

Die Veränderung der Absorptionsschicht hat im Allgemeinen zum Ziel, den Absorptionsbereich der Zelle zu erweitern, um das gesamte Sonnenspektrum abzudecken. Dies bedeutet in erster Linie durch den Einsatz neuer Moleküle mit geringerer Bandlücke in den IR-Bereich vorzudringen. Problematisch ist dabei, dass die meisten geeigneten Materialien eine Lücke von $E_{Gap} \approx 2$ eV aufweisen. Kürzlich publizierte Moleküle erlauben eine Absorption im Bereich bis 900 nm. Weiterhin kann die Kombination verschiedener Materialien zum Schließen von Absorptionslücken im vis-Bereich genutzt werden. Das Einbringen von Nanokristallen (z.B. CIS) in organischen/anorganischen Hybridzellen erscheint weiterhin besonders zur Erweiterung der Absorption in den IR-Bereich erfolgversprechend.^[6,94]

Bei den Funktionsschichten finden neben den hochdotierten Transportschichten auch Exzitonen-Blockierschichten (BL)¹² und Injektionsschichten (IL)¹³ Anwendung. Die BLs verhindern das Löschen von Exzitonen (engl. „quenching“) an den Elektroden - speziell C₆₀-Löschen an der Kathode. Als geeignete Materialien haben sich hier BPhen und BCP herausgestellt.^[90,91,121] Die BL hat neben dem elektrischen den weiteren Vorteil, dass sie die darunterliegenden Schichten beim Abscheiden der Kathode schützt und zur Dickenabstimmung (s.o.) dienen kann. Um letztere Eigenschaft zu ermöglichen, wird vor allem mit Materialien hoher Bandlücke gearbeitet.

Die Injektionsschichten sind dünnste Abscheidungen (≈ 1 nm), welche Injektionsbarrieren zwischen den einzelnen Schichten unterdrücken sollen. Ausgenutzt wird dabei der quantenmechanische Tunnelprozess um den Ladungstransport von einer Elektrode zur organischen Schicht zu verbessern, beispielsweise durch eine dünne Schicht Lithiumfluorid an der Kathode.^[36]

Die Morphologie kann durch Anwendung eines „organic vapor-phase deposition“ (OVPD)-Prozesses anstelle der thermischen Verdampfung signifikant verbessert werden. Als Folge der OVPD ergeben sich innerhalb der Absorptionsschicht fingerartige Strukturen der Materialien, die zum einen einen guten Ladungstransport

¹²BL - engl. „blocking layer“.

¹³IL - engl. „injection layer“.

Tabelle 2.1: Ausgewählte Parameter der Zellen mit AL aus C₆₀ und ZnPc^[99] und C₆₀ und C6 (a).^[13]

Zelle	V_{OC} / mV	J_{SC} / mA·cm ⁻²	FF / %	η / %
C ₆₀ :C6	600	5,99	41,4	1,50
C ₆₀ :ZnPc	537	7,60	57,1	2,32

ermöglichen und gleichzeitig durch das Ineinandergreifen eine große Oberfläche für die Dissoziation bereitstellen.^[134] Weiterhin kann die Morphologie beim Aufdampfen durch Variation der Verdampfungstemperatur, der Zusammensetzung sowie durch Ausheilprozesse beeinflusst werden.^[48,92,97,122] Hier muss ein Optimum der Domänengröße hinsichtlich der Exzitonen-Diffusionslänge auf der einen und der mittleren freien Weglänge der Ladungsträger auf der anderen Seite gefunden werden. Zu kleine Domänen erhöhen die Rekombination der Ladungsträger, zu große die Rekombination der Exzitonen.^[53]

2.3.3 BHJ-Zellen mit Kombinationen von C₆₀ mit ZnPc oder C6 als Absorptionsschichten

C₆₀ und ZnPc

Die Kombination von C₆₀ mit Phthalocyaninen (Pcs) ist seit Mitte der 90er Jahre des 20. Jahrhunderts eine oft verwendete Variante für die AL.^[66] Vor allem Kupferphthalocyanin (CuPc) und Zinkphthalocyanin (ZnPc) zeigen gute Eigenschaften als Solarzellenmaterialien.^[31,103,126] Besonders am Dresdner Institut für Angewandte Photophysik (IAPP) wurde die Kombination mit ZnPc näher untersucht. Entsprechend können weitere Informationen aus der Literatur^[52,77,100] gewonnen werden.

Der Abbildung 2.12 (b) kann die vergleichsweise gute Abdeckung des Sonnenspektrums entnommen werden. Allerdings liefert das Spektrum eine Lücke im Bereich von 300 bis 600 nm, dem Maximum eingestrahelter Energie. Das optimale Mischungsverhältnis für C₆₀:ZnPc wurde bei 65:35 lokalisiert^[99] und liefert Wirkungsgrade in der Größenordnung von etwas über 2%. Versuche zur Temperaturvariation während der Abscheidung zeigen, dass eine Erhöhung der Substrattemperatur während des Herstellungsprozesses^[122] oder ein anschließendes thermisches Ausheilen^[48] effizienzsteigernd wirkt. Als Grund hierfür wird die Bildung von Agglomeraten des ZnPc gesehen, welche die Leitfähigkeit erhöhen. Pcs können bereits durch Beimischung von 25% C₆₀ amorph vorliegen, dies wird durch Temperieren verändert.^[97]

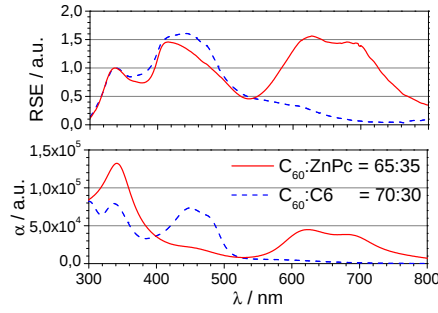


Abbildung 2.12: Darstellung der Absorptionsspektren und der spektralen Empfindlichkeit (300–850 nm) der entsprechenden Zweifachschichten.

C₆₀ und C6

Die Funktion des Cumarin als Donor legen bereits die Experimente mit Polymerzellen nahe.^[59,60,75] Bestätigt wurde diese Annahme durch die Arbeiten am IPMS durch Beyer *et al.*^[13] Wie in Abbildung 2.12 (b) sichtbar, weisen die Zellen eine ausgeprägte Empfindlichkeit im Bereich von etwa 400 bis 500 nm auf. Entsprechend dem geringen Absorptionsbereich weisen Zellen mit einem vergleichbaren Schichtaufbau wie in dieser Arbeit einen Wirkungsgrad, bei einem optimalen Mischungsverhältnis (C₆₀:C6 = 7:3), von maximal 1,5% auf.^[13] Als bestimmend für das Mischungsverhältnis werden die gegenläufigen Effekte der effektiven Exzitonentrennung durch große Übergangsbereiche auf der einen Seite und geringer elektrischer Leitfähigkeit des C6 auf der anderen Seite angesehen. Letztere sorgt für eine zunehmende Rekombination freier Ladungsträger.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine sinnvolle Nutzung zur Energiegewinnung nicht gegeben ist, die Materialkombination aufgrund ihres ausgeprägten Absorptionsbereiches durchaus als wellenlängensensitive Photodiode Verwendung finden könnte.

Kapitel 3

Materialien und Anlagen

3.1 Materialien in der Absorptionsschicht

Die Verwendung von emittierenden Farbstoffen in Solarzellen erscheint zunächst widersprüchlich, ist allerdings durch zwei Tatsachen berechtigt. Aufgrund ihrer hohen Absorptionskoeffizienten besitzen sie das Potential viele Exzitonen für die Ladungsträgertrennung bereitzustellen. Zum anderen emittieren die Farbstoffe im Allgemeinen rotverschoben, so dass ein Teil der Anregungsenergie in thermische Desaktivierungsenergie umgewandelt wird und so zu einer Erwärmung der Absorptionsschicht führt. Die gewonnene Wärmeenergie kann beim Hopping-Transport zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führen.^[65,98,101]

Cumarin-6

Das Cumarin-Derivat 3-(2'-benzothiazolyl)-7-diethylaminocumarin (Cumarin-6, C6) ist in erster Linie aus dem Bereich der Farbstofflaser bekannt, in denen es als aktives Medium in cw-Lasern¹ für den ultravioletten (UV) und den sichtbaren (vis) Bereich verwendet wird.^[62] Weiterhin findet der p-leitende Farbstoff Anwendung im Bereich der organischen Halbleiter. Beispielsweise wegen seiner hohen Quantenausbeute als Emittiermaterial in OLEDs,^[55] als Farbstoffsensibilisator in Grätzel-Zellen^[106,127] oder wegen der ausgeprägten Photoleitfähigkeit in organischen Feldeffekt-Phototransistoren.^[80]

Durch den Einsatz in Lasersystemen ist eine hohe Lebensdauer des Farbstoffes nachgewiesen, welche zusammen mit den Donoreigenschaften und dem hohen Absorptionskoeffizienten für eine Absorption bei 300 nm und von 400 bis 500 nm

¹cw - continuous wave; d.h. permanent strahlend.

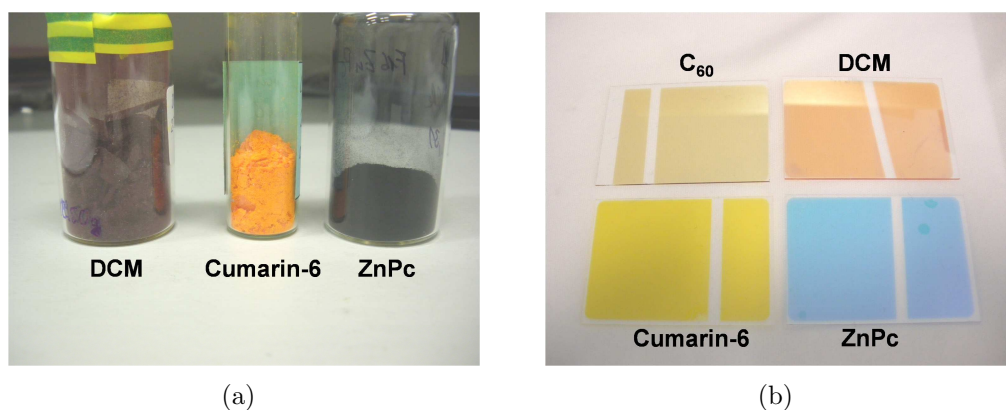


Abbildung 3.1: Materialien der AL in Pulverform (a) und als dünne Schicht von 50 bis 100 nm auf einem Glassubstrat abgeschieden (b).

(siehe Abb. 3.2 (b)) eine Verwendung in BHJ-Solarzellen möglich erscheinen lässt. Der Einsatz in Polymerzellen lieferte bisher allerdings nur ungenügende Wirkungsgrade unter 0,3%.^[59,60,75]

Nach der Abscheidung kristallisiert es in einem triklinen Gitter und besitzt eine Schmelztemperatur im Bereich von 205 bis 208 °C.^[62]

DCM

Das Molekül 4-(dicyanomethylen)-2-methyl-6-(4-dimethyl-aminostyryl)-4H-pyran (DCM) ist ähnlich wie Cumarin ein stark absorbierender Farbstoff, der gleichzeitig zur Fluoreszenz fähig ist. DCM zeigt eine Absorptionsbande von 400 bis 600 nm (siehe Abb. 3.2 (b)). Dabei beträgt der maximale Absorptionskoeffizient in Lösung 42000 bis 44900 M⁻¹cm⁻¹ für 460 bis 460 nm.^[46,81] Die starke Photolumineszenz von 44% in Acetonitril^[15,30] liegt im orange-roten Bereich mit einer Bande von 590 bis 615 nm.^[72] Für eine Lösung in Dichlormethan (CH₂Cl₂) und für den kristallinen Feststoff liegt das Emissionsmaximum bei 582 beziehungsweise 693 nm.^[115,125] Die in Abbildung 3.2 (a) dargestellte Molekülstruktur zeigt einen Donor- π -Akzeptor-Aufbau.^[72,133]

Die Energiewerte für HOMO (-5,2 eV) und LUMO (-2,9 eV)^[125] legen eine Verwendung als Donor in OSC mit C₆₀ als Akzeptor nahe. Der Farbstoff wirkt als p-Leiter mit einer vergleichsweise geringen Löcherbeweglichkeit μ_h von 10⁻⁶ bis 10⁻⁵ cm²V⁻¹s⁻¹.^[47,133]

Auf dem Gebiet der Laser und OLEDs ist DCM eines der Standardmaterialien für die Emission im roten Spektralbereich.^[25,95,113] Im Feld der Photovoltaik wurde DCM in DSSC mit Effizienzen von 0,34 bis 1,6% eingesetzt.^[5,8] Hier wurde besonders die Fähigkeit, zum Förster-Transfer^[34] zwischen verschiedenen Molekülen (u.a. ZnPc), untersucht.^[8,46] Die Verwendung in Heterojunction-Zellen^[86,125] unter-

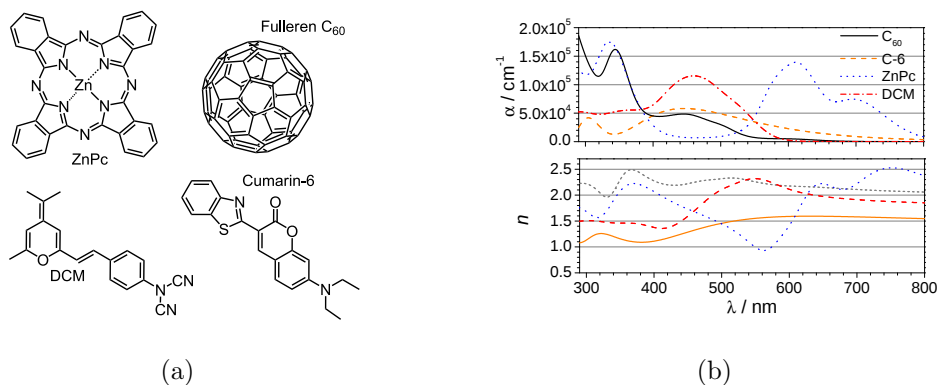


Abbildung 3.2: Chemische Strukturformel der Moleküle, die für die Absorptionsschicht verwendet werden (a). Absorptionskoeffizienten und Brechungsindizes der reinen dünnen Schichten (b).

streicht die Verwendungsmöglichkeit als Donor. Für eine planare Heterojunction-Zelle mit C₆₀ als Akzeptor liefert DCM einen Wirkungsgrad bis zu 1,68%.^[125]

Buckminsterfulleren C₆₀

Die nach dem US-amerikanischen Architekten Buckminster Fuller benannte Molekülgruppe der Fullerene stellt die dritte allotrope Verbindung des Kohlenstoffs dar. C₆₀, als deren bekanntester Vertreter, wurde 1985 von Kroto *et al.* entdeckt^[70] und wird, seitdem es in größeren Mengen hergestellt werden kann (etwa 1990^[69]), in vielen Bereichen zur Anwendung gebracht. Das Molekül besitzt einen Durchmesser von etwa 7,1 Å und im reinen Festkörper einen Molekülabstand von etwa 10,02 Å.^[96] Die Kohlenstoffatome liegen allesamt sp²-hybridisiert vor, so dass die gesamte Innen- und Außenfläche mit einem delokalisierten π -Elektronensystem bedeckt ist. Das Molekül besitzt weiterhin neben einer großen Elektronenaffinität die Fähigkeit, mindestens sechs Elektronen gleichzeitig aufzunehmen^[11,66] (oder abzugeben^[123]), und ist damit einer der stärksten bekannten Akzeptoren.^[109,132]

Der reine Festkörper weist eine geringe Leitfähigkeit von rund 10^{-7} Scm^{-1} bei 300 K auf.^[96] Durch n-Dotierung kann die Leitfähigkeit signifikant erhöht werden. Die Beweglichkeit der Elektronen in n-dotierten Schichten wurde zu $6 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ bestimmt und die Exzitonendiffusionslänge in reinem C₆₀ zu 40 nm.^[114] Für HOMO und LUMO ergeben sich die Werte $-3,8 \text{ eV}$ beziehungsweise $< -6 \text{ eV}$.^[29,82] Die Absorption liegt fast ausschließlich im ultravioletten Bereich, mit einem Maximum bei etwa 345 nm, vor. Die charakteristische braun-gelbe Farbe erhält es durch eine kleinere Absorptionsbande im vis-Bereich bei 450 nm (siehe Abb. 3.2 (b)).

²in dieser Arbeit wird mit $-6,2 \text{ eV}$ gearbeitet

Zinkphthalocyanin

Der zur Gruppe der makrozyklischen Pthhalocyanine (von Braun und Tcherniac 1907 entdeckt^[18]) gehörende Farbstoff (29H,31H-Phthalocyaninato(2-)N29,N30,-N31,N32)Zink - Zinkphthalocyanin - besteht aus einem nahezu ebenen Ringsystem mit vier Pyrrolkernen (C_4NH_5), an denen je ein Aromatenring benzoid gebunden ist (siehe Abb. 3.2 (a)). Im Zentrum befindet sich ein Zink-Atom, welches in anderen Fällen durch Metalle wie Cu, Fe, Co, Ni oder in der metallfreien Variante durch zwei Wasserstoffatome ersetzt werden kann. Durch das über den gesamten Ring ausgedehnte, delokalisierte π -Elektronensystem erhält es seine intensiv blaue Farbe. Wie in Abbildung 3.2 (b) sichtbar, reicht der Absorptionsbereich von etwa 550 bis 800 nm und besitzt bei 630 und 705 nm ein Absorptionsmaximum. Der Absorptionskoeffizient beträgt bis zu 10^5 cm^{-1} .^[76] ZnPc zeichnet sich weiterhin durch seine Verfügbarkeit in großen Mengen mit hohem Reinheitsgrad sowie durch seine große thermische und chemische Stabilität aus.^[40] Da es nicht toxisch ist,^[105] kann es relativ einfach gehandhabt werden.

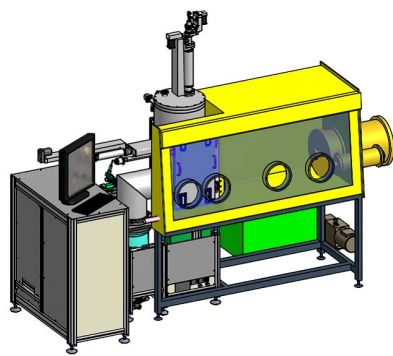
Im Festkörper ergeben sich je nach Abscheidungstemperatur kristalline Bereiche durch Stapelbildung. Bei Raumtemperatur liegt die α -Phase, bei Substrattemperaturen größer als 210 °C die β -Phase vor.^[117] Frisch sublimiert und unter UHV weist es eine Leitfähigkeit kleiner als $10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ auf,^[49] wirkt also isolierend. Unter Atmosphäre wird ZnPc hingegen durch Sauerstoff-Dotierung p-leitend.^[79,111] Im Bereich der OSC wird es meist als Donormaterial benutzt.

Die Werte für HOMO/LUMO und die Exzitonendiffusionslänge liegen in etwa im Bereich von $-4,8/-3,8 \text{ eV}$ und 15 nm.^[114] Für die optische Bandlücke wurde ein Wert von etwa 1,97 eV ermittelt.^[105]

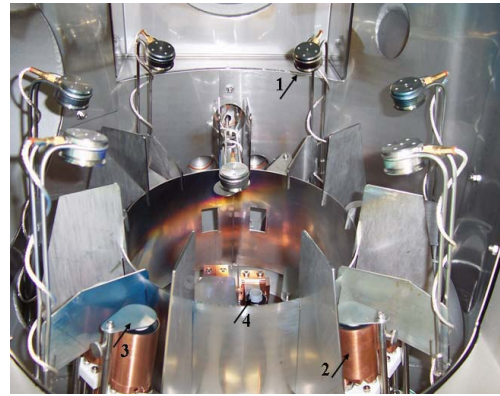
3.2 Prozessanlage und Herstellungsprozess

Die BESTEC-Anlage (BESTEC-GmbH, Berlin) ist eine PVD-Anlage³ mit einer Prozesskammer. Sie dient durch ihren simplen Aufbau und schnelle Veränderbarkeit der Erforschung und Prototypenfertigung von Schichtsystemen, wie sie in OSCs oder OLEDs vorzufinden sind. An den Vakuum-Rezipienten angeschlossen befindet sich eine unter Stickstoff-Atmosphäre stehende Handschuhbox, welche als Lager und Montageplatz dient (siehe Abb. 3.3 (a)). Die Handschuhbox kann durch zwei Schleusen von der Umgebung aus beladen werden. Das im Rezipienten erforderliche Vakuum wird durch Kombination einer Scroll- als Vorpumpe und einer Turbomolekularpumpe (TMP) erzeugt und liegt während eines Abscheidungspro-

³PVD - physical vapor deposition; physikalische Dampfphasenabscheidung.



(a)



(b)

Abbildung 3.3: Darstellung von Prozesskammer und Handschuhbox der BESTEC-Anlage (a). Bild der geöffneten Prozesskammer (b). Zu sehen sind die Quarzsensoren (1), Quellen der Organika (2), die Deckel der Quellen (auch „Shutter“) (3) und die Metallquellen (4).

zesses im Bereich von $10^{-8} - 10^{-7}$ mbar.

Die in Abbildung 3.3 (b) dargestellte Prozesskammer beinhaltet neun Quellen zur Verdampfung von organischen Materialien, welche kreisförmig auf dem Boden des Rezipienten angebracht sind. Die aus Al_2O_3 bestehenden Tiegel können dabei auf maximal $600\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt werden. Zwei Tiegel zur Metallverdampfung befinden sich im Zentrum des Kammerbodens. Die Keramiktiegel der Metallverdampfer werden mittels hoher Ströme durch die den Tiegel tragende Keramikbrücke erhitzt. Die Abscheideraten werden über kalibrierte Schwingquarzsensoren der Firma Inficon (Gold, 6 MHz) oberhalb der entsprechenden Tiegel gemessen. Betrieben werden die Sensoren, bis entweder die Lebensdauer von 10% über- oder die Aktivität von 500 unterschritten wurde.

Die Substrate, deren maximale Größe $100 \times 100\text{ mm}^2$ beträgt, befinden sich während des Abscheideprozesses etwa 65 cm oberhalb der Tiegel. Neben dem zu prozessierenden Substrat können in einem Lager weitere acht Substrate oder Masken abgelegt und im Vakuum gewechselt werden. Ein Kupferblock kann über einen Bereich von -20 bis $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperiert werden, um so das Substrat auf eine definierte Temperatur zu bringen.

Als Ausgangspunkt für die Herstellung dienen ITO-beschichtete (130 nm) Gläser⁴ (0,7 mm, LumTec). Das ITO wurde bereits mit einem Laser vorstrukturiert (siehe Abb. 3.4 (a), blau), so dass auf der späteren Solarzelle, die in Abbildung 3.4 mit „A“ gekennzeichneten, Flächen der Größe $4,94 \times 4,50\text{ mm}^2$ vorliegen. Diese aktiven Bereiche stellen voneinander unabhängig arbeitende Solarzellen dar.

⁴ITO - Indium-Zinnoxid

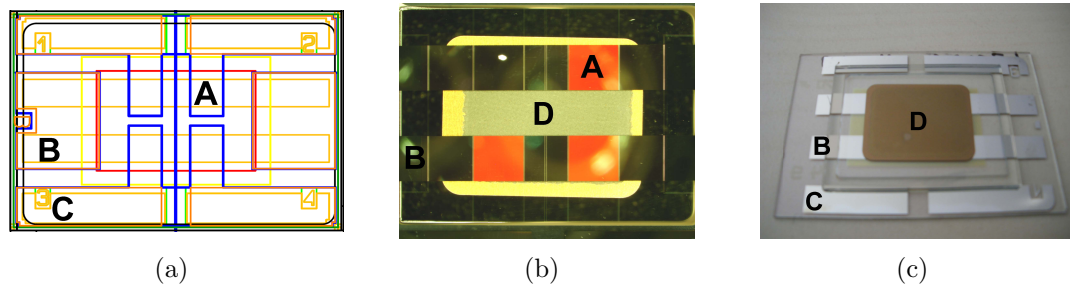


Abbildung 3.4: CAD-Zeichnung des Substrates und der verschiedenen Elemente (a). Die organischen Schichten werden in einem quadratischen Bereich (gelb) abgeschieden. Die Kathoden B und Anodenverstärkungen C werden durch eine streifenförmige Maske (orange) abgeschieden. Bild einer OLED mit demselben Layout und rot leuchtenden aktiven Flächen A (b). Rückansicht einer verkapselten Zelle mit Getter D (c).

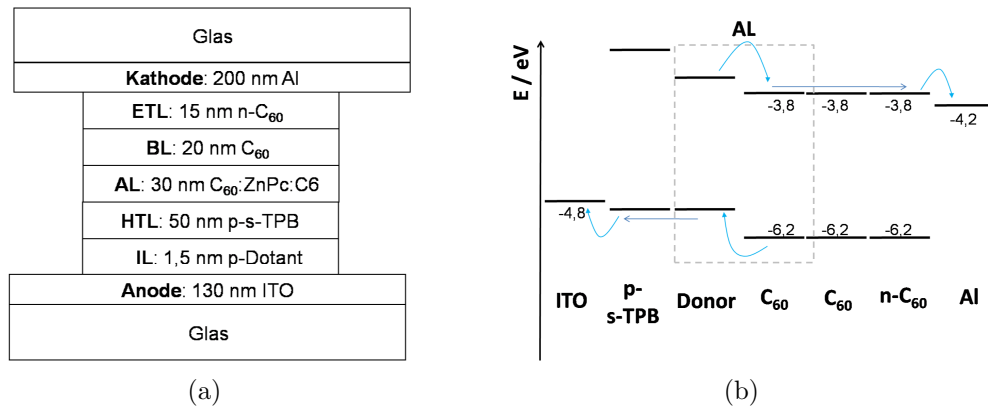


Abbildung 3.5: Schema der abgeschiedenen Schichten und deren Funktion (a). Energiewerte der Transportlevel und schematischer Transport der Ladungsträger von der AL zu den Elektroden (b).

Wie in der Abbildung 3.5 (a) sichtbar, wird zunächst eine IL aus NDP-9 mit einer Stärke von 1,5 nm abgeschieden. Diese IL verbessert den Ladungstransport vom ITO in die anschließenden 50 nm HTL, bestehend aus s-TPB (Grundmaterial) und NDP-9 (p-Dotant). Die AL wird jeweils mit einer Dicke von 30 nm abgeschieden und auf der Rückseite über eine BL (20 nm) aus reinem C₆₀ mit der ETL verbunden. Die BL verhindert das Löschen von Exzitonen an der Anode. Die ETL besteht wie die BL aus C₆₀, allerdings mit NDN-26 (n-Dotant) dotiert. Die abschließenden 200 nm Aluminium wurden wegen der dem LUMO des C₆₀ ähnlichen Austrittsarbeit von -4,2 eV als Kathode gewählt.

Um die Solarzellen nach der Fertigung gegen Degradation und physische Schäden zu schützen, werden sie mit einem Deckglas verkapselt. Innerhalb der Kapsel wird zusätzlich ein Gettermaterial (Kalziumoxid, CaO) angebracht.

C6 (Lambda Physics, Göttingen), C₆₀ und ZnPc (CreaPhys, Dresden) wurden vor Gebrauch zweifach sublimiert. Die Dotanten NDN-26 und NDP-9 (Novaled

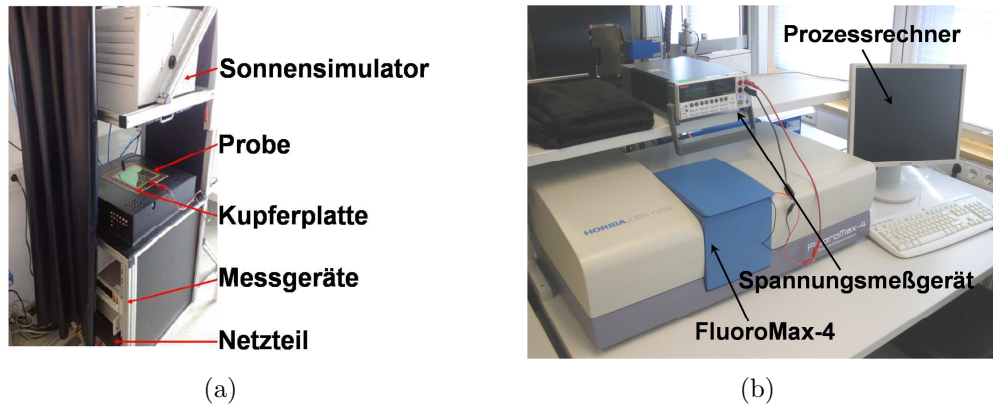


Abbildung 3.6: Abbildung der Lichtquelle des Sonnensimulators SolSim 210 (a).^[3] Bild des Messplatzes zur PL-Bestimmung und Messung der spektralen Empfindlichkeit (b).

AG, Dresden) wurden genauso wie s-TPB (Merck, Darmstadt) ohne weitere Behandlung verwendet. Das verwendete Aluminium (Lesker, USA) liegt in einem Reinheitsgrad von 99,999% vor.

3.3 Elektrische Charakterisierung

Die elektrische Charakterisierung der Zellen geschieht am Solarzellenmessplatz AESCUSOFT SolSim210 (Aescusoft GmbH, Ettenheim). Zur Erzeugung des Sonnenspektrums dient der mit einer Metall-Halogenid-Lampe und einem Reflektorsystem ausgestattete Sonnensimulator Solar Constant 1200 (K. H. Steuernagel Lichttechnik GmbH, Mörfelden, Walldorf). Die Zellen werden auf einer temperierten Kupferplatte unterhalb des Simulators in einer Messmimik mit vier Aussparungen der Größe $0,1197 \text{ cm}^2$ angebracht, um eine definierte Bestrahlung zu ermöglichen. Über den zugehörigen Prozessrechner wird die Software SolSim210 bedient um die Parameter J_{SC} , V_{OC} , P_{MPP} , FF , η , S zu bestimmen. Die Messung erfolgt nach Standard-Test-Bedingungen (STC).⁵

3.4 Optische Charakterisierung

3.4.1 UV-vis-Spektroskopie

Bei dem UV-vis-Photospektrometer (SolidSpec 3700; Shimadzu) handelt es sich um ein Zweistrahl-Spektrometer, welches Proben- und Referenzmessung simul-

⁵standard test conditions: AM 1,5; $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_0 = 100 \text{ mW/cm}^2$

tan erlaubt. Als Lichtquelle dienen eine Deuterium-Lampe für Wellenlängen unter 320 nm und eine Halogenlampe für den sichtbaren und infraroten Bereich. Im UV/vis-Bereich wird die Strahlungsmessung mit Hilfe einer Photomultiplier-Röhre durchgeführt, der nahe IR-Bereich wird von InGaAs und PbS-Halbleiterdetektoren abgedeckt. Zur Filterung der Kontinuumsstrahlung der Quellen dient ein Monochromatorgitter.

Typische Messungen erfolgten über einen Spektralbereich von 200 bis 1200 nm mit einer Schrittweite von einem Nanometer.

3.4.2 Photolumineszenz-Spektroskopie und Messung der Spektrale Empfindlichkeit

Lumineszenzmessungen und Messungen der relativen spektralen Empfindlichkeit (RSE) wurden mit dem Spektrometer FluoroMax-4 der Firma Horiba Jobin durchgeführt. Als kontinuierliche Lichtquelle dient dem FluoroMax-4 eine Xenon-Bogenlampe mit einer Leistung von 150 W, die mit Hilfe von Reflexionsgittern (Czerny-Turner) für Anregung und Emission gefiltert wird. Der Detektor (Photomultiplier Röhre R928P) registriert Licht im Bereich von 180 bis 850 nm, mit einem linearen Zählratenbereich von 1-2 Millionen Photonen pro Sekunde (cps) und einer Dunkelrate von 1000 cps. Zur Berücksichtigung der wellenlängenabhängigen Empfindlichkeit der Bauelemente wird die Intensität des Anregungslichtes im Bereich von 250 bis 850 nm aufgenommen. Zu diesem Zweck werden 8% vom Hauptstrahl getrennt und an einer Silizium-Diode detektiert.

Für die Bestimmung der RSE der Solarzellen wird das FluoroMax-4 als monochromatische Anregungsquelle genutzt. Während der Beleuchtung wird der erzeugte Kurzschlussstrom simultan an einer Spannungsquelle der Firma Keithley detektiert. Da sich der Aufbau bei jeder Messung geringfügig verändert, ist eine Absolutmessung der spektralen Empfindlichkeit nicht möglich.

3.5 Schichtdickenmessung

Die Schichtdickenmessung erfolgt *in situ* über die Quarzsensoren und kann nachträglich über die UV-vis-Messung überprüft werden. Darüberhinaus ist eine Messung unabhängig der optischen Eigenschaften mit einem Profilometer möglich. Letztere fand am Profilometer Alpha Step 500 von Tencor statt. Für die Messung muss vor der Abscheidung ein Streifen Kaptonband auf dem Substrat befestigt werden, welches nach der Bedampfung abgelöst wird und so einen organik-

freien Bereich auf dem Substrat hinterlässt. Die entstandene Kante wird unter dem Profilometer orthogonal von einer Diamantspitze mit Probenkontakt überfahren. Gleichzeitig wird das Höhensignal der Spitze detektiert und im Anschluss an die Messung werden die ausgegebenen Bereiche der Probe und dem Substrat zugeordnet.

3.6 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Bestimmung der Glas temperatur von C6 erfolgte über eine dynamische Differenzkalorimetrie-Messung (DSC)⁶ mit dem DSC 1 von Mettler Toledo. Erhitzt wurden die Proben in einem Standard-Aluminium-Tiegel (40 μ l) unter einem Stickstofffluss von 50 mL/min. Als Referenz dienten Zink ($T_m = 419,5$ °C) und Indium ($T_m = 156,6$ °C).

3.7 Messung der relativen Permittivität

Zur Bestimmung der relativen Permittivität ϵ_r werden Kondensatoren auf einem Si-Substrat hergestellt. Die zu vermessenden organischen Schichten werden von zwei Al-Elektroden mit einer Dicke von 70 nm und einem Durchmesser von 7 mm umgeben.⁷ Die quadratische Rauheit der Elektrode wurde mit dem AFM auf 2,3 nm mit einer Maximalhöhe von 10 nm bestimmt. Daher wurden die organischen Schichten mit einer Stärke von mindestens 250 nm hergestellt. Zur Bestimmung von Impedanz und Kapazität wurden Messkurven in Frequenzabhängigkeit mit einer simulierten Parallelschaltung aus Widerstand, Kapazität und Induktivität verglichen. Die relative Permittivität wurde nach Gleichung 3.1 bestimmt.

$$C = \epsilon \cdot \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (3.1)$$

⁶DSC - „differential scanning calorimetry“.

⁷Abscheidung mit einer Rate von 0,2 Å/s, Kühlung des Substrates bei der ersten Elektrode auf -10 °C .

Kapitel 4

Auswertung

Die Analyse der ternären Absorptionsschichten soll Aufschlüsse über das Zusammenspiel der einzelnen Materialien geben und zum erweiterten Verständnis über die Herkunft der Solarzellenparameter beitragen. Im Weiteren werden die Effekte von zwei verschiedenen Donormaterialien in einer ternären AL beobachtet. Zu diesem Zweck wurden drei Versuchsreihen durchgeführt, von denen zwei eine Variation der Volumenverhältnisse beinhalten. Das allgemein bekannte System aus C_{60} :ZnPc wird im ersten Versuch mit Cumarin-6 und im dritten Versuch mit DCM ergänzt. Hier sollen besonders die Effekte auf die spektrale Empfindlichkeit und auf die elektrischen Parameter analysiert werden.

Im zweiten Versuch wird das System C_{60} :ZnPc:C6 bei konstantem Volumenverhältnis in Abhängigkeit von der Temperatur prozessiert, um die Temperaturabhängigkeit der Schicht und den Einfluss auf die einzelnen Komponenten zu beobachten.

4.1 Ternäre Absorberschicht aus C_{60} :ZnPc:C6

4.1.1 Prozessierung bei Raumtemperatur

Zur Beobachtung der Veränderung der Parameter in Abhängigkeit der Volumenverhältnisse wurden zwei Versuchsreihen angelegt, von denen eine bei Raumtemperatur (RT) und die andere bei einer Substrattemperatur von 95 °C abgeschieden wurde. Das Verhältnis von Akzeptor zu Donor bleibt nach den Erfahrungen aus Abschnitt 2.3.3 unverändert 65 zu 35. Folglich wurde nur die Zusammensetzung des Donoranteils über den ZnPc- und C6-Gehalt variiert (siehe Tabelle 4.1). Durch Messungen optischer und elektrischer Größen wie dem Absorptionskoeffizienten (α), der Brechzahl (n) oder der relativen Permittivität (ϵ_r) sollen Schlüsse auf den

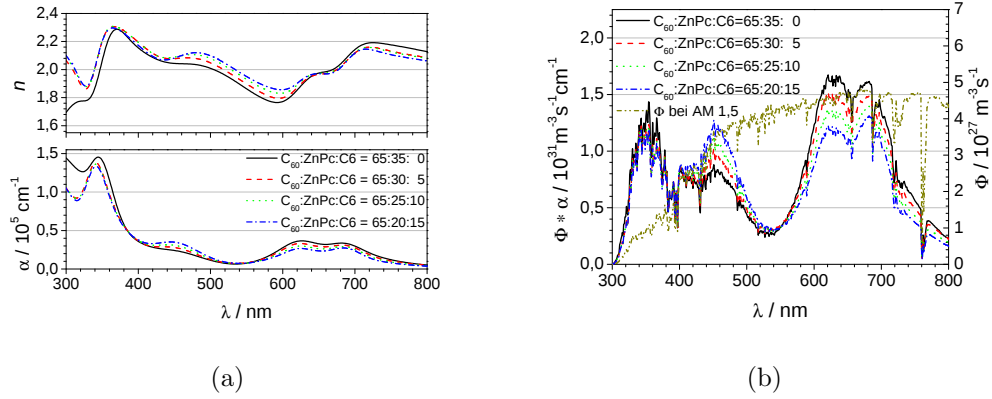


Abbildung 4.1: Absorptionsspektren der AL in Abhängigkeit des C6-Gehaltes (a). Spektrale Photonenstromdichte Φ_{sp} und Produkt der jeweiligen Absorptionskoeffizienten α mit Φ_{sp} (b).

Einfluss der Materialien auf die Solarzellenparameter gewonnen werden. Ziel ist es, ein Optimum des Mischungsverhältnisses der beiden Donoren zu finden und den Einfluss auf die jeweiligen Parameter den Prozessen innerhalb der AL zuzuordnen.

Vor der Anfertigung der Solarzellen wurden die entsprechenden AL auf einem Glassubstrat abgeschieden, um deren optische Eigenschaften untersuchen zu können. In Abbildung 4.1 (a) werden die Absorptionsspektren und der Verlauf der Brechzahlen von den verschiedenen ternären Schichten und der C_{60} :ZnPc-Reinform dargestellt. Bei steigendem C6-Gehalt ist eine Zunahme der Absorption im Bereich von 400 bis 500 nm sichtbar. Diese sich ausbildende Bande ist Folge der Absorption am Cumarin, wie in Abbildung 3.2 (b) zu sehen ist. Gleichzeitig nimmt die Absorption der ZnPc-Bande von 600 bis 700 nm ab. Neben der Abnahme ist im ZnPc-Bereich auch eine Veränderung der relativen Höhen bei 620 und 690 nm sichtbar. Ursache hierfür ist die Anordnung der ZnPc-Moleküle innerhalb der Absorptionsschicht. Die zweite Bande tritt durch Absorption von monomeren, der erste durch Absorption von dimeren Molekülen des ZnPc auf.^[97,110] Dementsprechend behindert die Anwesenheit von Cumarin die Agglomeration von ZnPc.

Die Abnahme der Absorption am ZnPc scheint einen größeren Einfluss zu haben als die gleichzeitige Zunahme der Absorption am Cumarin. Um eine qualitative Aussage darüber treffen zu können, wie viele Ladungen später von diesen Absorptionsschichten generiert werden können, wird das Produkt des Absorptionsspektrums mit der spektralen Photonenstromdichte Φ_{sp} gebildet, dieses ist ein Maß für η_{abs} .¹ Die entsprechende Darstellung der gewichteten Absorptionsspektren ist in Abbildung 4.1 (b) gezeigt. Die Fläche unterhalb der Kurve ist dabei für die Absorptionsschicht ohne Cumarin am größten und nimmt durch Zusatz von C6

¹Herleitung der spektralen Photonenstromdichte im Anhang.

Tabelle 4.1: Ausgewählte Solarzellenparameter für die Prozessierung bei nicht-temperiertem Substrat.

C_{60} :ZnPc:C6	V_{OC} / mV	J_{SC} / mAcm ⁻²	FF / %	η / %	S	ϵ_r
65:36: 0	542	8,72	58,7	2,75	1,13	4,87
65:30: 5	538	7,45	55,7	2,22	1,14	5,45
65:25:10	522	7,27	54,4	2,06	1,12	5,61
65:20:15	514	6,65	42,9	1,47	1,17	5,72

ab. Da sich die Kurzschlussstromdichte proportional zu den absorbierten Photonen verhält (vgl. Formel 2.23), ist eine Abnahme von J_{SC} durch Zugabe von C6 zu erwarten.

Die im oberen Teil der Abbildung 4.1 (a) dargestellte Dispersion der Brechzahl zeigt, dass die ternären Schichten sich in ihrem relativen Verlauf ähnlich zu der C_{60} :ZnPc-Schicht verhalten. Die Brechzahl besitzt bei etwa 360 nm ein Maximum von circa 2,3 und nimmt von dort aus bis etwa 580 nm ab. Bei etwa 460 nm ist für die ternären Schichten ein relatives Maximum zu sehen, welches von dem C6-Peak der Absorptionsspektren hervorgerufen wird. Ab 580 nm steigt der Brechzahlverlauf über ein Maximum bei 630 nm auf ein Maximum von etwa 2,15 (2,2 für die binäre Schicht) bei 710 nm. Da die Brechzahlverläufe von reinem C6 und reinem C_{60} relativ geringe Änderungen im Bereich von 300 bis 800 nm zeigen (siehe Abb. 3.2 (b)), ist in den Mischschichten vor allem der Verlauf des ZnPc zu erkennen, der durch die Anwesenheit der beiden anderen Stoffe geprägt wird. Die Verläufe zeigen zusätzlich, dass gerade in den Bereichen starker Absorption (300 - 350 und 440 - 500 nm) die Differenz der Brechzahlen zwischen den einzelnen Schichten etwas größer ausfällt. Dementsprechend liegt es nahe, dass der für die Anwendung einer C_{60} :ZnPc-AL optimierte Stack durch die veränderte Brechzahl eine ungünstigere Verteilung des elektrischen Feldes innerhalb der AL liefert.

Cumarin besitzt neben der starken Absorption auch die Fähigkeit zur Fluoreszenz. Dieser Prozess ist bei Solarzellen unerwünscht, da wieder ausgesandte Photonen nicht zur Bildung freier Ladungsträger beitragen können. Zur Überprüfung des Effektes wird ein Photolumineszenz-Spektrum aufgenommen. Die Messung der Photoemission erfolgt unter Anregung bei $\lambda_{ex} = 300$ nm. Die jeweiligen Spektren der Schichten sind in Abbildung 4.2 (b) dargestellt. Die Probe mit reinem Cumarin weist eine Photoemission über einen großen Bereich mit einem Peak bei etwa 570 nm auf, während die Emissionsspektren der drei verschiedenen AL an keiner Stelle des Spektrums ein signifikantes Signal zeigen. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass sämtliche vom Cumarin gebildete Exzitonen nicht strahlend desaktivieren.

In Tabelle 4.1 sind die Solarzellenparameter von repräsentativen Quadranten der

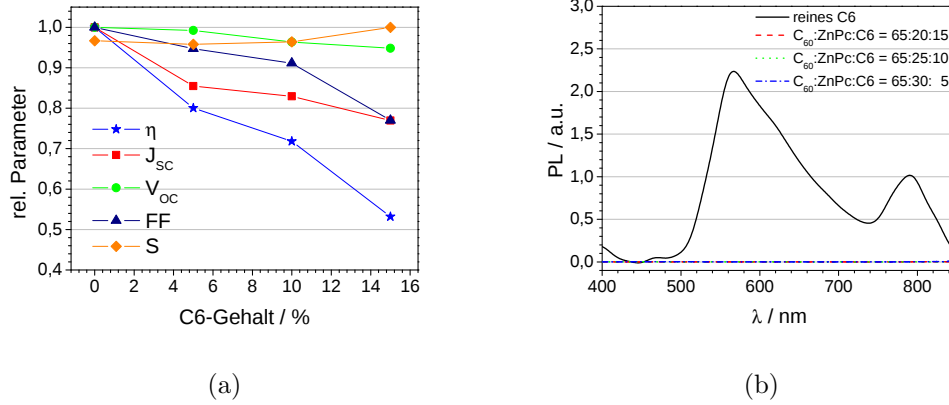


Abbildung 4.2: Jeweils auf den höchsten Wert aus Tabelle 4.1 normierte Solarzellenparameter unter Variation des Mischungsverhältnisses (a). Photolumineszenzmessung von reinem Cumarin und Dreifachmischungen auf Glas ($\lambda_{ex} = 300$ nm) (b).

jeweiligen Zellen aufgelistet. Um das Verhalten in Abhängigkeit des C6-Gehaltes zu verdeutlichen, wurden die Parameter in Abbildung 4.2 (a) relativ zueinander aufgetragen. Klar erkennbar ist die Abnahme der Effizienz von rund 2,7% auf fast die Hälfte (1,5%). Weiterhin ist eine Verschlechterung sämtlicher Parameter zu beobachten. Die rapide Abnahme der Effizienz ist in erster Linie auf den Einbruch von Stromdichte und Füllfaktor zurückzuführen. Die Leerlaufspannung hingegen sinkt weniger stark.

Die Veränderung der Parameter kann auch in den jeweiligen Helllinien in Abbildung 4.3 (a) beobachtet werden. Die Zelle ohne Cumarin umschließt die anderen Kennlinien im vierten Quadranten und weist neben der größeren Kurzschlussstromdichte und Leerlaufspannung auch einen der idealen Solarzelle ähnlichen Verlauf auf. Die Veränderung der Parameter kann besonders im Vergleich von 0% mit 15% Cumarin gesehen werden.

Die starke Abnahme des FF kann oftmals auf einen zu geringen Parallelwiderstand oder einen zu hohen Serienwiderstand zurückgeführt werden (siehe auch Abb. 2.2). Ein steigender Serienwiderstand durch die verringerte Leitfähigkeit des C6 kann im Ausschnitt der Kennlinien in Abbildung 4.3 (b) allerdings nicht erkannt werden. Der Verlauf innerhalb des vierten Quadranten gleicht dem charakteristischen Verlauf bei einem verminderten Parallelwiderstand. Diese, durch Leckströme bedingte^[131] mangelnde Sperrwirkung würde sich vor allem im Verlauf der Dunkelkennlinien durch einen Stromfluss bei angelegter Sperrspannung bemerkbar machen. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, verlaufen die Dunkelkennlinien allerdings konstant. Der auf die Helllinien bezogene Sättigungswert nimmt

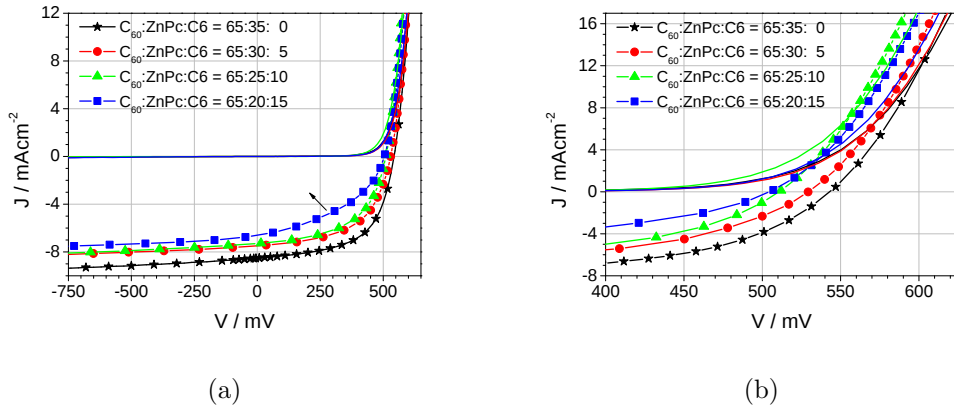


Abbildung 4.3: Hell- und Dunkellinien der Zellen bei Raumtemperatur in linearer Darstellung (a). Ausschnitt aus den Kennlinien für die untemperierten Zellen zur Darstellung der Photoleitfähigkeit (b).

zwar von $1,13 (0\%)^2$ bis $1,17 (15\% \text{ C6})$ zu, doch auch diese Zunahme ist zu gering, um die FF -Differenz von $58,7$ zu $42,9\%$ zu erklären. Weiterhin wäre in Abbildung 4.3 (b) ab einer gewissen Vorwärtsspannung ein näherungsweise gleicher Verlauf für die jeweiligen Hell- und Dunkelkennlinien einer Zelle zu erwarten. Dies ist nur für die Zelle ohne Cumarin der Fall. Die Helllinien der Zellen mit C6 schneiden allesamt die zugehörigen Dunkellinien nach Überschreiten der Leerlaufspannung und verlaufen dann oberhalb. Die Zellen weisen folglich bei konstanter Spannung eine höhere Stromdichte unter Beleuchtung auf als im Dunkeln. Als Ursache dieser Verschiebung wird die ausgeprägte Photoleitfähigkeit des C6 angesehen.^[80] Durch die Lichteinstrahlung müssen sich folglich freie Ladungsträger auf Energieleveln anreichern, die zum Transport beitragen.

Eine mögliche Erklärung kann durch Betrachten der HOMO-Level der Absorbermaterialien geschehen. Exzitonen können auf Grund der Lage der entsprechenden Energielevel (siehe Abb. 4.5 (b)) sowohl an der Grenzschicht zwischen C_{60} und ZnPc sowie an der Grenzschicht zwischen C_{60} und C6 dissoziieren. Die Abbildung 4.5 verdeutlicht neben der relativen Lage der HOMO, dass für ein Loch auf dem ZnPc ein Transport zum HOMO des C6 durch eine Potentialbarriere ϕ von etwa $0,6 \text{ eV}$ vorliegt. Tress *et al.* zeigen, dass diese Potentialbarrieren einen starken Einfluss auf den Verlauf der Helllinien besitzen^[116] und somit den FF beeinträchtigen. Die Kennlinien zeigen im vierten Quadranten durch zunehmende Barrieren einen S-förmigen Verlauf, der bei ausgeprägten Fällen einen Wendepunkt aufweist. Dieser Wendepunkt ist in den Helllinien der Abbildung 4.3 (a) nicht klar zu sehen, die Tendenz der Ausbildung kann für 15% allerdings erkannt werden. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass die Abnahme des FF auf eine Erhöhung der An-

²Die%-Angaben beziehen sich immer auf Volumina.

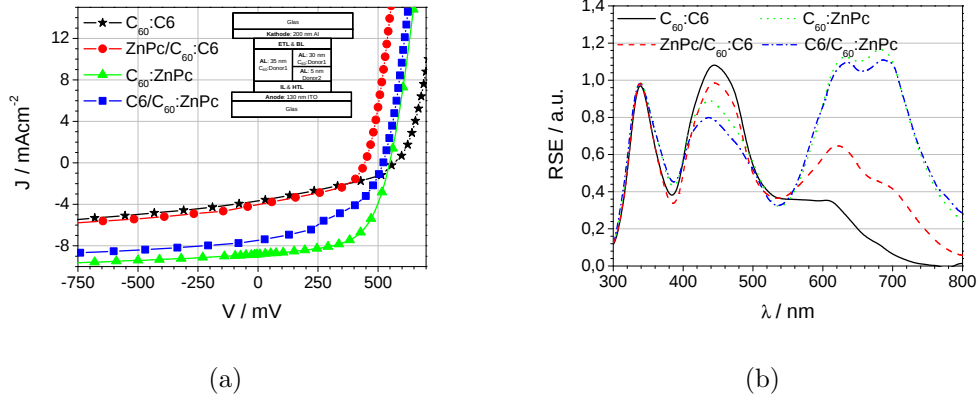


Abbildung 4.4: Helllinien (a) und RSE (b) der Zellen zur Überprüfung des Einflusses der Potentialbarriere.

zahl an Extraktionsbarrieren ϕ_{Ext} für ein Loch auf dem Weg zur HTL erklärt wird. Zusätzlich wäre ein Einfluss des C6 auf die Höhe der Barriere durch Veränderung der relativen HOMO-Lage denkbar.^[116]

Zur Überprüfung dieser These wurden Zellen gebaut, deren AL jeweils aus einem binären bulk-Bereich ($\text{C}_{60}:\text{Donor}=65:35$; 30 nm) besteht. Als Zwischenschicht zur HTL wurde der jeweils andere Donor mit einer Dicke von 5 nm abgeschieden, um so den Löchertransport über den zweiten Donor zu erzwingen (siehe auch Abb. 4.4 (a)).³ Als Vergleichszellen wurden jeweils die binären AL mit einer Dicke von 35 nm hergestellt. Die Kennlinien in Abbildung 4.4 (a) zeigen für die binäre $\text{C}_{60}:\text{C6}$ Zelle einen parallelen Verlauf im dritten und vierten Quadranten. Die Zelle mit dem planar-Übergang zeigt durch die Absorption von ZnPc einen höheren Photostrom, die Helllinie verläuft entsprechend etwas nach unten verschoben. Die Absorption von ZnPc wird durch den Peak bei 610 nm in der RSE-Messung (siehe Abbildung 4.4 (b)) nachgewiesen. Der Verlauf der RSE in dem Bereich zwischen 600 und 700 nm zeigt weiterhin eine ausgeprägte Dimerenbildung innerhalb der reinen ZnPc-Schicht. Das verfrühte Abknicken der Zelle mit dem planar-Übergang bei 400 mV ist Folge der Potentialverläufe innerhalb der AL und entsteht aus dem unterschiedlichen Verhalten von planar- beziehungsweise bulk-Übergang.^[28]

Die binären $\text{C}_{60}:\text{ZnPc}$ -Zellen zeigen hingegen einen signifikanten Unterschied im Verlauf der Helllinien. Während die reine bulk-AL einen guten Füllfaktor von 58,5% liefert (siehe Tabelle 4.2), zeigt die Zelle mit dem erzwungenen Lochtransport über die Cumarin-Schicht einen stark verringerten Wert von 40,6%. Der prognostizierte Wendepunkt liegt bei etwa 300 mV vor und der S-Knick ist der Kennlinie klar zu entnehmen. Folglich wird die Wirkung der Extraktionsbarriere als FF -mindernd unterstrichen. Auch hier kann die vertikale Verschiebung durch die

³Die Schreibweise „/“ kennzeichnet in der Fachliteratur einen planar-Übergang.

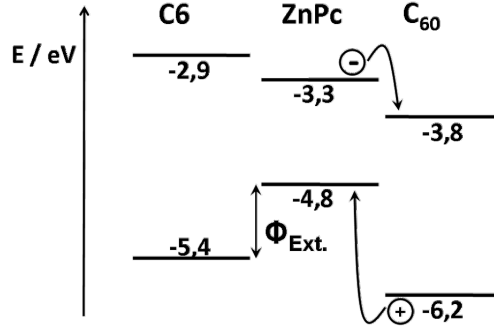


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Energieniveaus von HOMO und LUMO der Absorptionsmaterialien.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Solarzellenparameter die Zellen zur Überprüfung der Potentialbarriere.

AL	V_{OC} / mV	J_{SC} / mAcm^{-2}	FF / %	η / %
$\text{C}_{60}:\text{ZnPc}$	542	8,69	58,5	2,69
$\text{C6}/\text{C}_{60}:\text{ZnPc}$	538	7,45	40,6	1,73
$\text{C}_{60}:\text{C6}$	583	3,67	33,4	0,73
$\text{ZnPc}/\text{C}_{60}:\text{C6}$	448	4,08	49,2	0,91

bessere Absorption am ZnPc erklärt werden.

Neben diesen rein energetischen Gründen für die Abnahme des Füllfaktors zeigen Gupta *et al.* anhand von Elektroden bei Polymerzellen, dass der Füllfaktor stark von der Ladungsträgerinjektion in die benachbarten Schichten abhängt.^[43] Da sämtliche Schichten, abgesehen von den AL, in dieser Versuchsreihe gleichzeitig abgeschieden wurden, kann ein Einfluss außerhalb der AL ausgeschlossen werden.

Die abnehmende Kurzschlussstromdichte kann nicht allein durch die Leitfähigkeitsunterschiede zwischen ZnPc und C6 erklärt werden (s. o.). Genauso wurde ein Verlust durch Fluoreszenz des C6 bereits ausgeschlossen.

Im Abschnitt 2.3.1 wurde gezeigt, dass J_{SC} eine Funktion der externen Quantenausbeute (EQE) ist und nach der Formel 2.23 von der Absorptions- (η_{abs}), der Dissoziations- (η_{diss}) und der Ladungssammeleffizienz (η_{out}) abhängig ist. Die Lage von HOMO und LUMO des C6 in Kombination mit C_{60} sprechen gegen eine verminderte Dissoziationseffizienz. Folgerichtig erscheinen hingegen die Abnahme von η_{abs} und η_{out} zu sein.

Betrachtet man HOMO und LUMO in guter Näherung als die Transportlevel der Ladungsträger, so lässt sich anhand ϕ_{Ext} die Erhöhung der Rekombination nachvollziehen. Ein stark erschwelter Übergang vom ZnPc auf das C6 sorgt für eine Abnahme der Pfade für Löcher auf dem ZnPc zur HTL. Sind diese nicht geschlossen, sondern durch C6 unterbrochen, tritt entweder der unwahrscheinliche Fall der

Tabelle 4.3: Relative Kurzschlussstromdichte der Zellen im Vergleich zur Absorptionsfähigkeit der Absorptionsschichten.

$C_{60}:ZnPc:C6$	$A / 10^{21} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$	A_{rel}	$J_{SC,rel}$
65:36: 0	4,13	1,00	1,00
65:30: 5	3,93	0,95	0,85
65:25:10	3,77	0,91	0,83
65:20:15	3,66	0,87	0,77

Überwindung von ϕ_{Ext} auf oder das Loch rekombiniert. Diese Zunahme von Engpässen für den Transport wird durch die verminderte Agglomeration der ZnPc in Gegenwart von C6 (s.o.) zusätzlich verstärkt, so dass auf eine deutliche Abnahme von η_{out} gefolgert werden kann.

Neben der Verringerung von η_{out} als Einfluss auf J_{SC} legen die gewichteten Absorptionsspektren in Abbildung 4.1 (b) auch eine Verminderung von η_{abs} nahe. Die Integration $A = \int \alpha \cdot \Phi_{sp} d\lambda$ liefert ein Maß für die Gesamtzahl an Photonen, die von der entsprechenden AL unter AM 1,5 pro Zeitintervall und Fläche absorbiert werden. In der Tabelle 4.3 sind die entsprechenden Integrale mitsamt den Relativwerten und den Relativwerten der Kurzschlussstromdichten aus Abbildung 4.2 aufgenommen. Es zeigt sich eine kontinuierliche Abnahme der Integrationsfläche, wohingegen die gemessenen Werte einen Sprung zwischen 0 und 5% aufweisen, um dann auch stetig abzusinken. Daraus folgt, dass ein großer Teil der Wirkung auf J_{SC} durch die Verringerung der Absorptionseffizienz hervorgerufen wird, gleichzeitig aber noch andere Effekte vorliegen müssen.

Aus den Betrachtungen im Abschnitt 2.3.3 geht hervor, dass auf C_{60} und C6 basierende Zellen eine höhere Leerlaufspannung besitzen als entsprechenden Zellen, deren Donor ZnPc ist. Folglich hätte die Möglichkeit bestanden, bei steigendem Cumarin-Gehalt auch eine steigende Spannung zu beobachten. Die Messergebnisse zeigen hingegen, dass die maximale Leerlaufspannung für reine $C_{60}:ZnPc$ -Zellen vorliegt und bei Zugabe von C6 näherungsweise linear sinkt.

Die Leerlaufspannung wird unter anderem von den Energien der gebildeten CT-Zustände bestimmt^[28] und diese wiederum vor allem durch das Ionisationspotential des Donors.^[12] Die obere Grenze von V_{OC} könnte zum einen durch die Annahme der Ausbildung eines einzigen CT-Zustandes zwischen den drei Komponenten erklärt werden, der nur eine geringfügig andere Energie besitzt als jener Zustand, der allein von $C_{60}:ZnPc$ gebildet wird. Ein einheitlicher CT-Zustand setzt allerdings jeweils eine Überlappung der Orbitale aller Moleküle voraus und erscheint folglich wenig überzeugend.

Wahrscheinlicher ist, dass die Kombination von $HOMO_D$ und $LUMO_A$ mit der geringeren Energiedifferenz die obere Grenze von V_{OC} vorgibt. Dementsprechend wäre die Obergrenze in der Dreifachmischung immer von $ZnPc:C_{60}$ gegeben. Die

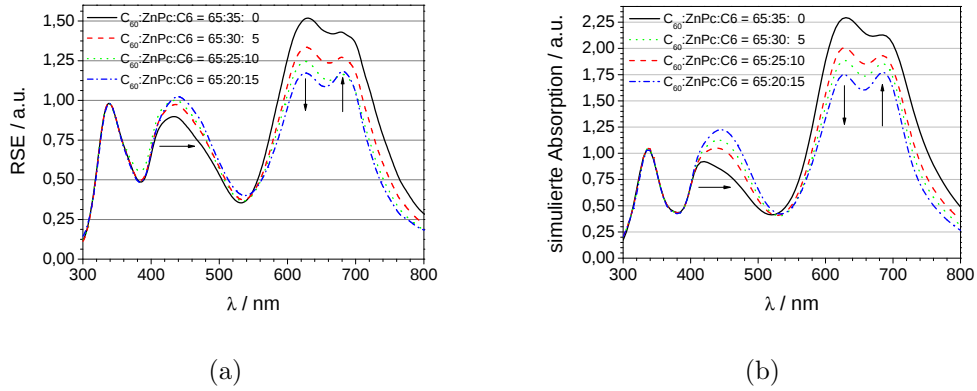


Abbildung 4.6: RSE (a) und simulierte Absorption (b) für den Bereich von 300 bis 800 nm.

Beobachtung der Effekte bei C6-Gehalten über 15% könnten hier weitere Aufschlüsse geben.

Das stetige Absinken der Leerlaufspannung unter Zugabe von C6 ist durch die Veränderung der Permittivität des gesamten bulk-Materials beeinflusst. Deibel *et al.* zeigen, dass die Energie des CT-Zustandes E_{CT} sich gegenläufig zur relativen Permittivität des Materials verhält. Der Mechanismus kann anhand der potentiellen Energie einer Ladung im Coulombfeld⁴ nachvollzogen werden. Bei konstantem Abstand zwischen dem Loch auf dem Donor und dem Elektron auf dem Akzeptor verhält sich die Energie antiproportional zur relativen Permittivität. Die Energie korreliert über den Zusammenhang $E = e \cdot V$ mit der Leerlaufspannung. Folgerichtig konnte für Zwei-Komponenten-Systeme nachgewiesen werden, dass die Leerlaufspannung bei abnehmender relativen Permittivität zunimmt und bei zunehmender Permittivität abnimmt.^[13,119] Die Messergebnisse der relativen Permittivität sind in Tabelle 4.1 dargestellt und zeigen, wie erwartet, ein Ansteigen mit zunehmendem Cumarin-Gehalt.

In Abbildung 4.6 (a) ist die relative spektrale Empfindlichkeit (RSE) der Zellen von 300 bis 800 nm dargestellt. Da eine Absolutmessung nicht möglich war, wurden die Spektren auf den C₆₀-Peak bei 338 nm normiert.

Deutlich erkennbar sind die Veränderungen der zweiten und dritten Absorptionsbande unter Zugabe von Cumarin. Die Empfindlichkeit in der zweiten Bande (400 bis 500 nm) nimmt zu. Obwohl kein ausgeprägter C6-Peak sichtbar wird, kann eine Verschiebung des Maximums bei 434 nm (0%) zu 439 nm (15%) beobachtet werden. Gleichzeitig verändert sich die Form der Bande ein wenig von einer Asymmetrie mit steilem Anstieg und langsamen Abfall ohne C6 hin zu einem näherungsweise symmetrischen Anstieg und Abfall bei 15%.

⁴ $E_{pot} = \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \cdot \frac{q \cdot Q}{r_{AD}}$

Die dritte Bande von 550 bis 800 nm, welche durch die Absorption von ZnPc hervorgerufen wird, nimmt bei zunehmendem C6-Gehalt ab. Diese Veränderungen decken sich gut mit den Absorptionsspektren in Abbildung 4.1 (a). Weiterhin zeigt sich die unterdrückte Dimerenbildung des ZnPc am Höhenverhältnis⁵ der Peaks bei 626 und 680 nm, welches von 1,06 (0%) auf 0,97 (15%) absinkt.

Die simulierte Absorption in Abbildung 4.6 (b) zeigt einen ähnlichen Verlauf der vier Kurven. Auch hier sind die drei charakteristischen Absorptionsbanden mit einer Rotverschiebung in der zweiten und einem Wechsel der relativen Peakhöhen in der dritten Bande erkennbar. Das Verhältnis der simulierten Peakhöhen beträgt 1,08 ohne C6 und 0,96 bei 15% Cumarin, was mit der Messung gut übereinstimmt. Die drei Kurven mit C6 zeigen eine ähnlich kontinuierliche Rotverschiebung in der zweiten Bande, wie sie in der Messung beobachtet werden kann. Für die binäre Probe ergibt sich eine etwas größere Abweichung, die aber innerhalb der Toleranz liegt.

Ein Vergleich der Höhen der drei Absorptionsbanden untereinander zeigt für die Simulation einen deutlich höheren Wert für die zweite und dritte Bande, als dies im RSE-Signal gemessen wird. Dieser Effekt ist unabhängig vom Cumarin-Gehalt. Eine nähere Betrachtung zeigt, dass die zweite Bande in der Simulation leicht höher liegt als in der RSE, die dritte Bande allerdings einen deutlich höheren Verlauf aufweist. Der Grund hierfür ist in der Annahme der Simulation zu sehen, dass jedes absorbierte Photon zur Bildung eines Ladungsträgerpaares führt. Dagegen können gebildete Exzitonen im Bulk wieder rekombinieren. Dies geschieht in Abhängigkeit des Materials, auf dem sie entstanden sind. Da das gesamte Volumen der Schicht von C₆₀ eingenommen wird, können die Exzitonen dort frei perkulieren. Für Exzitonen auf dem C6 wurde vorher bereits ausgeführt, dass diese auf das ZnPc übertragen werden können und so wenig eingeschränkt sind. Durch das C6 können aber, wie oben gezeigt, energetische Sackgassen entstehen, so dass Exzitonen auf dem ZnPc vermehrt rekombinieren. Dieser Effekt tritt schon als Einschränkung für die Perkulation der C6-Exzitonen auf und wirkt für Exzitonen, die auf dem ZnPc gebildet wurden, noch deutlicher.

Die erste Bande wird in erster Linie durch die Absorption von C₆₀ erzeugt (siehe Abb. 3.2 (a)). Da C₆₀ zu rund 2/3 in der Schicht vorliegt und gebildeten Exzitonen auf C₆₀ eine große Diffusionslänge von etwa 40 nm^[14] besitzen, kann davon ausgegangen werden, dass von C₆₀ absorbierte Photonen überwiegend zu dissoziierenden Exzitonen führen und so zum Photostrom beitragen. Die zweite Bande ist hingegen eine Überlagerung der Absorption von Cumarin und C₆₀. Für die Absorption von Cumarin gilt, dass ein Transport der Ladungsträger nur über die Donormaterialien möglich ist. Da diese nur zu einem Drittel in der Schicht vorhanden sind und

⁵RSE(626 nm):RSE(680 nm).

die Diffusionslänge der Exzitonen geringer ausfällt, ist eine Rekombination wahrscheinlicher. Die Rekombination führt in der RSE folglich zu einem verminderten Signal. Noch drastischer liegt dieser Prozess für die Absorption durch ZnPc vor. Aufgrund des geringeren Wertes für E_{Gap} ist eine Exzitonendiffusion vom ZnPc zum C6 nicht möglich, so dass für Exzitonen auf dem ZnPc nur ZnPc als Transportpfad möglich ist und die Rekombination der Exzitonen zusätzlich erhöht wird. Eine generell erhöhte Rekombination auf ZnPc kann zusätzlich aus dem Verhältnis der binären RSE und der zugehörigen Simulation gesehen werden. Hier liegen keine Potentialbarrieren durch C6 vor, die RSE in der ZnPc-Bande ist trotzdem vermindert.

Durch die Variation der Volumenverhältnisse konnte folglich gezeigt werden, dass zusätzliches Einbringen von Cumarin in eine Absorptionsschicht aus C₆₀ und ZnPc vor allem Kurzschlussstromdichte und Füllfaktor vermindert werden. Die Extraktionsbarriere zwischen ZnPc und C6 wird dabei als ein Hauptverursacher für die verminderte Solarzelleneffizienz angesehen. Φ_{Ext} beeinflusst maßgeblich den Füllfaktor und die Kurzschlussstromdichte. Letztere wird zusätzlich durch das Verschieben des Absorptionsspektrums herabgesetzt. Die Veränderung der Leerlaufspannung wird mit dem Anwachsen der relativen Permittivität begründet und besitzt einen nachgeordneten Einfluss auf die Effizienz. Eine Photoleitfähigkeit konnte nachgewiesen werden und der Einfluss auf den Serienwiderstand wurde als vernachlässigbar identifiziert.

4.1.2 Prozessierung bei 95 °C

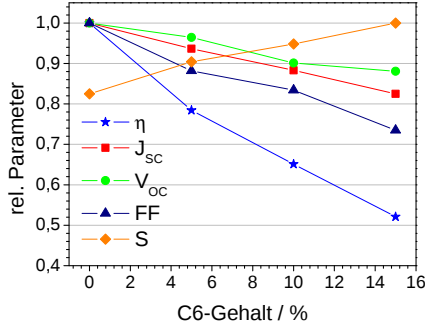
Um den Effekt der Temperatur auf die Solarzellenparameter zu beobachten, wurde eine zweite Versuchsreihe erstellt, bei der das Substrat während der Abscheidung erhitzt wurde. Die Beobachtungen aus der Literatur zeigen im Allgemeinen eine Verbesserung der Parameter durch zunehmende Kristallisation und Agglomeration der Materialien, vor allem des ZnPc. Die Mischungsverhältnisse wurden zwecks Vergleichbarkeit analog der Versuchsreihe in Abschnitt 4.1.1 gewählt.

Zur Bestimmung einer geeigneten Substrattemperatur wurden die thermischen Eigenschaften des Cumarins in einer DSC-Analyse analysiert. Es ergibt sich ein Schmelzpunkt T_m bei 207,6 °C und eine Glasatemperatur T_g von 83,9 °C. Um die ermittelte Glasatemperatur für das Substrat zu gewährleisten und in dem optimalen Bereich für das C₆₀:ZnPc-System zu gelangen wurde eine Temperatur von 95 °C gewählt.

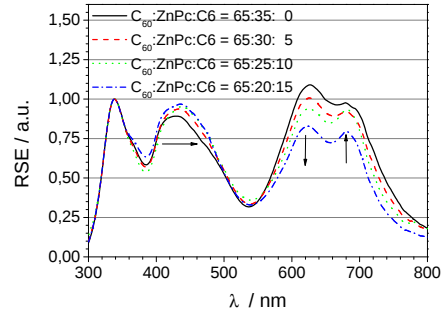
Die elektrischen Parameter repräsentativer Quadranten sind in Tabelle 4.4 aufge-

Tabelle 4.4: Ausgewählte Solarzellenparameter für die Prozessierung bei 95 °C Substrattemperatur.

C ₆₀ :ZnPc:C6	V _{OC} / mV	J _{SC} / mAcm ⁻²	FF / %	η / %	S
65:36: 0	538	7,55	58,3	2,37	1,23
65:30: 5	519	7,15	51,7	1,91	1,31
65:25:10	485	6,61	48,9	1,57	1,37
65:20:15	474	6,05	42,6	1,23	1,45



(a)



(b)

Abbildung 4.7: Jeweils auf den Maximalwert normierte Darstellung der Solarzellenparameter für die Prozessierung bei einer Substrattemperatur von 95 °C bei Variation des Mischungsverhältnisses (a). Darstellung der RSE für die Zellen mit beheizten Substraten (b).

listet⁶ und in Abhängigkeit des Cumarin-Gehaltes in Abbildung 4.7 (a) dargestellt. Analog zur ersten Messreihe zeigt sich eine stetige Abnahme der Effizienz. Ausschlaggebend für diese Abnahme sind J_{SC} , FF und V_{OC} .

Die näherungsweise lineare Abnahme des Kurzschlussstromes erfolgt von etwa 7,6 auf 6,0 mA/cm², das heißt auf circa 82% des Ausgangswertes. Ähnlich verhält sich der FF , der von einem sehr guten Wert (58%) ohne C6 um etwas mehr als ein Viertel auf 42,5% sinkt. Neben der Abnahme des FF zeigt sich eine Zunahme der Sättigung von etwa 1,20 auf 1,45. Die steigende Sättigung zeigt sich deutlich im Verlauf der Dunkellinien in Abbildung 4.8 (a), bei denen bereits ab -500 mV ein steigender Sperrstrom durch die Zugabe von Cumarin beobachtet werden kann. Zusätzlich zu diesen Dunkelströmen wird auch ϕ_{Ext} für Löcher auf dem ZnPc wieder zu einer Verminderung des FF beitragen.

Die Leerlaufspannung sinkt für 15% Cumarin auf 474 mV und damit um etwa 13%, verglichen mit der Spannung von 538 mV bei der Zelle ohne C6. Das starke Absinken von V_{OC} wird vermutlich wieder durch eine vergrößerte Permittivität der Schicht mit beeinflusst.

⁶Da die ϵ_r -Proben nur qualitativ betrachtet werden können (Wachstum auf dem Si/Al-Substrat kann anders ausfallen als in den OSCs), wurde hier auf eine Fertigung verzichtet.

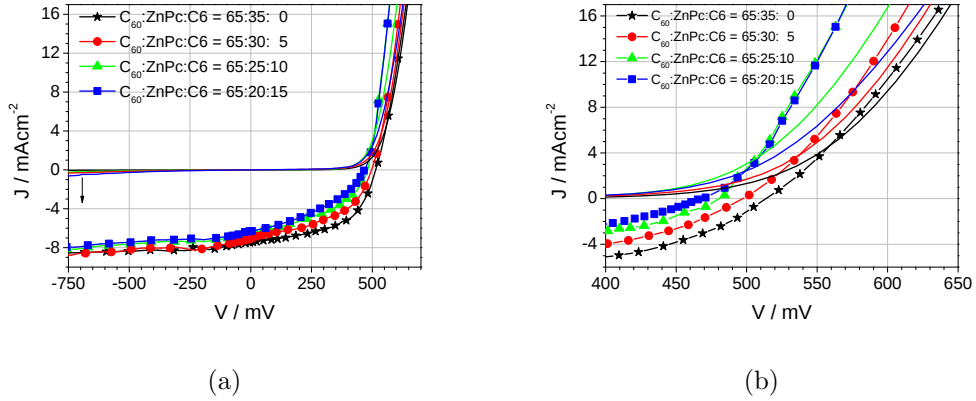


Abbildung 4.8: Hell- und Dunkellinien der Zellen bei einer Substrattemperatur von 95 °C (a). Ausschnitt aus den Kennlinien zur Darstellung der Photoleitfähigkeit (b).

Die Betrachtung der Kennlinien in Abbildung 4.8 (a) zeigt den charakteristischen Verlauf der Hell- und Dunkellinien in einem Bereich von -750 bis 600 mV und -10 bis 17 mA/cm². Die Zelle ohne Cumarin zeigt neben dem größten Wert für J_{SC} und V_{OC} auch den besten Verlauf. Bei zunehmendem C6-Gehalt kann neben der Verringerung für J_{SC} und V_{OC} auch ein Abweichen der Form im vierten Quadranten beobachtet werden. Während die Zelle ohne Cumarin bis etwa 300 mV noch einen eher waagerechten Verlauf aufweist, verläuft die Kennlinie hier mit zunehmendem C6-Gehalt steiler. Verursacht ist dies durch einen geringeren Parallelwiderstand (s. o.). Diese mangelhafte Sperrwirkung der Zellen mit Cumarin ist weiterhin in den Dunkellinien sichtbar und verhält sich analog zum C6-Gehalt. Die S -Werte in Tabelle 4.4 unterstreichen diese Beobachtung. Als Ursache der erhöhten Leckströme kann eine verminderte Schichtdicke angesehen werden. Diese entsteht durch die erhöhte Desorption, besonders des C6, in Folge der größeren Substrattemperatur.⁷ Die Betrachtung des Ausschnittes in Abbildung 4.8 (b) zeigt wiederum den Unterschied zwischen Hell- und Dunkellinie bei höheren Vorwärtsspannungen und unterstreicht die Annahme vorliegender Photoleitfähigkeit. Mit zunehmendem Cumarin-Gehalt ist hier eine größer werdende Differenz zwischen den jeweiligen Kennlinien zu beobachten, so dass davon ausgegangen werden kann, dass besonders C6 zur Photoleitfähigkeit beiträgt.

Die Messung der RSE in Abbildung 4.7 (b) zeigt die bereits beschriebenen drei Absorptionsbanden bei 338 , von 400 bis 500 und von etwa 550 bis 800 nm. Wie in der zuvor beschriebenen Messung korreliert die Zunahme der Absorption in der C6-Bande mit der Abnahme in der ZnPc-Bande. Die charakteristische Rotverschiebung innerhalb der C6-Bande erfolgt von 429 nach 434 nm, ist damit ein wenig

⁷Zum Vergleich: C6 wird für eine Rate von etwa $0,5 \text{ \AA s}^{-1}$ bei 120 °C abgeschieden.

kleiner als die Verschiebung im nicht temperierten Fall. Sie liegt weiterhin etwas weiter zu kurzen Wellenlängen verschoben als im untemperierten Fall. Die Änderung der relativen Peakhöhen der ZnPc-Bande erfolgt von einem Wert von 1,11 für 0% Cumarin und 1,04 für 15%. Die Unterdrückung der ZnPc-Agglomeration kann also auch hier wieder nachgewiesen werden. Trotzdem kann anhand dieser Zahlenwerte eine verstärkte Dimerenbildung im Vergleich zum Versuch bei Raumtemperatur geschlossen werden, da sowohl der Wert für die Zelle ohne Cumarin (1,11 *vs.* 1,06) wie auch die C6-haltigen (1,04 *vs.* 0,97) Zellen ein signifikant höheres Verhältnis zugunsten der Dimere aufweist.

4.1.3 Auswirkung der Temperatur

Ein Vergleich der elektrischen Parameter der beiden Versuchsreihen zeigt, dass die unbeheizten den temperierten Zellen ausnahmslos überlegen sind. Während die Annahme bestand, dass ein Erhitzen in einer deutlichen Effizienzsteigerung mündet, wurde das Gegenteil erreicht. Das Herabsinken der Effizienz wird durch die jeweilige Verringerung von V_{OC} , FF und J_{SC} im Vergleich der entsprechenden Zellen hervorgerufen; die Gründe hierfür sollen im Folgenden erläutert werden.

V_{OC} kann für die beheizte Zelle (538 mV) und die unbeheizte Zelle (542 mV) ohne Cumarin als gleich betrachtet werden. Die Veränderung unter Zugabe von Cumarin fällt allerdings für die beheizten Proben jeweils größer aus und resultiert in einer Leerlaufspannung von 474 mV für 15% im Vergleich zu 514 mV für die entsprechenden unbeheizten Zelle. Die Abnahme wurde in den vorherigen Abschnitten mit einer Zunahme der relativen Permittivität begründet. Die makroskopische Größe ϵ_r ist durch die Clausius-Mossotti-Gleichung mit der mikroskopischen Größe der molekularen Polarisierbarkeit α_m verbunden:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\varrho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha_m \quad (4.1)$$

Dabei ist M die molare Masse, ϱ die Dichte und N_A die Avogadro-Konstante. Bei steigender ϵ_r steigt also auch α_m . Dementsprechend muss gefolgert werden, dass die Zugabe von Cumarin in die Absorptionsschicht einen höheren Wert für α_m hervorruft.

Anhand der jeweiligen Dunkelkennlinien kann die Erhöhung des Dunkelstromes, also die Abnahme des Parallelwiderstandes, für den jeweils kleineren Füllfaktor verantwortlich gemacht werden. Hier unterscheiden sich auch die Werte der beiden binären Zellen voneinander. Möglich wäre auch hier eine verstärkte Desorption in

Tabelle 4.5: Kurzschlussstromdichten und deren relative Veränderung im Vergleich.

$C_{60}:ZnPc:C6$	$J_{SC}^{RT} / \text{mAcm}^{-2}$	$J_{SC,rel}^{RT}$	$J_{SC}^{95^\circ C} / \text{mAcm}^{-2}$	$J_{SC,rel}^{95^\circ C}$
65:36: 0	8,68	1,00	7,54	1,00
65:30: 5	7,42	0,85	7,06	0,94
65:25:10	7,20	0,83	6,66	0,88
65:20:15	6,68	0,77	6,22	0,82

Folge des temperierten Substrates. Da allerdings ZnPc und C_{60} typischerweise auf einen Temperaturbereich zwischen 400 und 460 °C verdampft werden, um eine Rate von $\approx 0,2 \text{ \AA s}^{-1}$ zu erreichen, fällt dieser Einfluss im Vergleich zu Cumarin geringer aus. Weiterhin kann von einer Veränderung der Energielevel der Bestandteile ausgegangen werden, die Potentialbarriere zwischen den Schichten verändert. Dieser Effekt wird bei Zugabe von Cumarin deutlich verstärkt. Die relative Lage der HOMO von ZnPc und C6 könnte durch die Abscheidung bei beheiztem Substrat vergrößert werden, so dass sich ϕ_{Ext} verstärkt negativ auf FF auswirkt.^[122]

Die Verringerung der Kurzschlussstromdichte durch Erhitzen kann nicht allein auf den Effekt des Cumarins zurückgeführt werden. Zum einen besteht bereits ein eklatanter Unterschied zwischen den beiden Zellen ohne Cumarin, zum anderen zeigt die Tabelle 4.5, dass die Abnahme von J_{SC} durch Zugabe von Cumarin im beheizten Fall nicht stärker, sondern im Gegenteil schwächer ausfällt als bei den unbeheizten Zellen.

Eine verminderte Kurzschlussstromdichte ist im Allgemeinen Folge geringer Kristallitgrößen, das heißt verminderter Agglomeration. Die Agglomeration sollte allerdings speziell durch das Temperieren verbessert werden, was mindestens für ZnPc durch die relativen Peakhöhen in der RSE nachgewiesen wurde (s.o.). Zusammen mit der abnehmenden Sperrwirkung spricht dies daher doch für eine verringerte Dicke der AL, verursacht durch die verstärkte Desorption.

Nicht ausgeschlossen werden kann ferner eine verstärkte Diffusion von Dotanten in den Transportschichten.

Prinzipiell kann auch die Qualität des Vakuums einen Einfluss auf das Schichtwachstum besitzen. Anhand vielfältiger Materialien und -kombinationen wurde gezeigt, dass die Schichtstruktur in einem hohen Maß vom Druck während der Abscheidung abhängt.^[42,63,120] Zu Beginn einer jeden Funktionsschicht wurden die Drücke innerhalb des Rezipienten notiert und ergeben für die untemperierte Versuchsreihe einen durchgehend sehr guten Druck, der im Bereich von etwa $2 \cdot 10^{-8}$ mbar lag. Für die temperierten Zellen lag der Druck im Durchschnitt bei 5 bis $6 \cdot 10^{-8}$ mbar.⁸

⁸der erhöhte Druck ist vor allem Folge der gesteigerten Desorption an den Wänden durch die höhere Temperatur im Rezipienten

Ein Vergleich zwischen den RSE-Spektren (Abb. 4.6 (a) und 4.7 (b)) der Messungen deutet schließlich auf einen anderen Einfluss hin. Das absolute Maximum der ZnPc-Bande liegt für die Zellen ohne Substratheizung bei 1,52 (629 nm; 0%-C6), während sich bei den beheizten Zellen ein Wert von 1,09 ergibt. Da der Vergleich zwischen relativer Kurzschlussstromdichte und relativer absorbiertem Photonenstromdichte (s.o.) den starken Einfluss des ZnPc auf J_{SC} unterstrichen hat, scheint eine verminderte Effizienz der externen Quanteneffizienz für die Absorption am ZnPc ausschlaggebend für die Differenz der Kurzschlussstromdichten zu sein. Diese könnte zum einen durch eine geringere Dissoziationseffizienz hervorgerufen werden, welche eine stärkere Exzitonenrekombination voraussetzen würde. Dies erscheint durch die gewonnenen Erkenntnisse nicht gegeben, da die unter 95 °C Substrattemperatur gebildeten Kristallite des ZnPc den Exzitonen eine größere Exzitondiffusionslänge ermöglichen und somit einen erfolgreichen Transport zur Grenzschicht begünstigen. Die Annahme, die gebildeten Kristallite könnten zu groß sein, kann mit Verweis auf die Erfahrungen der temperierten Reinzellen^[99] und mit Verweis auf die unterdrückte Agglomeration des ZnPc in Gegenwart von Cumarin verworfen werden. Es bleibt die Qualität des ZnPc vor der Abscheidung zu diskutieren. Durch Alterungsprozesse wie Verunreinigungen und zunehmende Veraschung kann die Reinheit des ZnPc innerhalb des Tiegels herabgesetzt werden, so dass die Qualität des Donors während der Abscheidung der temperierten Zellen etwas geringer war als bei den unbeheizten Substraten. Weiterhin besitzt die Dicke der AL einen großen Einfluss auf η_{abs} . Eine verstärkte Desorption der abgeschiedenen Teilchen würde folglich zu einer Abnahme der Bildung von Exzitonen führen und dementsprechend J_{SC} absenken. Dieser Sachverhalt würde einhergehen mit einer verminderten Sperrwirkung der Zellen, was sich in den S -Werten und den Kennlinien zeigt.

Der Vergleich der Photoleitfähigkeiten in den Abbildungen 4.3 und 4.8 zeigt neben der Verstärkung des Effektes bei zunehmendem C6-Gehalt auch, dass die Photoleitfähigkeit im Falle der temperierten Zellen stärker ausgeprägt ist. Dieser Sachverhalt schlägt sich in den Werten der relativen J_{SC} in der Tabelle 4.5 nieder. Während die Absolutströme der temperierten Zellen geringer sind, zeigt sich für die Relativwerte eine geringere Abnahme auf 82% im Vergleich zu 77% bei den RT-Zellen. Dies ist die Folge der verstärkten Photoleitfähigkeit bei den temperierten Zellen.

4.1.4 Zusammenfassung

Es wurden Solarzellen bei Variation der Volumenverhältnisse der Absorptionsschichten angefertigt. Diese Verhältnisse wurden bei Raumtemperatur und in gleicher Form bei einem auf 95 °C geheiztem Substrat durchgeführt. Innerhalb der Temperaturreihen konnte eine stetige Abnahme der Effizienz durch den sukzessiven Austausch von ZnPc durch Cumarin beobachtet werden. Anders als erhofft, konnten die Solarzellen also für eine Anwendung unter AM 1,5 nicht verbessert werden. Eine Anpassung der Dicken der einzelnen Schichten könnte diesem Effekt durch Verschieben der elektrischen Feldverteilung entgegenwirken.

Die Abnahme der Effizienz ist in erster Linie Folge der abnehmenden Kurzschlussstromdichte, bedingt durch eine verminderte Abdeckung des Sonnenspektrums und eine erhöhte Rekombination sowohl gebildeter Ladungsträger als auch der Exzitonen durch die schlechte Anpassung der HOMO von ZnPc und C6. Die mangelnde Anpassung ruft weiterhin eine Extraktionsbarriere hervor, die als entscheidender Faktor für die Abnahme des Füllfaktors angesehen wird. Für die beheizten Zellen kann weiterhin ein zunehmender Sperrstrom detektiert werden, der den Füllfaktor zusätzlich vermindert.

Die Anwesenheit dreier Materialien in der Absorptionsschicht erschwert die Agglomeration einzelner Komponenten und konnte für ZnPc explizit aus der unterdrückten Dimerenbildung nachgewiesen werden.

Im Vergleich der Substrattemperaturen zeigt sich wider Erwarten eine verringerte Effizienz für alle Mischungsverhältnisse. Während die Veränderung der Leerlaufspannung auf die relative Permittivität und der Füllfaktor auf eine veränderte relative Lage der HOMO von C6 und ZnPc zurückgeführt werden können, ist die Verringerung der Kurzschlussstromdichte vermutlich durch eine verringerte Schichtdicke in Folge verstärkter Desorptionsprozesse bei der Abscheidung verursacht und könnte durch längeres Beschichten korrigiert werden.

4.2 Variation der Substrattemperatur

Der Vergleich der beiden vorhergehenden Messreihen weist Unterschiede im Verhalten der Solarzellenparameter in Abhängigkeit von der Temperatur des Substrates nach. Zur genaueren Beurteilung des Temperaturverhaltens werden Solarzellen mit gleichen AL unter Variation der Substrattemperatur (ϑ) prozessiert. Während eines Prozesses wird jeweils eine Solarzelle mit einer ternären ($\text{C}_{60}\text{:ZnPc:C6} = 65\text{:}30\text{:}5$) und einer binären ($\text{C}_{60}\text{:C6} = 65\text{:}35$) AL hergestellt. Das Verhalten von $\text{C}_{60}\text{:Metall-Pc-Zellen}$ wird in der Literatur bereits ausgiebig dokumentiert. ^[48,99,122] Die Ergebnisse aus dem vorherigen Abschnitt lassen eine Abnahme der Parameter der ternären Zellen bei zunehmender Temperatur erwarten. Da für Zellen mit ZnPc als einzigem Donor ein gegenläufiges Verhalten, speziell der Kurzschlussstromdichte, berichtet wird, besteht die Annahme, dass die $\text{C}_{60}\text{:C6-Zellen}$ ein abnehmendes Verhalten bei Temperaturerhöhung aufweisen. Die Veränderung der $\text{C}_{60}\text{:C6-Zellen}$ wird dabei als relativ stark erwartet, da die positive Wirkung des ZnPc in den ternären Zellen aus dem vorherigen Versuch nicht deutlich wurden.

Die Substrattemperatur wurde über einen Bereich von $-16,5$ bis $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ variiert. Um einen repräsentativen Verlauf zu gewährleisten, wurden neben den in den Tabellen 4.7 und 4.6 angegebenen Temperaturen auch Zellen bei $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellt. Für diese Zellen wirkt die Substrattemperatur allerdings stark degenerierend, so dass eine Aufnahme der elektrischen Parameter nicht möglich war. Die kleinen Aktivitäten der bei $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ prozessierten Zellen genügten allerdings um eine Vermessung der RSE vorzunehmen.

4.2.1 Binäre Absorptionsschicht aus $\text{C}_{60}\text{:C6}$

Tabelle 4.6: Ausgewählte Solarzellenparameter für die binäre $\text{C}_{60}\text{:C6-AL}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

$\vartheta / ^{\circ}\text{C}$	V_{OC} / mV	$J_{SC} / \text{mAcm}^{-2}$	$FF / \%$	$\eta / \%$	S
-16,5	507	4,35	38,9	0,86	2,40
25	598	4,73	45,9	1,30	1,20
80	550	4,85	43,4	1,16	1,31

Die Tabelle 4.6 zeigt die gemessenen Solarzellenparameter für die Absorptionsschicht mit $\text{C}_{60}\text{:C6}$ als AL. Die höchste Effizienz (1,30%) liegt für die untemperierte Zelle vor. Wie die Abbildung der relativen Veränderung der Parameter (siehe Abb. 4.9 (a)) zeigt, ist der Verlauf der Effizienz besonders von Füllfaktor und Leerlaufspannung beeinflusst, die beide bei RT einen Spitzenwert zeigen und für die gekühlte Zelle geringer ausfallen als bei der auf $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizten Zelle. Die Kurz-

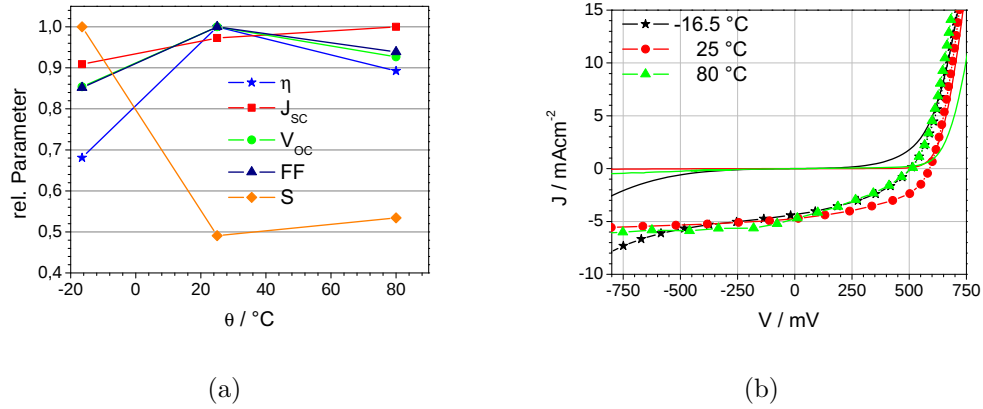


Abbildung 4.9: Auf den jeweiligen Spitzenwert normierte Solarzellenparameter (a) und Kennlinien (b) für die C₆₀:C6-Zellen in Abhängigkeit von der Substrattemperatur.

schlussstromdichte hingegen steigt kontinuierlich mit den Substrattemperaturen auf von 4,35 auf 4,85 mAcm^{-2} .

Für die Veränderung von V_{OC} liegt in erster Linie eine Änderung von ϵ_r , bedingt durch morphologische Effekte, als Ursache nahe, so dass für RT der geringste Wert für die Permittivität vorliegt. Eine mangelhafte Anpassung der Transportlevel der HTL und C6 kann als Ursache der schlechteren FF bei -16,5 und 80 °C nicht nicht werden. Aus den Kennlinien in Abbildung 4.9 (b) kann allerdings zusammen mit dem S -Wert eher auf einen abgesenkten Parallelwiderstand geschlossen werden. Besonders auffällig ist das schlechte Sperrverhalten bei der -16,5 °C-Probe, die eine etwa doppelt so große Sättigung liefert wie die beiden anderen Zellen. Die Kühlung sorgt folglich durch das ungünstige Wachstum mit Einschlüssen und Fehlstellen für eine Erhöhung des Dunkelstroms. Der verringerte R_P fällt für die 80 °C-Zelle weniger stark ins Gewicht, ist aber in den Kennlinien klar erkennbar. Dies kann, anders als im vorhergehenden Abschnitt, nicht eindeutig auf eine Abnahme der Schichtdicke zurückgeführt werden, da J_{SC} gleichzeitig eine Abnahme in Folge des geringeren nutzbaren Volumens zeigen müsste. Zum einen können also auch hier morphologische Effekte für die verminderte Sperrwirkung ausschlaggebend sein, zum anderen wäre eine Verminderung der Rekombination denkbar, welche die J_{SC} -Veränderung durch den Schichtdickenverlust überkompensieren könnte.

Die Kurzschlussstromdichte ist für alle Zellen relativ gleich. Das leichte Ansteigen mit der Temperatur kann Folge verminderter Rekombination durch eine bessere Leitung, also durch Erhöhung von η_{out} , sein oder durch eine verbesserte Abdeckung des Sonnenspektrums (Erhöhung von η_{abs}) hervorgerufen werden. Die Erweiterung des Absorptionsspektrums müsste sich in der RSE bemerkbar machen.

Die Messung der RSE ist in Abbildung 4.10 (a) dargestellt und zeigt die bekannte Absorptionsbande von C₆₀ bei 340 nm und die breite Bande des Cumarins von

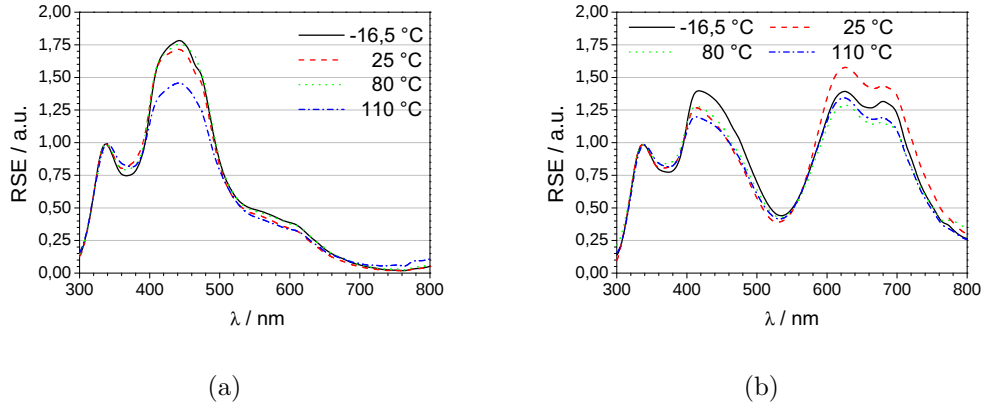


Abbildung 4.10: RSE-Messung der C₆₀:C6-Zellen (a) und der Solarzellen mit ternärer AL unter Variation der Substrattemperatur.

400 bis 500 nm. Im Vergleich zu den ternären Schichten weist C6 hier einen stark erhöhten Gehalt auf, so dass die entsprechende Absorptionsbande etwa 75% höher ausfällt als die RSE der C₆₀-Bande. Auffällig ist, dass die Signale für die unter 100 °C temperierten Zellen in der C6-Bande ähnlich hoch verlaufen und die 110 °C-Zelle signifikant niedriger verläuft. Die verminderte Empfindlichkeit im Bereich der C6-Absorption unterstreicht die oben formulierte These der Desorption von C6 als Folge der Substrattemperatur bei 110 °C. Die oben geforderte Erweiterung des Spektrums, um den Anstieg von J_{SC} zu erklären, kann dem Diagramm nicht entnommen werden. Die Zunahme ist also auf die Erhöhung von η_{out} und damit auf eine bessere Leitung zurückzuführen. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass die Agglomeration von C6 und C₆₀ durch ein beheiztes Substrat verstärkt wird.

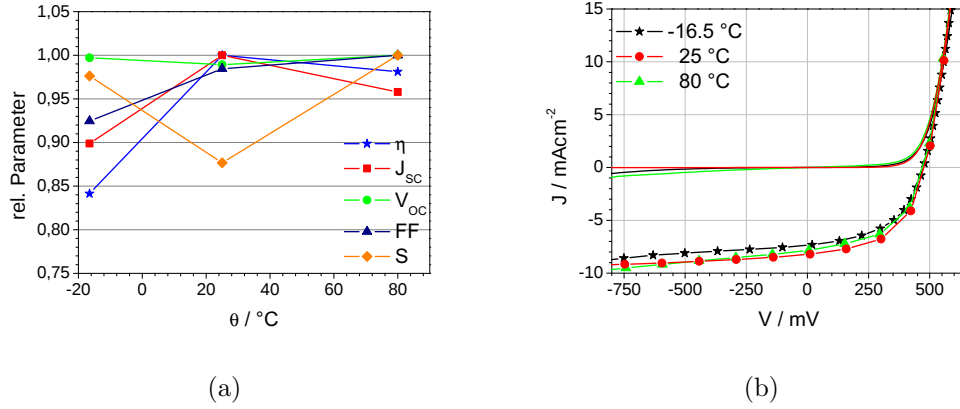
4.2.2 Ternäre Absorptionsschicht aus C₆₀:ZnPc:C6

Die Parameter für die ternäre AL mit C₆₀:ZnPc:C6 = 65:30:5 sind in der Tabelle 4.7 zusammengefasst und in der Abbildung 4.11 (a) relativ zum jeweiligen Maximalwert dargestellt. Analog zur binären Schicht zeigt sich die maximale Effizienz (2,13%) bei der RT-Zelle und ein stark verringerter Wert für die gekühlte Zelle. Die Effizienz für die Zelle bei 80 °C liegt nur knapp unter dem Maximalwert. Die Spannung zeigt eine maximale Abweichung von etwa 1% und kann folglich als konstant angesehen werden. Entsprechend dürfte sich auch die relative Permittivität der Schicht wenig ändern.

Der Füllfaktor steigt kontinuierlich an, wohingegen die Sättigung für -16,5 und 80 °C höher ist als bei RT (siehe auch 4.11 (b)). Der mangelhafte R_P könnte also nur für die gekühlte Zelle als Erklärung dienen. Da die Sperrwirkung für 80 °C noch

Tabelle 4.7: Ausgewählte Solarzellenparameter für die ternäre Absorptionsschicht unter Variation der Temperatur.

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	V_{OC} / mV	$J_{SC} / \text{mAcm}^{-2}$	$FF / \%$	$\eta / \%$	S
-16,5	483	7,33	50,8	1,78	1,27
25	478	8,25	54,0	2,13	1,14
80	484	7,87	54,8	2,12	1,37


 Abbildung 4.11: Auf den jeweiligen Spitzenwert normierte Solarzellenparameter (a) und Kennlinien (b) für die $\text{C}_{60}:\text{ZnPc}:\text{C6}$ -Zellen in Abhängigkeit von der Substrattemperatur.

geringer ausfällt als für $-16,5$ (vgl. Tab. 4.7), scheint eine Potentialbarriere innerhalb der Zelle durch Kühlen vergrößert zu werden.

Der Wert für J_{SC} ist ebenfalls bei RT am größten und fällt zu den Rändern hin ab. Die gesteigerte Rekombination der Ladungsträger ist auch hier wieder für den geringeren Wert bei $-16,5$ °C verantwortlich. Eine Erklärung des Unterschiedes zwischen RT und 80 °C liefert die RSE in Abbildung 4.10 (b). Die erhöhte RSE der RT-Probe in der ZnPc-Bande deutet auf einen erhöhten Wert für ZnPc in der AL hin und liefert folglich den Grund für den verbesserten J_{SC} im Vergleich zu 80 °C. Die beiden Kurven der RSE für 80 und 110 °C verlaufen mit einer Ausnahme in der C6-Bande deckungsgleich. Im Bereich von etwa 400 bis 430 nm zeigt sich durch die bekannte Desorption des Cumarins eine verringerte RSE der 110 °C Probe. Die gekühlte Zelle weist einen etwas erhöhten Verlauf sowohl in der C6- als auch in der ZnPc-Bande auf. Diese Abweichung kann durch eine relativ verringerte RSE des C_{60} -Peaks hervorgerufen werden, die ihrerseits Folge eines geringfügig verminderten Gehaltes in der AL sein kann.

Die Peakverhältnisse in der ZnPc-Bande sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst. Es zeigt sich eine stetige Zunahme des Verhältnisses bei steigender Temperatur. Dies bestätigt die Annahme aus der vorhergehenden Messreihe und der Literatur, nach der die Dimerenbildung mit der Temperatur zunimmt.

Tabelle 4.8: Peakverhältnisse der ZnPc-Bande in Abhängigkeit der Substrattemperatur

ϑ / °C	RSE ₆₂₆	RSE ₆₈₀	RSE ₆₂₆ :RSE ₆₈₀
-16,5	1,39	1,32	1,06
25	1,57	1,44	1,09
80	1,29	1,15	1,12
110	1,34	1,19	1,13

4.2.3 Folgerungen

Aus dem Vergleich der beiden Messreihen zeigt sich, dass vor allem C6 eine negative Wirkung auf die Solarzellen besitzt, wenn diese bei extremen Temperaturen hergestellt werden. Aus den relativen Parametern lässt sich ein stabilisierender Einfluss des ZnPc erkennen. Die Werte der ternären Schicht weichen jeweils nur geringfügig voneinander ab und zeigen mit zwei Ausnahmen keine Differenz größer als 10% vom Maximalwert. Bei den binären Zellen variieren nicht nur der S -Wert um knapp 50% und die Effizienz um mehr als 30%, es zeigt sich auch eine größere Streuung für FF und V_{OC} .

Die Leerlaufspannung zeigt nur bei der binären Schicht eine Temperaturabhängigkeit, was eine starke ϑ -Abhängigkeit der Morphologie nahe legt. Da eine solche Abhängigkeit bei der ternären Schicht, mit nur 5% C6, nicht sichtbar ist, kann darauf geschlossen werden, dass besonders Cumarin für die Veränderungen der Morphologie verantwortlich ist. Am Verhalten des FF zeigt sich, dass C6 besonders unter Kühlung zu einem ungünstigen Schichtwachstum neigt. Der FF der binären Schicht bricht förmlich ein, während die Werte der ternären Zellen eine moderate Veränderung aufweisen. Neben dem Schichtwachstum zeigt sich auch eine geringe Veränderung der Transportlevel als Einfluss auf den FF .

Aus den beiden RSE-Messungen geht in Folge des verminderten Signals in der C6-Bande die verstärkte Desorption des Cumarins bei stark beheizten Substraten hervor. Diese Desorption ist bei der ternären Schicht weniger stark ausgeprägt, da zum einen der Anteil des C6 geringer ausfällt und zum anderen ein Vergrabungseffekt durch die anderen zwei Molekülarten vorliegen dürfte.

Die optimale Prozesstemperatur kann dementsprechend für Cumarin auf ein Fenster zwischen 10 und 70 °C abgeschätzt werden.

4.3 Ternäre Absorberschicht aus C₆₀:ZnPc:DCM

In diesem Versuch wird Cumarin durch den Farbstoff DCM ersetzt. Analog zum ersten Versuch werden die Volumenverhältnisse der beiden Donoren zueinander variiert und das Volumen des C₆₀ bleibt konstant. DCM zeigt eine Absorptionsbande etwas weiter in den roten Bereich verschoben als Cumarin (siehe Abbildung 3.2). Das Maximum liegt bei etwa 470 nm, daher besteht die Möglichkeit, die Absorptionslücke des C₆₀:ZnPc-Systems zwischen 480 und 570 nm ein wenig zu schließen und so J_{SC} zu erhöhen oder zumindest eine weniger starke Abnahme als beim C6-System zu erhalten.

Weiterhin wird das HOMO von DCM mit $-5,2$ eV um $0,2$ eV höher angesetzt als das HOMO von C6, so dass eine kleinere Extraktionsbarriere für Löcher vom ZnPc vorliegen dürfte. Folglich wird ein besserer Füllfaktor erwartet.

Der Versuch beinhaltet, um eine Vergleichbarkeit mit den Betrachtungen zum C6-Abschnitt zu ermöglichen, wieder zwei Reihen. Die Volumenverhältnisse ändern sich analog zur C6-Variation in 5%-Schritten. Im ersten Fall werden die drei DCM-Zellen und die binäre Referenzzelle bei Raumtemperatur gefertigt und im zweiten Teil wird das Substrat auf 95 °C erhitzt.

4.3.1 Prozessierung bei Raumtemperatur

Vor dem Prozessieren der RT-Zellen wurden äquivalente Absorptionsschichten auf Glassubstraten abgeschieden, um die Verläufe von α und n zu bestimmen, sowie das Photolumineszenzverhalten zu untersuchen.

Die Verwendung von DCM in OLEDs und Lasern resultiert aus der starken Fluoreszenzfähigkeit. Zur Überprüfung, ob diese in der abgeschiedenen Absorptionsschicht störend wirkt oder unterdrückt wird, wurden die Absorptionsschichten im Anregungsmaximum des DCM bei $\lambda_{ex} = 300$ nm angeregt. Das Spektrum des reinen DCM zeigt dabei in Abbildung 4.12 (b) ein ausgeprägtes PL-Signal von etwa 570 bis 740 nm mit einem Maximum bei 640 nm. Die Spektren der ternären AL zeigen eine vernachlässigbare PL im Bereich des DCM, welche nur knapp aus dem Hintergrundrauschen hervorragt. Folglich wird die strahlende Rekombination auf dem DCM näherungsweise vollständig unterdrückt. Ein Vergleich zwischen Emissionsspektrum des DCM und Absorptionsspektrum des ZnPc zeigt dabei eine große Überlappung und legt die Möglichkeit eines Förster-ähnlichen Transfers der Anregungsenergie (FRET) nahe.^[34,130]

Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten in Abbildung 4.13 (a) zeigt den Einfluss

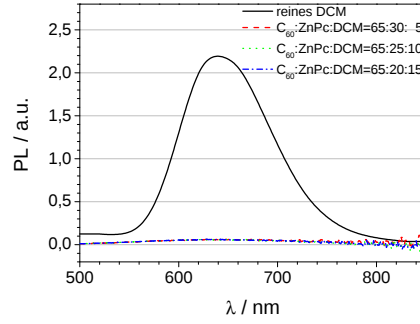


Abbildung 4.12: Photolumineszenzmessung von reinem DCM und Dreifachmischungen auf Glas ($\lambda_{ex} = 300$ nm).

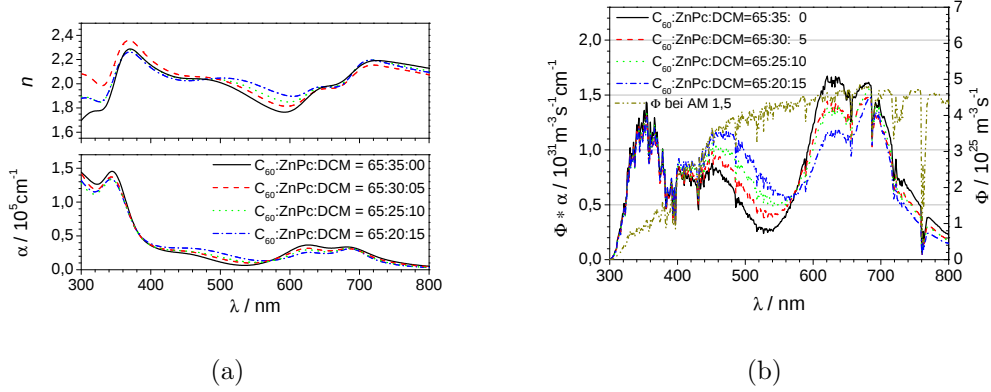


Abbildung 4.13: Dispersionsverläufe der Brechzahlen und Absorptionskoeffizienten für die ternären DCM-Absorptionsschichten (a). Spektrale Photonenstromdichte bei AM 1,5 und gewichtete spektrale Photonenstromdichte zur Darstellung der Absorptionsfähigkeit (b).

des DCM besonders im Bereich zwischen von 420 bis 540 nm sowie in der ZnPc-Bande von 600 bis 700 nm. Der erste Bereich fällt stark mit der Absorption des reinen DCM zusammen und wird im Weiteren als DCM-Bande bezeichnet. Es wird deutlich, dass bei zunehmendem DCM-Gehalt die Absorption in der DCM-Bande eine starke Rotverschiebung erfährt. Die Schulter im Abschnitt von 420 bis 540 nm liegt für das binäre System bei etwa 460 nm und wird für 15% DCM auf 490 nm verschoben. Gleichzeitig zeigt sich eine Erhöhung der Absorption in dem gesamten Bereich. Die ZnPc-Bande zeigt die typische Veränderung im Peakverhältnis, so dass eine unterdrückte Dimerenbildung bereits nachgewiesen wird. Die drei ternären Schichten weisen für den zweiten Peak der ZnPc-Bande allesamt einen α -Wert derselben Größe auf, während die binäre Schicht etwas darüberliegt. Da im C6-Spektrum auch im zweiten Peak eine Abnahme zu sehen war, ist dies ein Hinweis darauf, dass DCM einen stärkeren Einfluss auf die Dimerenbildung besitzen könnte. Die Dispersion der Brechzahl zeigt einen ähnlichen Verlauf aller

Tabelle 4.9: Ausgewählte Parameter für die Solarzellen mit untemperierten Substraten in Abhängigkeit des DCM-Gehaltes.

C ₆₀ :ZnPc:DCM	V _{OC} / mV	J _{SC} / mAcm ⁻²	FF / %	η / %	S	ε _r
65:36: 0	545	8,97	59,9	2,94	1,11	4,87
65:30: 5	525	8,59	49,7	2,24	1,13	4,95
65:25:10	513	8,24	44,7	1,90	1,18	5,10
65:20:15	507	6,95	42,0	1,47	1,44	5,58

vier Schichten über weite Teile. Eine deutlich erkennbare Differenz liegt für den DCM-Absorptionsbereich und den ersten Peak des ZnPc von 490 bis 640 nm vor. Unter Zugabe von DCM wird das Minimum bei 590 nm stetig erhöht, so dass der Verlauf für 15% kaum noch ein Minimum aufweist. Zusätzlich zeigt sich für die 5%-AL im kurzwelligeren Bereich eine Abweichung hin zu größeren Brechzahlen, während sowohl die binären, als auch die stärker beigemischten ternären Zellen dort gleich verlaufen.

Es zeigt sich also, dass die Brechzahl sich genau für den verstärkten Absorptionsbereich um 500 nm und für den ersten Peak der ZnPc-Bande ändert. Dementsprechend muss davon ausgegangen werden, dass sich auch die Lage der elektrischen Feldverteilung innerhalb der Zelle zusätzlich zur veränderten Absorption auf die Parameter auswirkt.

Das Produkt aus der spektralen Photonenstromdichte Φ_{sp} und dem Absorptionskoeffizienten ist in Abbildung 4.13 (b) dargestellt. Auch hier zeigt sich eine Abnahme im Bereich der ZnPc-Bande, die allerdings gut über die verstärkte Absorptionseffizienz in der DCM-Bande kompensiert werden kann. Dies deutet auf einen relativ konstanten Wert für η_{abs} hin. Die Integrationsflächen sowie die relativen Veränderungen sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst und werden später näher behandelt.

Die Werte der elektrischen Charakterisierung der Solarzellen sind neben der relativen Permittivität in der Tabelle 4.9 dargestellt.⁹ Eine auf den jeweiligen Maximalwert normierte Relativdarstellung ist in Abbildung 4.14 (a) gegeben.

Die Effizienz der Solarzellen sinkt unter Zugabe von DCM stetig von 2,94% auf etwa die Hälfte (1,47%). Gut erkennbar ist die gleichzeitige Verschlechterung aller elektrischen Parameter. Den größten Einfluss besitzt der FF , der von knapp 60 auf 42% - und so fast um ein Drittel - absinkt. V_{OC} verhält sich relativ stabil und zeigt mit einer Verminderung von 545 auf 507 mV nur eine Differenz von circa 7%. Die geringe Abnahme der Leerlaufspannung geht auch hier wieder einher mit einer Zunahme der relativen Permittivität. Das erneute Vorliegen dieser Korrelation kann als Beweis für einen Zusammenhang zwischen V_{OC} und ϵ_r angesehen werden.

⁹Eine elektronische Auswertung der Solarzellenparameter für die 15%-Zelle wurde vom Messgerät nicht durchgeführt. Die Werte wurden manuell aus der Helllinie bestimmt.

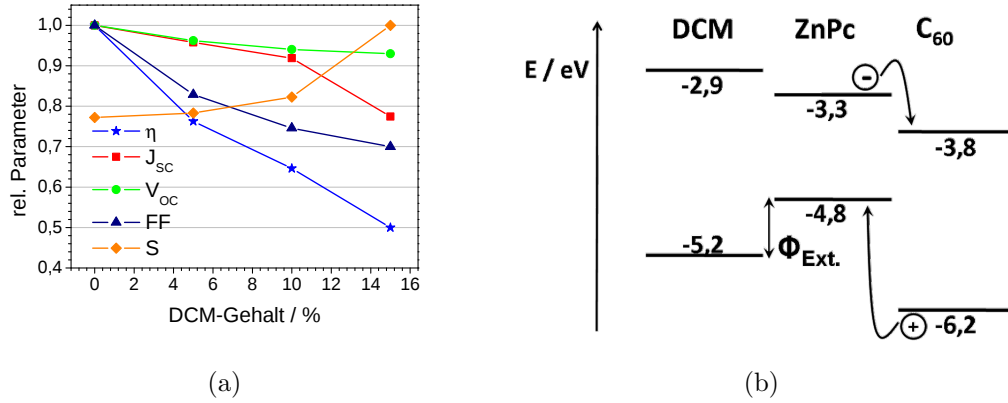


Abbildung 4.14: Auf den jeweils maximalen Wert normierte Solarzellenparameter der RT-Zellen in Abhängigkeit des DCM-Gehaltes. Vereinfachte Darstellung der Energieniveaus der HOMO und LUMO in der Absorptionsschicht (b).

Sowohl J_{SC} als auch S weisen zunächst eine relative Stabilität auf, verändern sich indes zwischen 10 und 15% DCM drastisch. Das Ausmaß deutet daraufhin, dass diese Daten nicht vollends repräsentativ für die Wirkung von DCM sind.

Die Extraktionsbarriere zwischen ZnPc und DCM beträgt in etwa 0,4 eV (siehe Abb. 4.14 (b)) und ist damit ein Drittel geringer als die entsprechende Barriere zwischen ZnPc und C₆₀. Trotzdem zeigt sich eine signifikante Abnahme des FF unter Zugabe von DCM. Diese Abnahme ist in den Helllinien der Abbildung 4.15 (a) sichtbar. Der zu erwartende Wendepunkt scheint sich zumindest bei 15% bereits auszubilden. Die Sättigungswerte der Tabelle 4.9 zeigen keine signifikante Veränderung bei 5 und 10%. Der Wert für 15% sowie die dazugehörige Dunkellinie zeigen einen etwas erhöhten Sperrstrom, der zum einen aber nicht groß genug ist, um den drastischen FF -Rückgang zu erklären, und zum anderen, wie oben erwähnt, nicht zwingend als repräsentativ für den Einfluss des DCM gelten muss.

Der Bildausschnitt für die Vorwärtsspannungen von 400 bis 650 mV in der Abbildung 4.15 zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen Hell- und Dunkellinien, so dass maximal eine geringe Photoleitfähigkeit vorliegen kann.

Die Kurzschlussströme sind mitsamt den Integrationswerten aus den gewichteten Absorptionsspektren der Abbildung 4.13 (b) in Tabelle 4.10 dargestellt. Die Integrationsflächen zeigen allesamt einen ähnlich großen Wert, so dass eine Abnahme des ZnPc-Gehaltes gut vom DCM kompensiert werden kann. Folglich zeigen auch die Relativwerte keinen linearen Zusammenhang zum DCM-Gehalt. Die gemessene Kurzschlussstromdichte nimmt allerdings ab. Für 10% DCM ergibt sich eine Differenz von 8% und für 15% liegt die Differenz bereits bei 23%. Der Vergleich zeigt, dass nicht η_{abs} die Minderung der J_{SC} verursacht. Analog zur Diskussion für die Cumarin-Zellen ergibt sich aus der ϕ_{Ext} ein Hindernis für die Auskopplung der

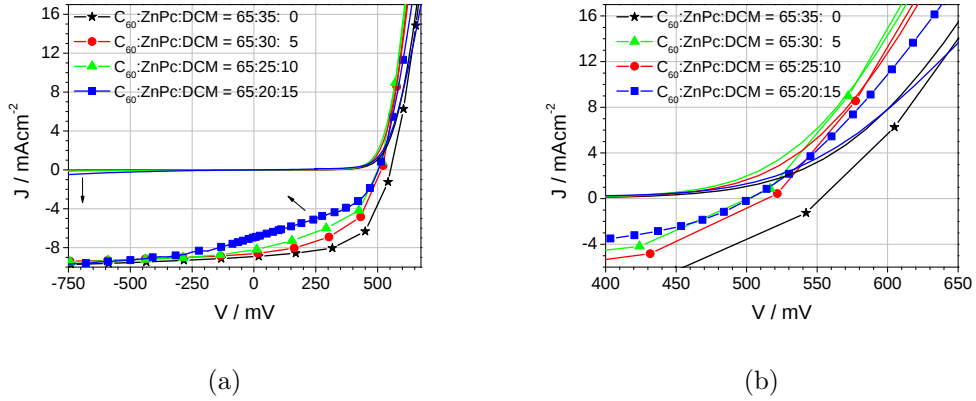


Abbildung 4.15: Kennlinien der untemperierten Solarzellen in Abhängigkeit des DCM-Gehaltes (a). Bildausschnitt zur Beurteilung der Photoleitfähigkeit (b)

Tabelle 4.10: Relative Kurzschlussstromdichte der Zellen im Vergleich zur Absorptionseffizienz der AL.

$C_{60}:ZnPc:DCM$	$A / 10^{21} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$	A_{rel}	$J_{SC,rel}$
65:36: 0	4,13	1,00	1,00
65:30: 5	3,96	0,96	0,96
65:25:10	4,13	1,00	0,92
65:20:15	4,06	0,98	0,77

Löcher. Die Potentialbarriere sorgt somit für eine erhöhte Rekombination der Ladungsträger und entsprechend für eine Verminderung der Stromdichte, so dass η_{out} als ausschlaggebender Parameter für die Minderung der Stromdichte identifiziert werden kann.

Die Messung der RSE und die simulierte Absorption sind in Abbildung 4.16 gezeigt. Deutlich erkennbar sind die mit Pfeilen hervorgehobenen Veränderungen. Die unterdrückte Dimerenbildung in der ZnPc-Bande verändert das RSE-Verhältnis der beiden Peaks stark von 1,07 auf 0,91. Gleichzeitig ist eine generelle Abnahme der Absorption in der ZnPc-Bande zu beobachten. Der Spektralbereich zwischen 400 und 560 nm fällt mit der DCM-Bande zusammen und wird ebenfalls stark verändert. Unter Zugabe von DCM zeigt sich eine verstärkte RSE von 450 bis 560 nm. Während die binäre Zelle bei etwa 540 nm noch ein ausgeprägtes Minimum aufweist, zeigt sich dieses bei 15% DCM nur noch geringfügig.

Das simulierte Spektrum zeigt innerhalb der ZnPc-Bande ähnliche Veränderungen. Das RSE-Verhältnis fällt etwas geringer aus, verändert sich aber ähnlich von 1,02 auf 0,87. Auffällig ist (wie in der C6-Reihe) eine Überbewertung der Absorption in der ZnPc-Bande. Während die Simulation einen Maximalwert von etwa 2 zeigt, kommt das RSE-Signal der ternären Schichten nicht über einen Wert von 1,25 hinaus. Als Ursache kann hier wieder eine erhöhte Rekombination auf dem

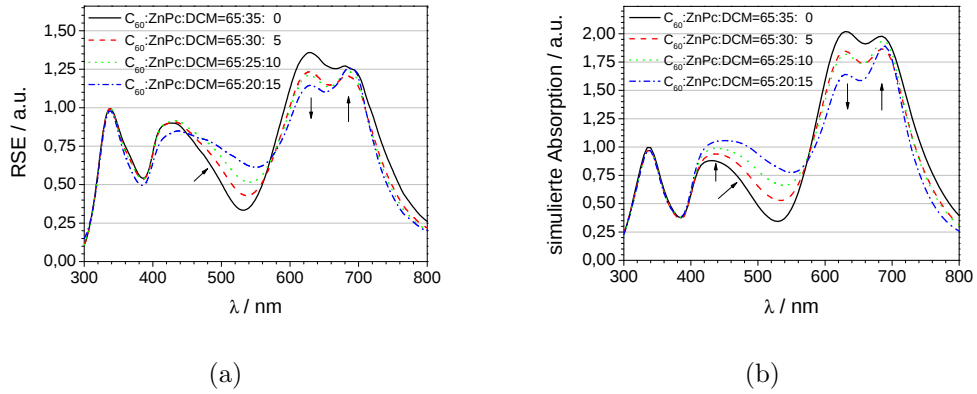


Abbildung 4.16: Messung der RSE in Abhängigkeit des DCM-Gehaltes (a). Simulierte Absorption der Solarzellen (b).

ZnPc angesehen werden. Die Absorption findet zwar statt, die gebildeten Exzitonen dissoziieren allerdings nicht beziehungsweise die Ladungsträger rekombinieren vor Erreichen der Elektroden. Die DCM-Bande weist auch in der Simulation die charakteristische Rotverschiebung auf.

Die ternären Zellen zeigen in der DCM-Bande der RSE am Maximum keine höhere Empfindlichkeit als die binäre Zelle - die DCM-Bande ist eine Überlagerung aus der Absorption von DCM und C₆₀ (siehe auch Abb. 3.2) -, daher scheint nur C₆₀ aktiv zu einer Ladungsträgergeneration für den Wellenlängenbereich bis etwa 460 nm beizutragen. Von 460 bis 570 nm zeigt sich, wie beschrieben, ein Einfluss durch DCM. Dieser fällt allerdings geringer aus als in der simulierten Absorption. Die gesamte Verminderung der RSE kann durch eine starke Rekombination auf dem DCM hervorgerufen werden, so dass gebildete Exzitonen und Ladungsträger vom DCM nicht an die jeweiligen Zwischenschichten gelangen.

Eine weitere Ursache wäre der genannte Förster-Transfer. Wie die PL-Messung in Abbildung 4.12 zeigt, liegt die Emission des DCM genau im Absorptionsmaximum des ZnPc und könnte folglich einen FRET hervorrufen. Demzufolge würden auf dem DCM gebildete Exzitonen mit erhöhter Wahrscheinlichkeit schnell auf das ZnPc übergehen. Ab diesem Punkt gilt dann die gesamte Diskussion für Exzitonen, die auf ZnPc gebildet werden. Das heißt die gesamte Empfindlichkeit sinkt in Folge der Potentialbarrieren und der geringeren Energie für Exzitonen auf dem ZnPc.

Um zwischen diesen beiden Mechanismen zu unterscheiden müssten Zellen mit binären C₆₀:DCM-AL gebaut werden. Eine geringe Aktivität in der Bande spräche für eine starke Rekombination auf dem DCM. Wenn die Aktivität allerdings einen guten Wert aufweist und im RSE-Spektrum zusätzlich eine Erhöhung der Empfindlichkeit zwischen 400 und 440 nm zu finden ist, wäre die These des FRET

Tabelle 4.11: Ausgewählte Solarzellenparameter für die DCM-Zellen bei Substrattemperierung auf 95 °C.

C_{60} :ZnPc:DCM	V_{OC} / mV	J_{SC} / mAcm^{-2}	FF / %	η / %	S
65:36: 0	538	9,18	60,7	2,99	1,10
65:30: 5	506	7,78	48,4	1,91	1,13
65:25:10	492	7,41	47,6	1,74	1,16
65:20:15	462	6,74	43,2	1,34	1,24

gestärkt.

4.3.2 Prozessierung bei 95 °C

Analog zum Cumarin-Versuch werden weitere vier Zellen mit den gleichen Variationen der Volumenverhältnisse bei einer Substrattemperatur von 95 °C hergestellt. Auch hier wurde auf die Fertigung von ϵ_r -Proben verzichtet. Die Tabelle 4.11 zeigt, neben einem neuen Spitzenwert für die Effizienz einer binären Zellen, die elektrischen Parameter in Abhängigkeit des DCM-Gehaltes. Die zugehörige Relativdarstellung ist in Abbildung 4.17 gegeben.

Die stetige Abnahme der Effizienz durch Zugabe von DCM (von 2,99 auf 1,34%) wird von einer gleichzeitigen Verschlechterung aller elektrischen Kennwerte hervorgerufen. Erneut ergibt sich der stärkste Einfluss auf den Wirkungsgrad aus dem Füllfaktor und der Kurzschlussstromdichte. Der FF nimmt von fast 61 auf 43% und J_{SC} von 0,2 auf 6,7 mAcm^{-2} , jeweils um etwa ein Drittel, ab. Der größte Unterschied liegt dabei zwischen der binären und der 5%-Zelle vor. Auch die Leerlaufspannung verändert sich deutlich von 538 auf 462 mV (circa 14%). Die Sättigung nimmt zwar von 1,1 auf 1,2 zu, bleibt damit aber in einem sehr guten Bereich.

Die Abnahme von J_{SC} geschieht besonders zwischen der reinen C_{60} :ZnPc und der 5%-Zelle. Wie in der C6-Diskussion ausgeführt, kann eine solche Abnahme grundsätzlich durch η_{abs} , η_{diss} und η_{out} hervorgerufen werden. Die Wirkung von η_{diss} entsteht durch eine Rekombination gebildeter Exzitonen. Diese kann beispielsweise durch zu große Agglomerationen entstehen, so dass L_D nicht mehr ausreicht um die Zwischenschicht zu erreichen, oder durch eine verminderte Differenz der an der Dissoziation beteiligten Energieniveaus. Erstere kann durch die folgenden Diskussionen ausgeschlossen werden.¹⁰ η_{out} kann durch verstärkte Rekombination der gebildeten Ladungsträger verringert werden. Dies wäre durch einen vermehrten Einbau von Fallenzuständen und eine Verringerung der Leitfähigkeit möglich.

¹⁰Die RSE zeigt keine übermäßig starke Agglomeration.

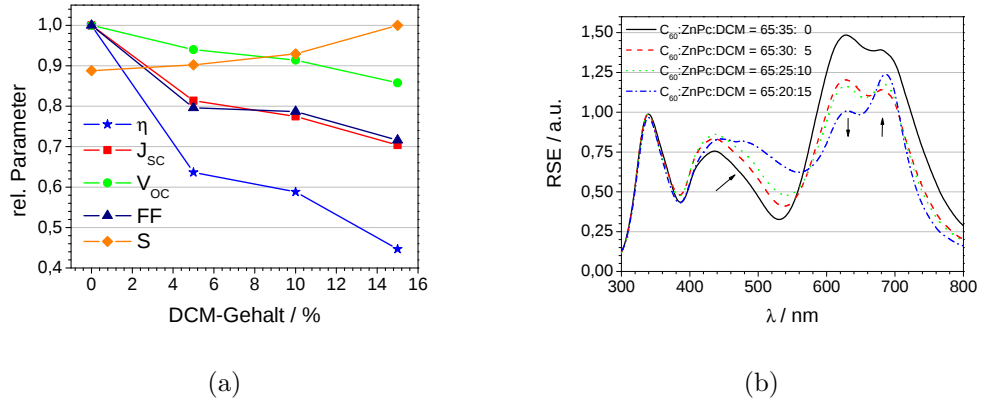


Abbildung 4.17: Auf den Maximalwert normierte Solarzellenparameter (a) und Messung der RSE in Abhängigkeit des DCM-Gehaltes für temperierte Substrate.

Letztere wird allerdings im Allgemeinen durch Temperieren erhöht (verstärkte Agglomeration).

Der Einfluss von η_{abs} wurde bereits durch die Abschätzung der gewichteten Φ_{sp} oben thematisiert und gilt für die beheizten Zellen in ähnlicher Weise. Die Betrachtung der RSE in Abbildung 4.17 zeigt neben den typischen Veränderungen vor allem eine erhöhte Empfindlichkeit der binären Zelle im tiefroten Bereich ab 700 nm (Erhöhung von η_{abs}), die den großen Sprung für J_{SC} zwischen der binären und der 5%-Zelle erklärt. Die Abbildung zeigt weiterhin die bekannte Rotverschiebung der DCM-Bande und das fast vollständige Schließen der Absorptionslücke um 540 nm. Das RSE-Verhältnis der ZnPc-Peaks verändert sich drastisch von 1,06 auf 0,81. Da der Verlauf der 15%-RSE um 500 nm einen unerwartet hohen Verlauf zeigt, kann der kleine Wert für das RSE-Verhältnis bei 15% durch einen etwas erhöhten DCM-Gehalt verursacht werden. Unabhängig davon zeigt sich bereits bei 10% eine starke Verringerung der Dimerenbildung des ZnPc, so dass DCM unter Temperierung einen höheren Störeinfluss auf die Agglomeration des ZnPc besitzt als bei RT.

Die Veränderung der Leerlaufspannung wird vermutlich wieder mit einer gegenläufigen Veränderung der Permittivität zusammenfallen. Die vergleichsweise starke Abnahme von V_{OC} deutet dabei auf einen Temperatureffekt beim Schichtwachstum hin, der die Polarisierbarkeit der Moleküle stark beeinflusst.

Trotz dieser Änderung der Morphologie bleibt die Sperrwirkung der Zelle auch bei einem temperierten Substrat sehr gut. Die kleinen S -Werte der Tabelle werden vom Verlauf der Kennlinien in Abbildung 4.18 (a) unterstrichen. Es zeigt sich eine nur minimale Abweichung der Dunkellinien bei großen Rückwärtsspannungen. Daraus lässt sich neben der guten Schichteigenschaften auch folgern, dass die Schichtdicken

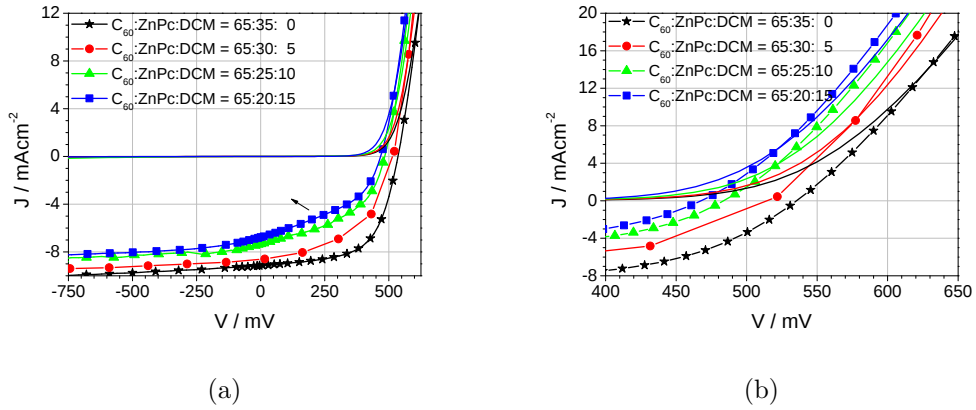


Abbildung 4.18: Kennlinien (a) und Ausschnitt der Kennlinien für Vorwärtsspannungen (b) bei verschiedenen DCM-Gehalten der AL.

keiner kritischen Dickenabnahme in Folge von Desorption unterlagen.¹¹

Weiterhin weist die gute Sperrwirkung darauf hin, dass die rapide Abnahme des FF nicht durch eine Abnahme des R_P hervorgerufen werden kann. Der Verlauf der Kennlinien deutet hier auch wieder auf einen Einfluss von Potentialbarrieren hin. Die Veränderung der Kennlinien im vierten Quadranten ist für steigenden DCM-Gehalt gekennzeichnet. Die Ausbildung eines Wendepunktes kann beobachtet werden. Der große Unterschied im FF zwischen der binären und der 5%-Zelle deutet daraufhin, dass ϕ_{Ext} wider Erwarten relativ groß ist.

Eine Betrachtung des Kennlinienausschnittes für Vorwärtsspannungen in Abbildung 4.18 (b) zeigt, dass alle Helllinien ab Erreichen von J_{SC} eine größere Steigung aufweisen. Die deutet auf eine Photoleitfähigkeit innerhalb der Zellen hin. Anders als für Cumarin ist für DCM keine Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Volumenverhältnis sichtbar. Die Tatsache, dass auch die binäre Zelle (wie bei der C6-Reihe) eine gewisse Photoleitfähigkeit aufweist, deutet vielmehr daraufhin, dass dieser Effekt nicht allein durch DCM hervorgerufen wird.

4.3.3 Auswirkung der Temperatur

Die erstrebte Verbesserung der Effizienz kann nur für die binäre Zelle beobachtet werden. Für alle Zellen mit ternären AL zeigt sich ein verringerter Wirkungsgrad bei den erhitzten Zellen. Die jeweiligen FF und Sättigungen weisen keine signifikanten Unterschiede für 0 bis 10% DCM-Gehalt auf, so dass die Schichtdicke nicht als großer Einfluss gelten kann. Der Unterschied für die S -Werte der 15%-Zellen ist

¹¹Abscheidung des DCM bei 125 °C und etwa $0,5 \text{ Ås}^{-1}$

Tabelle 4.12: Kurzschlussstromdichten und deren relative Veränderung im Vergleich.

C ₆₀ :ZnPc:C6	$J_{SC}^{RT} / \text{mAcm}^{-2}$	$J_{SC,rel}^{RT}$	$J_{SC}^{95^\circ C} / \text{mAcm}^{-2}$	$J_{SC,rel}^{95^\circ C}$
65:36: 0	8,97	1,00	9,18	1,00
65:30: 5	8,59	0,96	7,78	0,81
65:25:10	8,24	0,92	7,41	0,77
65:20:15	6,95	0,77	6,74	0,70

Tabelle 4.13: Leerlaufspannungen und deren relative Veränderung im Vergleich.

C ₆₀ :ZnPc:C6	V_{OC}^{RT} / mV	$V_{OC,rel}^{RT}$	$V_{OC}^{95^\circ C} / \text{mV}$	$V_{OC,rel}^{95^\circ C}$
65:36: 0	545	1,00	538	1,00
65:30: 5	525	0,96	506	0,94
65:25:10	513	0,94	492	0,91
65:20:15	507	0,93	462	0,85

auf den stark verminderten Wert der untemperierten Zelle zurückzuführen (s.o.) und wird entsprechend nicht vom DCM verursacht.

Die hohe Effizienz der binären 95 °C Zelle resultiert in erster Linie aus einer erhöhten J_{SC} . Diese wird durch eine verstärkte Agglomeration des ZnPc hervorgerufen. Die Tabelle 4.12 zeigt die Absolut- und Relativwerte der Kurzschlussstromdichten der beiden Messreihen gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass J_{SC} im untemperierten Fall sowohl relativ als auch absolut höhere Werte für die ternären Zellen aufweist. Es kann also gefolgert werden, dass die Erwärmung des Substrates für ternäre Schichten mit DCM keine positiven Effekte bringt.

Die verstärkte Änderung der Morphologie durch die Zugabe von DCM wird weiterhin durch die V_{OC} -Werte unterstrichen. Zum Vergleich sind die entsprechenden Spannungswerte der Versuchsreihen in Tabelle 4.13 gegenübergestellt. Während die Ausgangswerte der binären Zellen näherungsweise gleich ausfallen, zeigt sich für die beheizten ternären Zellen eine deutliche Abnahme um etwa 15%. Die untemperierten Zellen zeigen hingegen eine geringere Abnahme von circa 7%. Dementsprechend wird die Polarisierbarkeit innerhalb der beheizten DCM-AL signifikant verringert.

Für die beheizten Zellen kann, im Gegensatz zu den RT-Zellen, eine Photoleitfähigkeit gezeigt werden, die auch für die binären Zellen vorliegt. Folglich erscheint DCM nicht als Träger dieses Phänomens in Frage zu kommen.

Die RSE-Messungen von beiden Versuchsreihen zeigen die Rotverschiebung in der DCM-Bande und die Unterdrückung der Dimerenbildung des ZnPc. Die Störwirkung des DCM fällt bei der beheizten Zelle stärker ins Gewicht (Peakverhältnis 0,81 *vs.* 0,91). Dies ist ein weiteres Zeichen für die starke Änderung der Morphologie.

4.3.4 Zusammenfassung

Es wurden Solarzellen mit ternären Absorptionsschichten aus C_{60} :ZnPc:DCM unter Variation der Volumenverhältnisse von ZnPc und DCM hergestellt. Neben einer untemperierten erfolgte eine Prozessierung mit einem beheiztem Substrat (95 °C). Durch Zugabe von DCM nimmt die Empfindlichkeit der Absorption im Bereich von 400 bis 550 nm zu. Gleichzeitig nimmt die Absorption im Bereich der ZnPc-Bande ab. Die Abdeckung des Sonnenspektrums bleibt dabei relativ konstant. Die RSE-Messung legt durch den Vergleich zur Simulation einen Förster-Energietransfer vom DCM zum ZnPc nahe, welcher sich ungünstig auf den Ladungstransport auswirkt.

Demzufolge kann für die ternären AL eine stetig abnehmende J_{SC} beobachtet werden. Der ungünstige Ladungstransport wird durch die Φ_{Ext} zwischen DCM und ZnPc hervorgerufen und zeigt sich darüber hinaus durch einen Knick im Verlauf der Helllinien. Der Knick ruft dabei einen verminderten FF hervor, welcher sich neben J_{SC} am stärksten auf die Effizienz der Zellen auswirkt. Die Effizienz sinkt dramatisch auf etwa die Hälfte für eine Zugabe von 15% DCM.

Die Veränderung der V_{OC} ist messbar und wird unter anderem auf die Veränderung der Permittivität zurückgeführt. Hier ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Substrattemperaturen bemerkbar. Die binäre temperierte Zelle liefert eine um bis zu 15% verringerte Leerlaufspannung im Vergleich zur binären Zelle, während der Verlust bei Raumtemperatur lediglich 7% ausmacht. Aus diesen Beobachtungen lässt sich schließen, dass DCM unter Temperatureinfluss eine stärker negative Wirkung auf die Solarzellenparameter besitzt als bei Raumtemperatur und die Morphologie signifikant verändert.

Zur Erhöhung der Effizienz kann schließlich davon ausgegangen werden, dass analog zum Cumarin-Versuch einer erhöhten Desorption durch längeres Bedampfen begegnet werden kann. Desweiteren sollten die Optimierung der Schichtdicken hinsichtlich des Absorptionsspektrums die Abnahme von η_{abs} vermindern.

Kapitel 5

Zusammenfassung - Ausblick

Die gefertigten Solarzellen wurden in ihren Absorptionsschichten zusätzlich zu C₆₀ und ZnPc durch jeweils einen der Stoffe Cumarin-6 beziehungsweise DCM ergänzt. Beide sind Farbstoffe, die aufgrund ihrer Verwendung in Lasern eine Langzeitstabilität unter hoher Lichtintensität in Aussicht stellen. Die Photolumineszenz sowohl von C6, als auch von DCM, wird in den ternären Absorptionsschichten unterbunden. Besonders im Falle von DCM erschien ein Förster-Transfer der Energie zum ZnPc als mögliche Ursache.

Die eingebrachten Farbstoffe zeigen im Zusammenwirken mit C₆₀ Donoreigenschaften. Daher wird, um das D:A-Verhältnis bei der Schichtzusammensetzung konstant zu halten, der Teil zugegebenen Volumens an C6 (DCM) vom ZnPc-Volumen vermindert. Die Zellen wurden jeweils bei Raumtemperatur und bei einer Substrattemperatur von 95 °C abgeschieden.

Die aufgenommenen optischen Parameter zeigen jeweils eine Verbreiterung der Absorptionsbande im Bereich zwischen 400 und etwa 550 nm. Für die ternären C6-Schichten kann eine abnehmende Absorptionsfähigkeit unter AM 1,5 nachgewiesen werden. Bei den DCM-Schichten bleibt η_{abs} hingegen konstant. Gleichzeitig verändert sich die Dispersion der Brechzahl besonders in Bereichen starker Absorption, so dass von einer Verschiebung der Verteilung der stehenden Welle des elektrischen Feldes für die spätere Zelle ausgegangen werden kann. Diese dürfte sich negativ auf den Wirkungsgrad auswirken.

Sowohl die DCM- als auch die C6-Zellen zeigen unabhängig von der Temperatur unter Zugabe des zweiten Donors eine stetige Abnahme der Effizienz. Als Hauptursache wird dafür die Potentialbarriere für Löcher zwischen den HOMO der beiden Donoren angesehen. Durch Zugabe des jeweiligen Farbstoffes wird die Extraktion der Löcher erschwert. Dies beeinflusst η_{out} und FF in negativer Weise. ϕ_{Ext} verur-

sacht einen S-förmigen Verlauf der Helllinien mit einer Knickstelle und verringert so den Füllfaktor drastisch. Die Minderung von J_{SC} durch die Verringerung von η_{out} wird im Falle der C6-Zellen durch eine Verminderung von η_{abs} verstärkt. Für die DCM-Zellen wirkt sich der Förster-Transfer zusätzlich negativ aus. Gebildete Exzitonen gehen durch den FRET verstärkt auf das ZnPc über und werden dort durch die vorliegende ϕ_{Ext} behindert. Obwohl die Potentialbarriere zwischen den HOMO von DCM und ZnPc um ein Drittel (0,2 eV) geringer ausfällt als zwischen C6 und ZnPc (jeweils auf die Reinstoffe bezogen) werden ähnliche Verläufe der Helllinien und Werte für den FF bestimmt.

Für beide Farbstoffe kann eine Unterdrückung der Dimerenbildung des ZnPc aus der RSE bewiesen werden. Die Änderung der Schichtmorphologie fällt besonders bei den temperierten Proben ins Gewicht und verändert die Permittivität. Das Erhitzen des Substrates ruft gleichzeitig eine erhöhte Desorption hervor, welche einen negativen Einfluss auf die Sperrwirkung zeigt. Das Absinken des R_P besitzt darüber hinaus eine verringernde Wirkung auf den FF . Dieser Effekt könnte durch eine längere Abscheidung vermieden werden.

Die Abnahme der Leerlaufspannung unter Zugabe der Farbstoffe korreliert mit einer Zunahme der relativen Permittivität. Ein Zusammenhang zwischen der Energie des CT-Zustandes und der Leerlaufspannung wird anhand der Literatur angenommen. Das Temperieren verstärkt den Einfluss und unterstreicht daher die Annahme verstärkter Morphologieänderungen durch Erhitzen.

Zusätzliche Temperierversuche für C6 zeigen, dass eine Kühlung des Substrates die Solarzelleneffizienz signifikant herabsetzt. Verursacht wird dies durch ein ungünstiges Wachstum, welches eine hohe Rekombination sowie eine geringe Sperrwirkung zeigt. Es kann nachgewiesen werden, dass dieser Effekt vor allem durch Cumarin hervorgerufen wird.

Zur weiteren Aufklärung morphologischer Effekte wäre eine Betrachtung der abgeschiedenen Schichten mit dem AFM hilfreich, diese dürften bei zunehmendem Gehalt an C6/DCM eine größer werdende Rauigkeit aufweisen. Um ferner weitere Rückschlüsse auf das Verhalten von DCM zu gewinnen sollten binäre C₆₀:DCM-Zellen hergestellt werden und in ihrem Volumenverhältnis der AL variiert werden. Gleiches gilt für eine Variation der Substrattemperatur.

Um das Verhalten der elektrischen Parameter besser zu verstehen sollten die Volumenverhältnisse bis zum Erreichen der binären C₆₀:Farbstoff-Zusammensetzung verändert werden. Besonders für die Kombination mit C6 wird hier ein Ansteigen von V_{OC} erwartet, so dass tiefere Kenntnisse über die Herkunft der Leerlaufspannung erworben werden könnten.

Die verminderten Effizienzen der Zellen sind nicht allein durch die Materialien hervorgerufen. Da die Schichtdicken unterhalb der Kohärenzlänge von Licht liegen, zeigen sich innerhalb der Zellen Interferenzeffekte. Die optische Weglänge wird durch die Veränderung der Brechzahldispersion beeinflusst und es kann davon ausgegangen werden, dass der für die binäre C₆₀:ZnPc-AL optimierte Stack für die ternären Zellen verbessert werden kann. Demzufolge dürfte die Verminderung des Wirkungsgrades bei optimierten Schichtdicken weniger groß ausfallen.

Folglich konnte gezeigt werden, dass ternäre AL prinzipiell in Solarzellen verwendet werden können und durch Optimierung der Schichtverhältnisse sowie der Abscheidetemperatur gute Wirkungsgrade erreichen könnten. Neben der hier thematisierten Variation der Donorkomponenten sollte zur Effizienzsteigerung auch eine Variation des Donor-Akzeptorverhältnisses geschehen. Eine große Schwierigkeit ist dabei die Kombination von Donormaterialien ohne gleichzeitiges Einführen von Potentialbarrieren für die Löcher. Um trotz ähnlicher HOMO-Level eine Verbesserung des Absorptionsspektrums zu erhalten sollten folglich als Donoren Stoffe verwendet werden, deren LUMO sich unterscheiden.¹

Besonders die Abschätzungen der Absorptionsfähigkeit über die gewichteten Photonstromdichten weisen darüber hinaus auf die Notwendigkeit hin, Moleküle zu erzeugen, die eine Absorption im IR-Bereich aufweisen. Die derzeit verwendeten Materialien lassen eine Verwertung der langwelligen Photonen derzeit nicht zu.

¹ ΔE_{Gap} muss verschieden sein, um eine Erweiterung des Absorptionsspektrums zu erzeugen.

Literaturverzeichnis

- [1] *Heliatek and IAPP achieve record efficiency levels for organic solar cells.* Pressemitteilung Heliatek, 10 2010
- [2] *Institutsleiter des Fraunhofer IPMS wurde für den Preis des Bundespräsidenten für Technik und Innovation nominiert.* Pressemitteilung Fraunhofer IPMS, 08 2011
- [3] AESCUSOFT GMBH (Hrsg.): *Aecusoft SolSim 210 Sun Simulator*. 1.3. Aescusoft GmbH, 8 2008
- [4] ALLEN, G.: Materials, Applications and Opportunities within Organic Photovoltaics - 2011 / NanoMarkets, LC. 2011. – Forschungsbericht
- [5] AN, M. ; SARKER, A. S. ; JUNG, D.-C. ; HONG, J.-A.: An Organic Nitrile Dye with Strong Donor and Acceptor Groups for Dye-Sensitized Solar Cells. In: *Bull. Korean Chem. Soc.* 32 (2011), S. 2083
- [6] ARICI, E. ; SARICIFTCI, S. ; MEISSNER, D.: Hybrid Solar Cells Based on Nanoparticles of CuInS₂ in Organic Matrices. In: *Adv. Funct. Mat.* 13 (2003), S. 165
- [7] BARTLETT, J. E. ; MARGOLIS, R. M. ; JENNINGS, C. E.: *The Effects of the Financial Crisis on Photovoltaics: An Analysis of Changes in Market Forecasts from 2008 to 2009*. National Renewable Energy Laboratory, Golden, 2009
- [8] BASHAM, J. I. ; MOR, G. K. ; GRIMES, C. A.: Förster Resonance Energy Transfer in Dye-Sensitized Solar Cells. In: *ACSNano* 4 (2010), S. 1253
- [9] BAUSCHLICHER, Tanja: *Grundlagenforschung Energie 2020+ Die Förderung der Energieforschung durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung*. Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Bonn, Berlin, 2008
- [10] BECQUEREL, A. E.: On electric effects under the influence of solar radiation. In: *Compt. Rend. Acad. Sci* 9 (1839), S. 561

- [11] BENNING, P. J. ; MARTINS, J. L. ; WEAVER, J. H. ; CHIBANTE, L. P. F. ; SMALLEY, R. E.: Electronic States of K_xC_6O : Insulating, Metallic, and Superconducting Character. In: *Science* 252 (1991), S. 1417
- [12] BENSON-SMITH, J. J. ; GORIS, L. ; VANDEWAL, K. ; HAENEN, K. ; MANCA, J. V. ; VANDERZANDE, D. ; BRADLEY, D. D. C. ; NELSON, J.: Formation of a Ground-State Charge-Transfer Complex in Polyfluorene/[6,6]-Phenyl-C61 Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) Blend Films and Its Role in the Function of Polymer/PCBM Solar Cells. In: *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007), S. 451
- [13] BEYER, B. ; GRIESE, D. ; SCHIRRMANN, C. ; PFEIFFER, R. ; KAHMANN, S. ; HILD, O. R. ; LEO, K.: Small molecule bulk heterojunction organic solar cells with coumarin-6 as donor material. In: *in preparation*
- [14] BLOM, P. W. M. ; MIHAILETCHI, V. D. ; KOSTER, L. J. A. ; MARKOV, D. E.: Device physics of polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells. In: *Adv. Mater.* 19 (2007), S. 1551
- [15] BOURSON, J. ; VALEUR, B.: Ion-responsive fluorescent compounds. 2. Cation-steered intramolecular charge transfer in a crowned merocyanine. In: *J. Phys. Chem.* 93 (2002), S. 3871
- [16] BRABEC, C. ; SCHERF, U. ; DYAKONOV, V.: *Organic Photovoltaics*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008
- [17] BRABEC, C. J. ; SARICIFTCI, N. S. ; HUMMELEN, J. C.: Plastic Solar Cell. In: *Adv. Funct. Mat.* 11 (2001), February, Nr. 1, S. 15
- [18] BRAUN, A. ; TCHERNIAC, J.: Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. In: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 40 (1907), S. 2709
- [19] 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
- [20] BRÉDAS, J.-L. ; BELJONNE, D. ; COROPCEANU, V. ; CORNIL, J.: Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in π -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture. In: *Chem. Rev.* 104 (2004), S. 4971
- [21] BRÜTTING, W. (Hrsg.): *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, 2008
- [22] CARLSON, D. ; WRONSKI, C.: Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. In: *Appl. Phys. Lett.* 31 (1977), S. 292

- [23] CHAMBERLAIN, G. A.: Organic Solar Cells: A review. In: *Solar Cells* 8 (1983), S. 47
- [24] CHAPIN, D.M. ; FULLER, C.S. ; PEARSON, G.L.: A New Silicon p/n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. In: *J. Appl. Phys.* 25 (1954), S. 676
- [25] CHEN, C. H. ; SHI, J. ; TANG, C. W.: Recent developments in molecular organic electroluminescent materials. In: *Macromol. Symp.* 125 (1997), S. 1
- [26] CHIRVASE, D. ; CHIGUVARE, Z. ; KNIPPER, M. ; PARISI, J. ; DYAKONOV, V. ; HUMMELEN, J.C.: Temperature dependent characteristics of poly(3 hexylthiophene)-fullerene based heterojunction organic solar cells. In: *J. Appl. Phys.* 93 (2003), S. 3376
- [27] DEIBEL, C. ; DYAKONOV, V.: Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. In: *Rep. Prog. Phys.* 73 (2010), S. 096401
- [28] DEIBEL, C ; STROBEL, T ; DYAKONOV, V: Role of the Charge Transfer State in Organic Donor-Acceptor Solar Cells. In: *Adv. Mater.* 22 (2010), S. 4097
- [29] DODABALAPUR, A. ; KATZ, H.E. ; TORSI, L. ; HADDON, R.C.: Organic Heterostructure Field-Effect Transistors. In: *Science* 269 (1995), S. 1560
- [30] DRAKE, J. M. ; LESIECKI, M. L. ; CAMAIONI, D. M.: Photophysics and cis-trans isomerization of DCM. In: *Chem. Phys. Lett.* 113 (1985), S. 530
- [31] EGGINGER, M. ; KOEPPE, R. ; MEGHDADI, F. ; TROSHIN, P. A. ; LYUBOVSKAYA, R. N. ; MEISSNER, D. ; SARICIFTCI, N. S.: Comparative studies on solar cell structures using zinc phthalocyanine and fullerenes. In: *Proc. oo SPIE* 6192 (2006), S. 61921Y
- [32] FISCHER, T. ; DORN, H.-J.: *Physikalische Formeln und Daten*. Klett, 1982
- [33] FRANKE, R. ; MAENNIG, B. ; PETRICH, A. ; PFEIFFER, M.: Long term stability of tandem solar cells containing small organic molecules. In: *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* 92 (2008), S. 732
- [34] FÖRSTER, Th.: Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. In: *Annalen der Physik* 437 (1948), S. 55
- [35] GAO, J. ; HIDE, F. ; WANG, H.: Efficient photodetectors and photovoltaic cells from composites of fullerenes and conjugated polymers: Photoinduced electron transfer. In: *Synth. Met.* 84 (1997), S. 979

- [36] GEBEYEHU, D. ; MAENNIG, B. ; DRECHSEL, J. ; LEO, K. ; PFEIFFER, M.: Bulk-heterojunction photovoltaic devices based on donor-acceptor organic small molecule blends. In: *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* 79 (2003), S. 81
- [37] GOETZBERGER, A. ; LUTHER, J. ; WILLEKE, G.: Solar cells: past, present, future. In: *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* 74 (2002), S. 1
- [38] GOETZBERGER, A. ; VOSS, B. ; KNOBLOCH, J.: *Sonnenenergie: Photovoltaik*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1997
- [39] GREEN, M. A. ; EMERY, K. ; HISHIKAWA, Y. ; WARTA, Wilhelm: Solar cell efficiency tables (version 37). In: *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* 19 (2011), S. 84
- [40] GÖRLICH, P. ; SCHNEIDER, H.G. ; HAMANN, C.: *Organische Festkörper und dünne Schichten*. Akademische Verlagsgesellschaft, Berlin, 1978
- [41] GRÄTZEL, M.: Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy. In: *Phil. Trans. R. Soc. A* 365 (2007), S. 993
- [42] GUENTHER, K. H.: Microstructure of vapor-deposited optical coatings. In: *Appl. Opt.* 23 (1984), S. 3806
- [43] GUPTA, D. ; MUKHOPADHYAY, S. ; NARAYAN, K. S.: Fill factor in organic solar cells. In: *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* 94 (2010), S. 1309
- [44] HALL, R. N.: Electron-Hole Recombination in Germanium. In: *Phys. Rev.* 87 (1952), S. 387
- [45] HALLS, J. M. M. ; CORNIL, J. ; SANTOS, D. A. ; SILBEY, R. ; HWANG, D.-H. ; HOLMES, A. B. ; BRÉDAS, J.-L. ; FRIEND, R. H.: Charge- and energy-transfer processes at polymer/polymer interfaces: A joint experimental and theoretical study. In: *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 60 (1999), S. 5721
- [46] HARDIN, B. E. ; YUM, J.-H. ; HOKE, E. T. ; JUN, Y. C. ; PÉCHY, P. ; TORRES, M. L. T. Brongersma B. T. Brongersma ; NAZEERUDDIN, M. K. ; GRÄTZEL, M. ; MCGEHEE, M. D.: High Excitation Transfer Energy from Energy Relay Dyes in Dye-Sensitized Solar Cells. In: *Nano Lett.* 10 (2010), S. 3077
- [47] HE, C. ; HE, Q. G. ; YANG, X. D. ; WU, G. L. ; YANG, C. H. ; BAI, F. L. ; SHUAI, Z. G. ; WANG, L. X. ; LI, Y. F.: Synthesis and Photovoltaic Properties of a Solution-Processable Organic Molecule Containing Triphenylamine and DCM Moieties. In: *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), S. 8661

- [48] HEIN, C. ; MANKEL, E. ; MAYER, T. ; JAEGERMANN, W.: Engineering the electronic structure of the ZnPc/C60 heterojunction by temperature treatment. In: *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* 94 (2010), S. 662
- [49] HILLER, S.: *Elektrische Charakterisierung von reinen und dotierten Dünnschichten organischer Halbleiter im Hochvakuum*, Universität Bremen, Diss., 1998
- [50] HIRAMOTO, M. ; FUJIWARA, H. ; YOKOYAMA, M.: 3-layered organic solar-cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments. In: *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991), S. 1062
- [51] HOFFMANN, M.: *Frenkel and Charge-Transfer Excitons in Quasi One-Dimensional Molecular Crystals with Strong Intermolecular Orbital Overlap*, Technische Universität Dresden, Diss., 2000
- [52] HONG, Z. R. ; MAENNIG, B. ; LESSMANN, R. ; PFEIFFER, M. ; LEO, K. ; SIMON, P.: Improved efficiency of zinc phthalocyanine/C60 based photovoltaic cells via nanoscale interface modification. In: *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007), S. 203505
- [53] HOPPE, H. ; NIGGEMANN, M. ; WINDER, C. ; KRAUT, J. ; HIESGEN, R. ; HINSCH, A. ; MEISSNER, D. ; SARICIFTCI, N. S.: Nanoscale morphology of conjugated polymer/fullerene based bulk-heterojunction solar cells. In: *Adv. Funct. Mat.* 14 (2004), S. 1005
- [54] HOPPE, H. ; SARICIFTCI, N. S.: Organic solar cells: An overview. In: *J. Mater. Res.* 19 (2004), S. 1924
- [55] HUANG, J. ; BLOCHWITZ-NIMOTH, J. ; PFEIFFER, M. ; LEO, K.: Influence of the thickness and doping of the emission layer on the performance of organic light-emitting diodes with PiN structure. In: *J. Appl. Phys.* 93 (2003), S. 838
- [56] HUMMER, K. ; PUSCHNIG, P. ; AMBROSCH-DRAXL, C.: Ab initio study of anthracene under high pressure. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), S. 184105
- [57] HÄUSERMANN, R. ; KNAPP, E. ; MOOS, M. ; REINKE, N. A. ; FLATZ, T. ; RUHSTALLER, B.: Coupled optoelectrical simulation of organic bulk-heterojunction solar cells: Parameter extraction and sensitivity analysis. In: *J. Appl. Phys.* 106 (2009), S. 104507
- [58] IBACH, H. ; LÜTH, W.: *Festkörperphysik*. Springer, 2009
- [59] ISMAIL, Y. A. M. ; SOGA, T. ; JIMBO, T.: Photovoltaic Properties of Bulk-Heterojunction Organic Solar Cell Composed of Coumarin 6 Dye as Light Harvester and Donor Material. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010), S. 052301

- [60] ISMAIL, Y. A. M. ; SOGA, T. ; JIMBO, T.: Features in optical absorption and photocurrent spectra of organic solar cells due to organic/organic interface. In: *J. Appl. Phys.* 109 (2011), S. 103109
- [61] JAROMIN, G.: *Organische Chemie*. Verlag Harri Deutsch, 2008
- [62] JASINSKI, J. P. ; PAIGHT, E. S.: 3-(2-Benzothiazolyl)-7-(diethylamino)-coumarin. In: *Acta Cryst. C* 51 (1995), S. 531
- [63] KAISER, N.: Review of the Fundamentals of Thin-Film Growth. In: *Appl. Opt.* 41 (2002), S. 3053
- [64] KARL, N. ; BAUER, A. ; HOLZÄPFEL, J. ; MARKTANNER, J. ; MÖBUS, M. ; STÖLZE, F.: The Role of Excitonic Light Collection, Excitonic Diffusion to Interfaces, Internal Fields for Charge Separation, and High Charge Carrier Mobilities. In: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 252 (1994), S. 243
- [65] KATZ, E. A. ; FAIMAN, D. ; TULADHAR, S. M. ; KROON, J. M. ; WIENK, M.M. ; FROMHERZ, T. ; PADINGER, F. ; BRABEC, C. J. ; SARICIFTCI, N. S.: Temperature dependence for the photovoltaic device parameters of polymer-fullerene solar cells under operating conditions. In: *J. Appl. Phys.* 90 (2001), S. 5343
- [66] KESSLER, B.: Phthalocyanine-C60 composites as improved photoreceptor materials? In: *Appl. Phys. A* 67 (1998), S. 125
- [67] KIPPELEN, B. ; BRÉDAS, J.-L.: Organic photovoltaics. In: *Energy Environ. Sci.* 2 (2009), S. 251
- [68] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 1991
- [69] KROTO, H. W.: C60 : Buckminsterfullerene, The Celestial Sphere that Fell to Earth. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 91 (1992), S. 111
- [70] KROTO, H. W. ; HEATH, J. R. ; O'BRIEN, S. C. ; CURL, R. F. ; SMALLEY, R. E.: C60: Buckminsterfullerene. In: *Nature* 318 (1985), S. 162
- [71] LEWERENZ, H.-J. ; JUNGBLUT, H.: *Photovoltaik - Grundlagen und Anwendungen*. Springer, 1995
- [72] LI, J. ; LIU, D. ; HONG, Z. ; TONG, S. ; WANG, P. ; MA, C. ; LENGYEL, O. ; LEE, C.-S. ; KWONG, H.-L. ; LEE, S.: A New Family of Isophorone-Based Dopants for Red Organic Electroluminescent Devices. In: *Chem. Mater.* 15 (2003), S. 1486

- [73] LIU, J. ; SHI, Y. ; YANG, Y.: Solvation-induced morphology effects on the performance of polymer-based photovoltaic devices. In: *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001), S. 420
- [74] LOFERSKI, J. J.: Theoretical Considerations Governing the Choice of the Optimum Semiconductor for Photovoltaic Solar Energy Conversion. In: *J. Appl. Phys.* 27 (1956), S. 777
- [75] LTAIEF, A ; CHAÂBANE, R. B. ; BOUAZIZI, A. ; DAVENAS, J.: Photovoltaic properties of bulk heterojunction solar cells with improved spectral coverage. In: *Mater. Sci. Eng., C* 26 (2005), S. 344
- [76] LUCIA, E.A. ; VERDERAME, F.D.: Spectra of Polycrystalline Phthalocyanines in the Visible Region. In: *J. Chem. Phys.* 48 (1968), S. 2674
- [77] MAENNIG, B.: *Organische p-i-n Solarzellen*, Technische Universität Dresden, Diss., 2004
- [78] MAENNIG, B ; DRECHSEL, J. ; GEBEYEHU, D. ; SIMON, P. ; KOZLOWSKI, F. ; WERNER, A. ; LI, F. ; GRUNDMANN, S. ; SONNTAG, S. ; KOCH, M.: Organic p-i-n solar cells. In: *Appl. Phys. A* 75 (2004), S. 1
- [79] MARTIN, M. ; ANDRÉ, J.J. ; SIMON, J.: Influence of dioxygen on the junction properties of metallophthalocyanine based devices. In: *J. Appl. Phys.* 54 (1983), S. 2792
- [80] MEIXNER, R. M. ; GÖBEL, H. ; YILDIRIM, F. A. ; BAUHOFFER, W. ; KRAUTSCHNEIDER, W.: Wavelength-selective organic field-effect phototransistors based on dye-doped poly-3-hexylthiophene. In: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), S. 092110
- [81] MEYER, M. ; MIALOCQ, J. C. ; PERYL, B.: Photoinduced intramolecular charge transfer and trans-cis isomerization of the DCM styrene dye: picosecond and nanosecond laser spectroscopy, high-performance liquid chromatography, and nuclear magnetic resonance studies. In: *J. Phys. Chem.* 94 (1990), S. 98
- [82] MITSUMOTO, R. ; ARAKI, T. ; ITO, E. ; OUCHI, Y. ; SEKI, K. ; KIKUCHI, K. ; ACHIBA, Y. ; KUROSAKI, H. ; SONODA, T. ; KOBAYASHI, H. ; BOLTALINA, O.V. ; PAVLOVICH, V.K. ; SIDOROV, L.N. ; HATTORI, Y. ; LIU, N. ; YAJIMA, S. ; KAWASAKI, S. ; OKINO, F. ; TOUHARA, H.: Electronic Structures and Chemical Bonding of Fluorinated Fullerenes Studied by NEXAFS, UPS, and Vacuum-UV Absorption Spectroscopies. In: *J. Phys. Chem. A* 102 (1998), S. 552

- [83] NEUGEBAUER, H. ; BRABEC ; C. HUMMELEN, J. C. ; SARICIFTCI, N. S.: Stability and photodegradation mechanisms of conjugated polymer/fullerene plastic solar cells. In: *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* 61 (2000), S. 35
- [84] NOLLAU, A.: *Investigation of the doping process in organic molecular thin films*, TU Dresden, Diss., 2002
- [85] OHKITA, H. ; COOK, S. ; ASTUTI, Y. ; DUFFY, W. ; TIERNEY, S. ; ZHANG, W. ; HEENEY, M. ; MCCULLOCH, I. ; NELSON, J. D. ; BRADLEY, D. C. ; DURRANT, J. R.: Charge carrier formation in polythiophene/fullerene blend films studied by transient absorption spectroscopy. In: *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008), S. 3030
- [86] OHMORI, Y. ; ITOH, E. ; MIYAIRI, K.: Photovoltaic properties of phthalocyanine based p-n diode evaporated onto titanium dioxide. In: *Thin Solid Films* 499 (2006), S. 369
- [87] ONSAGER, L.: Deviations from Ohm's Law in Weak Electrolytes. In: *J. Chem. Phys.* 2 (1934), S. 599
- [88] O'REAGEN, B ; GRÄTZEL, M.: A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. In: *Nature* 737 (1991), S. 353
- [89] PADINGER, F. ; FROMHERZ ; DENK, P. ; BRABEC, C. J. ; ZETTNER, J. ; HIERL, T. ; SARICIFTCI, N. S.: Degradation of bulk heterojunction solar cells operated in an inert gas atmosphere: A systematic study. In: *Synth. Met.* 121 (2001), S. 1605
- [90] PEUMANS, P. ; BULOVIC, V. ; FORREST, S. R.: Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes. In: *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000), S. 2650
- [91] PEUMANS, P. ; FORREST, S. R.: Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells. In: *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), S. 126
- [92] PEUMANS, P. ; SOICHI, O. ; FORREST, S. R.: Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films. In: *Nature* 425 (2003), S. 158
- [93] PFEIFFER, M.: *Controlled doping of organic vacuum deposited dye layers: basics and applications*, TU Dresden, Diss., 1999
- [94] PIENTKA, M. ; DYAKONOV, V. ; MEISSNER, D. ; ROGACH, A. ; TALAPIN, D. ; WELLER, H. ; LUTSEN, L. ; VANDERZANDE, D.: Photoinduced charge

- transfer in composites of conjugated polymer and semiconductor nanocrystals. In: *Nanotechnology* 15 (2004), S. 163
- [95] POMMERET, S. ; GUSTAVSSON, T. ; NASKRECKI, R. ; BALDACCHINO, G. ; MIALOCQ, J.-C.: Femtosecond absorption and emission spectroscopy of the DCM laser dye. In: *J. Mol. Liq.* 64 (1995), S. 101
- [96] POPE, M. ; SWENBERG, C. E.: *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. New York : Oxford University Press, 1999
- [97] RAND, B. P. ; XUE, J. ; UCHIDA, S. ; FORREST, S. R.: Mixed donor-acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. I. Material properties. In: *J. Appl. Phys.* 98 (2005), S. 124902
- [98] RIAD, A. S. ; KHALIL, S. M. ; DARWISH, S.: Effect of temperature on photoconduction and low frequency capacitance measurements on beta-CuPc photovoltaic cells. In: *Thin Solid Films* 249 (1994), S. 219
- [99] RICHTER, S.: *Charakterisierung und Optimierung von organischen Solarzellen und deren Hochskalierung von der einzelnen Testzelle zum Solarzellenmodul*, Technische Universität Dresden, Diplomarbeit, 2010
- [100] RIEDE, M. ; MUELLER, T. ; TRESS, W. ; SCHUEPPEL, R. ; LEO, K.: Small-molecule solar cells - status and perspectives. In: *Nanotechnology* 19 (2008), S. 424001
- [101] RIEDEL, I. ; PARISI, J. ; DYAKONOV, V. ; LUTSEN, L. ; VANDERZANDE, D. ; HUMMELEN, J. C.: Effect of Temperature and Illumination on the Electrical Characteristics of Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. In: *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004), S. 38
- [102] RIM, S.-B. ; FINK, R. F. ; SCHÖNEBOOM, J. C. ; ERK, P. ; PEUMANS, P.: Effect of molecular packing on the exciton diffusion length in organic solar cells. In: *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007), S. 173504
- [103] RUSU, M. ; WIESNER, S. ; METE, T. ; BLEI, H. ; MEYER, N. ; HEUKEN, M. ; LUX-STEINER, M. C. ; FOSTIROPOULOS, K.: Organic donor, acceptor and buffer layers of small molecules prepared by OVPD technique for photovoltaics. In: *Renewable Energy* 33 (2008), S. 254
- [104] SAKAI, K. ; HIRAMOTO, M.: Efficient Organic p-i-n Solar Cells Having Very Thick Codeposited i-Layer Consisting of Highly Purified Organic Semiconductors. In: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 491 (2010), S. 284

- [105] SENTHILARASU, S. ; VELUMANI, S. ; SATHYAMOORTHY, R. ; SUBBARAYAN, A. ; ASCENCIO, J.A. ; CANIZAL, G. ; SEBASTIAN, P.J. ; CHAVEZ, J.A. ; PEREZ, R.: Characterization of zinc phthalocyanine (ZnPc) for photovoltaic applications. In: *Appl. Phys. A* 77 (2003), S. 383
- [106] SEO, K. D. ; SONG, H. M. ; LEE, M. J. ; PASTORE, M. ; ANSELMi, C. ; DE ANGELIS, F. ; NAZEERUDDIN, M. K. ; GRÄTZEL, M. ; KIM, H. K.: Coumarin dyes containing low-band-gap chromophores for dye-sensitized solar cells. In: *Dyes Pigm.* 90 (2011), S. 304
- [107] SHOCKLEY, W. ; READ, W. T.: Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. In: *Phys. Rev.* 87 (1952), S. 835
- [108] SIMON, J. ; ANDRÉ, J.-J.: *Molecular Semiconductors*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985
- [109] SMILOWITZ, L. ; SARICIFTCI, N. S. ; WU, R. ; GETTINGER, C. ; HEEGER, A. J. ; WUDL, F.: Photoexcitation spectroscopy of conducting-polymer-C₆₀ composites: Photoinduced electron transfer. In: *Phys. Rev. B* 47 (1993), S. 13835
- [110] SULLIVAN, P. ; HEUTZ, S. ; SCHULTES, S. M. ; JONES, T. S.: Influence of codeposition on the performance of CuPc-C₆₀ heterojunction photovoltaic devices. In: *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004), S. 1210
- [111] SUSSMAN, A.: Electrical Properties of Copper Phthalocyanine Thin Films as Influenced by the Ambient. In: *J. Appl. Phys.* 38 (1967), S. 2748
- [112] TANG, C. W.: Two-Layer organic photovoltaic cell. In: *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986), S. 183
- [113] TANG, C. W. ; VAN SLYKE, S. A. ; CHEN, C. H.: Electroluminescence of doped organic thin films. In: *J. Appl. Phys.* 65 (1989), S. 3610
- [114] TEREAO, Y. ; SASABE, H. ; ADACHI, C.: Correlation of hole mobility, exciton diffusion length, and solar characteristics in Phthalocyanine/fullerene organic solar cells. In: *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007), S. 103515
- [115] TONG, H. ; DONG, Y. ; HAUSSLER, M. ; HONG, Y. ; LAM, J. W. Y. ; SUNG, H. H. Y. ; WILLIAMS, I. D. ; KWOK, H. S. ; TANG, B. Z.: Molecular packing and aggregation-induced emission of 4-dicyanomethylene-2,6-distyryl-4H-pyran derivatives. In: *Chem. Phys. Lett.* 428 (2006), S. 326
- [116] TRESS, W. ; LEO, K. ; RIEDE, M.: Influence of Hole-Transport Layers and Donor materials on Open-Circuit Voltage and Shape of I-V Curves of Organic Solar Cells. In: *Adv. Funct. Mater.* 20 (2011), S. 1

- [117] TROMBACH, N.: *Untersuchung verschiedener Methoden zur Dünnschichtbildung organischer Halbleiter*, Universität Bremen, Diss., 2000
- [118] UHRICH, C.: *Strategien zur Optimierung organischer Solarzellen: Dotierte Transportschichten und neuartige Oligothiophene mit reduzierter Bandlücke*, Technische Universität Dresden, Diss., 2008
- [119] VELDMAN, D. ; IPEK, Ö. ; MESKERS, S. C. J. ; SWEELSEN, J. ; KOETSE, M. M. ; VEENSTRA, S. C. ; KRON, J. M. ; BAVEL, S. S. ; LOOS, J. ; JANSSEN, R. A. J.: Compositional and Electric Field Dependence of the Dissociation of Charge Transfer Excitons in Alternating Polyfluorene Copolymer/Fullerene Blends. In: *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008), S. 7721
- [120] VESCAN, L.: Selective epitaxial growth of SiGe alloys - influence of growth parameters on film properties. In: *Mater. Sci. Eng. B* 28 (1994), S. 1
- [121] VOGEL, M. ; DOKA, S. ; BREYER, C. ; LUX-STEINER, M. C. ; FOSTIROPOULOS, K.: On the function of bathocuproine buffer layer in organic solar cells. In: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), S. 163501
- [122] VOGEL, M. ; STOTMANN, J. ; JOHNEV, B. ; LUX-STEINER, M. C. ; FOSTIROPOULOS, K.: Influence of nanoscale morphology in small molecule organic solar cells. In: *Thin Solid Films* 511 (2006), S. 367
- [123] WALCH, B. ; COCKE, C. L. ; VOELPEL, R. ; SALZBORN, E.: Electron Capture from C60 by Slow Multiply Charged ions. In: *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994), S. 1439
- [124] 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
- [125] WANG, S. ; BIAN, Z. ; XIA, X. ; HUANG, C.: Heterojunction organic solar cells based on donor- π -acceptor small molecule layers with controlled interface morphology. In: *Organic Electronics* 11 (2010), S. 1909
- [126] WANG, X. Z. ; TAM, H. L. ; YONG, K. S. ; CHEN, Z.-K. ; ZHU, F.: High Performance optoelectronic device based on semitransparent organic photovoltaic cell integrated with organic light-emitting diode. In: *Organic Electronics* 12 (2011), S. 1429
- [127] WANG, Z.-S. ; CUI, Y. ; HARA, K. ; DAN-ON, C. Y. K. Y. Kasaa ; SHINPO, A.: A High-Light-Harvesting-Efficiency Coumarin Dye for Stable Dye-Sensitized Solar Cells. In: *Adv. Mater.* 19 (2007), S. 1138

- [128] WÖHRLE, D. ; HILD, O. R.: Organische Solarzellen. In: *Chem. Unserer Zeit* 44 (2010), S. 174
- [129] WÖHRLE, D. ; MEISSNER, D.: Organic Solar Cells. In: *Adv. Mater.* 3 (1991), Nr. 3, S. 129
- [130] WIESENHOFER, H. ; BELJONNE, D. ; SCHOLLES, G. D. ; HENNEBICQ, E. ; BRÉDAS, J.-L. ; ZOJER, E.: Limitations of the Förster Description of Singlet Exciton Migration: The Illustrative Example of Energy Transfer to Ketonic Defects in Ladder-type Poly(para-phenylenes). In: *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005), S. 1
- [131] WÜRFEL, P.: *Physik der Solarzellen*. Spektrum, Akad. Verl., 1995
- [132] WUDL, F.: The Chemical Properties of Buckminsterfullerene (C₆₀) and the Birth and Infancy of Fullerooids. In: *Acc. Chem. Res.* 25 (1992), S. 157
- [133] XUE, L. ; HE, J. ; GU, X. ; YANG, Z. ; XU, B. ; TIAN, W.: Efficient Bulk-Heterojunction Solar Cell Based on a Symmetrical D- π -A- π -D Organic Dye Molecule. In: *J. Phys. Chem. C* 113 (2009), S. 12911
- [134] YANG, F. ; SHTEIN, M. ; FORREST, S. R.: Controlled growth of a molecular bulk heterojunction photovoltaic cell. In: *Nat. Mat.* 4 (2005), S. 37

Anhang

A Herleitung der Photonenstromdichte

Das in Abbildung 2.1 gezeigte Spektrum zeigt die spektrale Strahlungsstromdichte $D_e(\lambda)$. Mit der Leistung P , der Fläche A , der Zeit t und der spektralen Energie $E_{sp}(\lambda)$ gilt:

$$D_e(\lambda) = \frac{P(\lambda)}{A} = \frac{E_{sp}(\lambda)}{A \cdot t} \quad (1)$$

Die spektrale Energie ist das Produkt aus Energie eines einzelnen Photons $E_{Ph}(\lambda)$ und der spektralen Photonenzahl $N_{sp}(\lambda)$.

$$E_{sp}(\lambda) = E_{Ph}(\lambda) \cdot N_{sp}(\lambda) = \frac{h \cdot c}{\lambda} \cdot N_{sp}(\lambda) \quad (2)$$

Durch Einsetzen von 2 in 1 und Umstellen ergibt sich die gesuchte spektrale Photonenstromdichte Φ_{sp} :

$$\Phi_{sp} = \frac{N_{sp}(\lambda)}{A \cdot t} = D_e(\lambda) \frac{\lambda}{h \cdot c} \quad (3)$$

Die Einheit lässt sich zu $[\Phi] = \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ bestimmen.

Eidesstattliche Erklärung

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 Fraunhofer Institut für Photonische Mikrosysteme in Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Dipl.-Chem. Beatrice Beyer sowie Prof. Dr.-Ing. Hans-Dieter Schnabel, als Betreuer der Westsächsischen Hochschule Zwickau, angefertigt.

Ich erkenne die Prüfungsordnung der Fakultät Physikalische Technik/Informatik der Westsächsischen Hochschule vom 2. Dezember 2010 an.

Dresden, den 9. September 2011

Simon Kahmann