



Institut für Werkstoffe und Verfahren
der Energietechnik

***Der photovoltaisch aktive Bereich
molekularer organischer Solarzellen***

Jörn Rostalski

***Der photovoltaisch aktive Bereich
molekularer organischer Solarzellen***

Jörn Rostalski

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3729

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik Jül-3729

D82 (Diss. RWTH Aachen, 1999)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Der photovoltaisch aktive Bereich molekularer organischer Solarzellen

Kurzfassung:

In dieser Arbeit ist der organische Kontakt vakuumsublimierter dünner Schichten aus dem p-leitenden Zinkphthalocyanin (ZnPc) und dem n-leitenden Perylenpigment, Bis-Methyl-3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-diimid (MPP) detailliert untersucht worden. Die Dicke des photovoltaisch aktiven Bereiches, der am Kontakt der beiden Materialien geformt wird, liegt in einem Bereich von ungefähr 10 nm, was durch Modellierung der experimentellen Photostromspektren ermittelt worden ist. Diese Modellierung liefert ferner einen Hinweis auf eine Raumladungszone, in der die absorbierten Photonen einen Photostrom verursachen, während die außerhalb der Raumladungszone absorbierten Photonen nicht zum Photostrom beitragen. Die sorgfältige Untersuchung von Elektroabsorptionsspektren, deren Spannungsabhängigkeit zum ersten Mal an organischen p/n-Heterosolarzellen bestimmt worden ist, liefert einen deutlichen Hinweis auf die Existenz eines elektrischen Feldes im Inneren der Solarzelle. Die bei der elektrischen Polarisierung der Zelle beobachtete Spannungsabhängigkeit der Lumineszenzlöschung bestätigt die aus dem Raumladungsmodell erwartete Spannungsabhängigkeit. Alle drei Experimente liefern einen klaren Hinweis auf die Existenz einer klassischen p/n-artigen Raumladungszone am Kontakt der beiden organischen Materialien.

Zur Erreichung einer höheren internen Photostromeffizienz (IPCE) ist eine Kompositschicht bestehend aus ZnPc und C₆₀ auf die MPP-Schicht aufgedampft worden. Anstelle eines p/n-Überganges mit einer Dicke von nur 10 nm wird nun ein sich durchdringendes Netzwerk geformt. Die Dicke des photovoltaisch aktiven Bereichs wird hierdurch auf über 30 nm ausgedehnt. Die IPCE im Absorptionsmaximum der Solarzelle konnte von ungefähr 12% auf fast 40% erhöht werden, was zu einem Kurzschlußphotostrom von 3,6 mA/cm², gemessen unter einem AM 1,5-Sonnensimulator bei einer Intensität von 860 W/cm², führt.

The photovoltaically active junction in molecular organic solar cells

Abstract:

The organic junction of vacuum sublimated thin films of p-type zinc-phthalocyanine (ZnPc) and the n-type perylene pigment, N, N'-dimethyl-3,4,9,10-perylenebis (carboximid) (MPP) was investigated in detail. From modeling of experimentally determined photocurrent spectra the active thickness of the junction formed by these two materials is determined to be restricted to the range of about 10 nm. This modeling gives also evidence of a space charge region in which all the absorbed photons lead to photocurrent whereas the photons absorbed outside do not contribute. A careful investigation of the electroabsorption spectra - determined for the first time in voltage dependent measurements of organic p/n-hetero junction solar cells - shows clear evidence of an electric field within the organic solar cell. Furthermore the luminescence quenching observed when the cell is polarized in depletion fully confirms the expected voltage dependence of a space charge model. All three experiments provide clear evidence of a classical p/n-type depletion layer formed at the interface of the two organic layers.

In order to achieve a higher internal photocurrent efficiency (IPCE) a mixed layer of ZnPc with C₆₀ was evaporated onto the MPP layer. Instead of the classical p/n-junction of only 10 nm thickness an interconnected network is formed, extending the thickness of the photovoltaically active junction to more than 30 nm. Thereby the IPCE in the absorption maximum of the solar cells was improved from about 12% to almost 40% and a short circuit current of 3.6 mA/cm² was measured in a AM 1.5 solar simulator for 860 W/m² light intensity.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Theorie.....	4
2.1 Grundlegende elektronische und optische Eigenschaften molekularer Farbstoffe..	4
2.1.1 Konjugierte Doppelbindungen und das π -Elektronensystem.....	4
2.1.2 Quantenmechanische Beschreibung eines π -Elektronensystems.....	4
2.1.3 Ladungstransport in organischen Molekülkristallen.....	5
2.1.4 Halbleitereigenschaften.....	7
2.2 Die verwendeten molekularen Farbstoffe.....	8
2.2.1 Strukturformeln und Kristallstruktur.....	8
2.2.2 Optische Anregungen.....	10
2.3 Elektrische Kontakt- und Barrierenbildung.....	11
2.3.1 Austrittsarbeiten.....	11
2.3.2 Halbleiter/Metall-Kontakte.....	11
2.3.3 Der p/n-Kontakt.....	13
2.3.4 Das Ersatzschaltbild.....	16
2.3.5 Solarer Wirkungsgrad.....	17
2.4 Optik eines Dünnschichtsystems.....	19
2.4.1 Die Maxwellgleichungen.....	20
2.4.2 Stetigkeitsbedingungen und Fresnelsche Koeffizienten.....	21
2.4.3 Transmission und Reflexion von Mehrschichtsystemen.....	22
2.4.4 Feldverlauf im Inneren eines Dünnschichtsystems.....	25
2.4.5 Die Dielektrizitätsfunktion.....	27
2.5 Simulation von Kurzschlußphotostromspektren.....	29
2.5.1 Das Kastenmodell.....	29
2.5.2 Das Diffusionsmodell.....	30
2.6 Elektroabsorption.	31
2.7 Organische p/n-Solarzellen – Literaturstudie.....	32
3. Experimentelles.....	34
3.1 Materialreinigung.....	34
3.2 Substratbehandlung... ..	35
3.3 Aufdampfanlagen und Probenherstellung.....	35
3.3.1 HV-Aufdampfanlage.....	36

3.3.2 UHV-Aufdampf- und in situ-Analysensystem.....	37
3.4 Aufnahme von Strom/Spannungskennlinien.....	40
3.5 Opto-elektrische Messungen.....	40
3.6 Optische Transmissions- und Reflexionsspektroskopie.....	41
3.7 Lumineszenzmessungen.....	41
3.8 Elektroabsorptionsmessungen.....	42
4. Ergebnisse.....	43
4.1 Oberflächenmorphologie.....	43
4.2 Schichtdickenbestimmung.....	44
4.3 Optische Spektroskopie und optische Konstanten.....	46
4.3.1 MPP-Einzelschichten.....	46
4.3.2 ZnPc-Einzelschichten.....	51
4.3.3 MPP/ZnPc-Doppelschichten.....	57
4.3.4 Alternative organische Materialien.....	61
4.4 Strom/Spannungskennlinien.....	64
4.4.1 Dunkelkennlinien von MPP/ZnPc-Systemen.....	64
4.4.2 Hellkennlinien von MPP/ZnPc-Systemen.....	68
4.4.3 Strom/Spannungskennlinien alternativer organischer p/n-Dioden.....	78
4.5 Photostromspektroskopie.....	79
4.5.1 Experimentelle Photostromspektren von MPP/ZnPc-Systemen.....	79
4.5.2 Simulation von Photostromspektren der MPP/ZnPc-Systeme.....	83
4.5.3 Experimentelle Photostromspektren alternativer organischer p/n-Dioden..	87
4.6 Lumineszenzspektroskopie.....	88
4.7 Elektroabsorptionsspektroskopie.....	90
4.8 Photoleitungsspektroskopie.....	93
4.9 Gaseinflüsse.....	95
4.9.1 Sauerstoffeinfluß.....	97
4.9.2 Wasserdampfeinfluß.....	100
4.10 Beeinflussung der photovoltaischen Eigenschaften.....	103
4.10.1 Metallcluster im aktiven Bereich eines Schottky-Kontaktes.....	103
4.10.2 C ₆₀ -Moleküle im aktiven Bereich.....	107

5. Diskussion.....	112
5.1 Interpretation der elektrischen Eigenschaften einer organischen Solarzelle.....	112
5.1.1 Das Ersatzschaltbild.....	113
5.1.2 Grenzen der Gleichung der idealen Diode.....	118
5.1.3 Erweiterungen zum Ersatzschaltbild.....	120
5.1.4 Photoleitung.....	122
5.2 Art des photovoltaisch aktiven Bereiches.....	128
5.2.1 Interpretation der Kurzschlußstromspektren im Kastenmodell.....	128
5.2.2 Interpretation der Kurzschlußstromspektren im Diffusionsmodell.....	136
5.2.3 Die Quantenausbeute.....	137
5.2.4 Kohärente vs. inkohärente Lichtsuperposition.....	139
5.2.5 Lumineszenzmessungen.....	141
5.2.6 Elektroabsorptionsmessungen.....	141
5.2.7 Raumladungszonen vs. Diffusion.....	143
5.3 Beeinflussung des aktiven Bereiches.....	144
5.3.1 Sauerstoffeinfluß.....	144
5.3.2 Wasserdampfeinfluß.....	146
5.3.3 Fullerene im aktiven Bereich.....	147
5.3.4 Metallcluster im aktiven Bereich.....	153
5.4 Perspektiven organischer Solarzellen.....	154
6. Zusammenfassung.....	158
Literaturverzeichnis.....	160

1 Einleitung

>> Die Zukunft ist nicht mehr so, wie wir sie uns einst vorgestellt haben und wie sie aussehen könnte, wenn die Menschen ihre Hirne und ihre Möglichkeiten besser genutzt hätten. Dennoch kann die Zukunft noch immer das anbieten, was wir vernünftigerweise brauchen.<<

Aurelio Peccei, Gründer des Club of Rome (1981)[1]

Eine wachsende Menschheit braucht Energie. Die für die Menschheit einzig unerschöpfliche Energiequelle ist die Sonnenenergie, die zugleich ihre Lebensgrundlage darstellt. Die in mehreren Millionen Jahren in den fossilen Energieträgern gespeicherte Sonnenenergie wird dabei von ihr in vergleichsweise kurzen Zeiten verbraucht, mit der befürchteten negativen Beeinflussung des Klimas durch den anthropogenen Treibhauseffekt. Zur Energieversorgung der Menschheit ist es jedoch keineswegs erforderlich, Sonnenenergie über längere Zeiten zu akkumulieren, da die Sonne ein Vieltausendfaches der täglich benötigten Energie frei Haus liefert.

Zur Vermeidung der Gefährdung unserer zukünftigen Lebensgrundlage wird die Menschheit zukünftig bei der Nutzung von Energiequellen verstärkt auf deren langfristige Umweltverträglichkeit achten müssen.

Mit Ausnahme des Prozesses der Photosynthese wird die eingestrahlte, hochwertige elektromagnetische Strahlungsenergie auf der Erde in die geringerwertige Energieform Wärme umgewandelt. Die Photovoltaik erhält die hochwertige Energieform durch deren direkte Umwandlung in hochwertige elektrische Energie.

Solarzellen aus anorganischen Halbleitermaterialien zeigen bereits heute solare Wirkungsgrade von über 24% [2], die allerdings nur durch Verwendung kristalliner Materialien mit hoher Reinheit erreicht werden können. Nachteil dieser Solarzellen ist der energie- und kostenaufwendige Herstellungsprozeß. Im Falle der Solarzellen auf der Basis von kristallinem Silizium ist aufgrund des geringen Lichtabsorptionsvermögens eine große Schichtdicke, und damit hoher Materialaufwand, erforderlich. In Abb. 1.1 ist der Absorptionskoeffizient von kristallinem Silizium anderen Halbleitermaterialien gegenübergestellt.

Solarzellen auf Dünnschichtbasis können mit sehr viel geringerem Material- und Energieaufwand hergestellt werden. Notwendige Voraussetzung zum Erreichen höherer Wirkungsgrade ist allerdings ein im Vergleich zum kristallinen Silizium hohes Absorptionsvermögen. Amorphes Silizium und Kupferindiumdiselenid, Abb. 1.1, sind zwei anorganische Halbleitermaterialien, die diese Anforderung erfüllen.

Auch eine Vielzahl organischer Materialien erfüllen die Anforderung hoher Absorption. Zur Herstellung organischer Dünnschichten stehen eine Reihe unterschiedlicher Herstellungsmethoden zur Verfügung. Dünne Filme können durch Langmuir-Blodgett-Technik, durch Spin- oder Dip-Coating oder durch Aufdampfen erhalten werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Farbstoffe besitzen eine hohe thermische Stabilität sowie elektrische Leitfähigkeit. Industriell kommen organische Farbstoffe hauptsächlich in der Xerographie zum Einsatz [3].

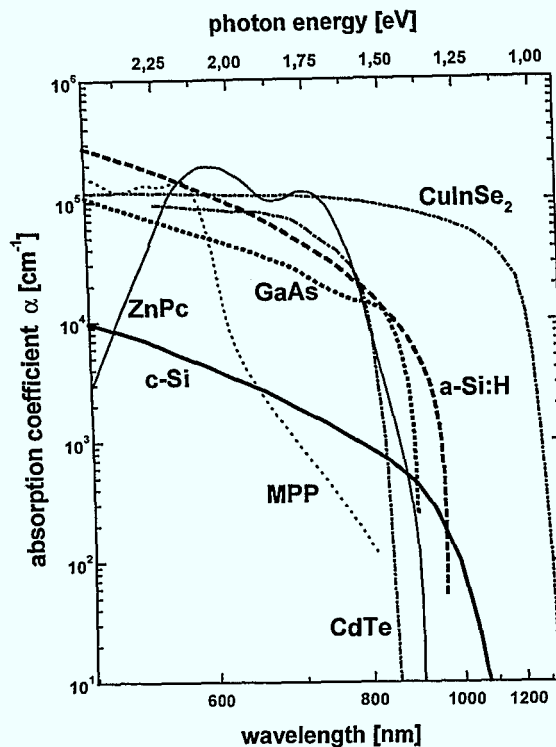


Abb. 1.1: Absorptionskoeffizienten unterschiedlicher anorganischer Halbleitermaterialien sowie der im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten organischen Farbstoffe (aus [4]).

Organische Materialien auf der Basis von Phthalocyaninen und Perylenderivaten zeigen im Kontakt miteinander einen deutlichen photovoltaischen Effekt. Der Wirkungsgrad dieser rein organischen Solarzellen liegt in den meisten untersuchten Systemen jedoch weit unterhalb von 1 % [5, 6]. Als Ursachen für diese kleinen Wirkungsgrade werden insbesondere deren schlechte elektrische Leitfähigkeit sowie eine schlechte Quantenausbeute angegeben.

Zur Beschreibung und Deutung der photovoltaischen Effekte an diesen Systemen werden in der Literatur zwei unterschiedliche Ansätze parallel verfolgt. Zum einen wird versucht, die photovoltaischen Effekte mit Hilfe von Exzitonendiffusionsmodellen zu deuten, und zum anderen, die für einen klassischen p/n-Übergang entwickelten Modelle auf die organischen Systeme zu übertragen.

Für das Verständnis der Ursachen der kleinen Wirkungsgrade und zur Abschätzung eines in den organischen Systemen maximal erreichbaren Wirkungsgrades ist es jedoch zwingend erforderlich, die Natur des photovoltaischen Effektes in diesen Systemen zu ergründen und in einem einheitlichen Modell zu veranschaulichen.

Die vorliegende Arbeit knüpft nahezu nahtlos an die Doktorarbeit von S. Günster [7] an, in der das photovoltaische Verhalten organischer Dünnschichtsysteme auf der Basis von Zinkphthalocyanin (ZnPc) und einem methyl-substituierten Perylenpigment (MPP) untersucht worden ist. Die Wahl der organischen Materialien ist in Anlehnung an die von C. W. Tang verwendeten Materialien, die einen solaren Wirkungsgrad von 0,95 % aufwiesen [8], vorgenommen worden. In [7] ist aus der Analyse von Photostromspektren, Strom/Spannungskennlinien und Lumineszenzmessungen ist ein Modell zur Deutung des Ladungsträgergenerations- und -transportmechanismus in Anlehnung an das Modell zur Beschreibung eines anorganischen p/n-Heterokontaktes für den MPP/ZnPc-Kontakt entwickelt worden. Im Rahmen von Modellrechnungen konnte gezeigt werden, daß nur ein Bereich in der Größenordnung einiger Nanometer am Kontakt der organischen Materialien photovoltaisch aktiv ist, während der Rest des organischen Materials lediglich als Lichtabsorber und elektrischer Serienwiderstand wirkt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden nun detaillierte Untersuchungen an vakuumsublimierten MPP/ZnPc-Dünnschichtsystemen durchgeführt, die zum einen zur Bestätigung des von S. Günster vorgestellten Modells und zum anderen zur quantitativen Bestimmung der Dicken der photovoltaisch aktiven Bereiche dienen sollen. Ferner sollen Untersuchungsmethoden entwickelt und getestet werden, die in der Lage sind, die Existenz einer möglichen Raumladungszone am Kontakt der organischen Materialien zu verifizieren. Auf der Basis der experimentellen Ergebnisse soll ein einheitliches Modell zur Beschreibung des opto-elektrischen Verhaltens eines MPP/ZnPc-Kontaktes entwickelt werden.

Die dünnen photovoltaisch aktiven Bereiche limitieren in erster Linie den generierbaren Photostrom und damit den erreichbaren Wirkungsgrad. Unter Verwendung des zu entwickelnden Modells sollen ferner Strategien entwickelt werden, die eine Erhöhung des generierten Photostroms zum Ziel haben.

Zur Untersuchung der Einflüsse von Sauerstoff und Wasserdampf sollte eine UHV-Aufdampfanlage entwickelt werden, die eine in situ-Charakterisierung der hergestellten organischen Dünnschichtsysteme in wohldefinierten Atmosphären erlaubt.

Im Kapitel 2 werden die zur Beschreibung der opto-elektrischen Eigenschaften einer organischen Solarzelle notwendigen theoretischen Begriffe und Modelle vorgestellt. Die zur Probenherstellung und Charakterisierung verwendeten Geräte und Meßaufbauten werden in Kapitel 3 geschildert. Die experimentellen Ergebnisse aus Kapitel 4 werden anschließend in Kapitel 5 ausführlich diskutiert und zur Entwicklung eines einheitlichen Modells zur Beschreibung der Kontaktphänomene zusammengeführt. Am Schluß steht eine kurze Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

2 Theorie

2.1 Grundlegende elektronische und optische Eigenschaften molekularer Farbstoffe

2.1.1 Konjugierte Doppelbindungen und das π -Elektronensystem

Organische Verbindungen sind chemische Verbindungen, die wesentlich aus Kohlenstoffatomen aufgebaut sind. Von den rund 2 Millionen bekannten chemischen Verbindungen zählen ca. 90 % zu den organischen.

Viele organische Verbindungen bilden Moleküle, die unter gewissen Umständen auch Festkörper, die Molekulkristalle bilden können. Besonders interessant sind die Molekulkristalle, die eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

In elektrisch leitfähigen Kristallen ist die Struktur der organischen Moleküle durch das Vorhandensein eines Systems konjugierter Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen gekennzeichnet. In ein System von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen können aber auch andere Atome, wie zum Beispiel Stickstoff, mit einbezogen werden.

Beispiele: $\dots\text{C}=\text{C}\dots$
 $\dots\text{C}=\text{N}=\text{C}\dots$

Die p_z -Orbitale der durch die Doppelbindung gebundenen benachbarten Kohlenstoffatome überlappen sich. Diese Überlappung der p_z -Orbitale führt zur Bildung der sogenannten π -Bindung. Die Elektronendichte ist über und unterhalb der Ebene der Kohlenstoffatome delokalisiert und null innerhalb der Ebene [9].

Im Gegensatz zu den p_z -Orbitalen führen die zu ihnen senkrechten sp^2 -Hybridorbitale zu einer stark lokalisierten Elektronendichte zwischen Kohlenstoff und Wasserstoffatomen. Diese durch die sp^2 -Orbitale hervorgerufene Bindung wird als σ -Bindung bezeichnet.

Durch die Delokalisierung der π -Elektronen längs der durch die Atomkerne verlaufenden Knotenebene (Konjugationssystem) gehen die Eigenschaften der isolierten Doppelbindung verloren. Die π -Elektronenwolke bewirkt eine Verteilung der von außen auf das System einwirkenden Energien. So wird zum Beispiel bei Phononenstoß oder Photonenabsorption die Energie auf das ganze Elektronensystem verteilt. π -Bindungen führen, im Gegensatz zu lokalisierten Einfach- und Doppelbindungen, zu stabileren organischen Molekülen.

Der Grad der Wechselwirkung des π -Elektronensystems eines Moleküls mit denen von benachbarten Molekülen bestimmt ganz wesentlich die kollektiven Eigenschaften organischer Molekulkristalle. In Abschnitt 4.3.2 wird auf den Einfluß der Wechselwirkung der π -Elektronensysteme benachbarter Moleküle auf die Extinktionseigenschaften organischer Dünnschichten am Beispiel von ZnPc-Schichten eingegangen.

2.1.2 Quantenmechanische Beschreibung eines π -Elektronensystems

Eine quantenmechanische Behandlung wird sich im einfachsten Fall auf die Behandlung eines eindimensionalen Konjugationssystems beschränken und dient daher lediglich als eine Abschätzung der in einem π -Elektronensystem auftretenden Energien [9].

Die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Farbstoffe, MPP und ZnPc, besitzen ein zyklisches und daher geschlossenes π -Elektronensystem, was die Verwendung von zyklischen Randbedingungen bei der Lösung der Schrödingergleichung notwendig macht. Unter Verwendung von zyklischen Randbedingungen erhält man für das niedrigste Anregungsniveau [9]

$$\Delta E_1 = \frac{1}{N} \frac{h^2}{4ml^2}. \quad (2.1)$$

Dieser Übergang ist ein reiner Anregungsprozess im Konjugationssystem und wird als $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang bezeichnet. Die $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge bestimmen unter anderem das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten organischer Farbstoffmoleküle nahezu vollständig.

Unter der Annahme von 42 Elektronen im π -Elektronensystem des Phthalocyaninmoleküls [10] und einem mittleren Abstand der Kohlenstoffatome von $l = 0,139$ nm, führt dies zu $\Delta E_1 \approx 1$ eV.

Bei der Herleitung von Gleichung (2.1) ist der Einfluß von Heteroatomen, zum Beispiel dem Stickstoff im Phthalocyaninmolekül, vernachlässigt worden. Ferner liefert der Spin der Elektronen keinen Beitrag zu den Energieeigenwerten, d. h. es wird kein Unterschied zwischen Singlett- und Triplett Zuständen gemacht.

2.1.3 Ladungstransport in organischen Molekulkristallen

In diesem Abschnitt werden einige grundlegende Betrachtungen zu möglichen Ladungstransportmechanismen angestellt. Die Darstellung folgt im wesentlichen einer Darstellung von Hamann [9].

Die Beweglichkeit der Majoritätsladungsträger wird im folgenden als eine Art Ordnungsparameter auftreten, der einen Hinweis auf den Ladungstransportmechanismus im betrachteten Molekulkristall liefert. Für viele Molekulkristalle beträgt die Beweglichkeit ungefähr $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, was einer mittleren freien Weglänge entspricht, die in der Größenordnung der Moleküldimensionen liegt. Die Anwendung des Bändermodells zur Erklärung von Ladungsträgertransportphänomenen kann daher unter Umständen sehr kritisch sein. Der Überlapp der Elektronenwellenfunktion zweier benachbarter Moleküle ist sehr klein, weshalb in vielen Molekulkristallen die Moleküle überwiegend durch die schwache Van-der-Waals-Wechselwirkung wechselwirken. Dieses bedeutet, daß der Elektronentransport durch Resonanz zweier Wellenfunktionen langsam ist. Die Übergangszeit kann nun so lang sein, daß ein Ladungsträgertransport durch Tunneln oder Hopping wahrscheinlicher wird. Neben dem Bandmodell werden daher auch der Tunneleffekt und der Hoppingmechanismus diskutiert.

Bandmodell:

Die ersten Bandstrukturechnungen für organische Kristalle wurden von Le Blanc für einen Anthrazenmolekulkristall durchgeführt [11]. Diese Rechnungen wurden von vielen weiteren Autoren aufgegriffen und verfeinert [12,13]. Ein verallgemeinerungsfähiger Rechengang für ein raumzentriertes monoklines Gitter, in dem die meisten Phthalocyanine kristallisieren, wurde von Friedmann angegeben [14]. Mit Hilfe seiner Rechnungen lassen sich zum Beispiel die Leitfähigkeiten entlang der Achsenrichtungen oder die differentielle Thermokraft abschätzen.

Der Anwendbarkeit dieser Bandmodelle sind jedoch klare Grenzen gesetzt, da in diesem Modell die Gitterschwingungen als kleine Störung behandelt wird, was aufgrund der starken Elektron-Phonon-Wechselwirkung in den meisten organischen Molekulkristallen problematisch ist [15].

Unter Verwendung der Heisenbergschen Unschärferelation läßt sich eine untere Grenze der Beweglichkeit für die Anwendbarkeit des Bändermodells angeben. Diese wurde von H. Fröhlich bestimmt zu [16]

$$\mu \geq 0,1 \frac{cm^2}{Vs} \quad (2.2)$$

Eine mögliche Obergrenze der Ladungsträgerbeweglichkeit in organischen Molekulkristallen vom Van-der-Waals-Typ wurde von Glarum angegeben [17]. Seine Überlegungen führen zu einer Obergrenze von

$$\mu < 30 \frac{cm^2}{Vs} \quad (2.3)$$

Die Anwendbarkeit des Bändermodells bewegt sich nach Gl. (2.2) und Gl. (2.3) in einem Bereich von

$$0,1 \leq \mu < 30 \frac{cm^2}{Vs} \quad (2.4)$$

Der durch Gl. (2.4) definierte Bereich sollte jedoch lediglich als grobe Näherung angesehen werden, da viele Prozesse, die zu einer Erniedrigung der Ladungsträgerbeweglichkeit führen, in [16,17] keine Berücksichtigung fanden. So wurden insbesondere die Einflüsse der in Dünnschichtsystemen mit Sicherheit auftretenden Defekte und Störstellen außer acht gelassen.

Tunneleffekt und Hoppingmechanismus:

Eine Deutung der elektrischen Leitfähigkeit organischer Materialien unter Zuhilfenahme des Tunneleffektes wurde von Eley und Parfitt vorgeschlagen [18].

Der Tunneleffekt wird als ein Zwei-Stufen-Prozeß beschrieben. Im ersten Schritt wird ein Elektron im Molekulkristall auf ein energetisch höherliegendes π -Orbital angeregt. Im Ausgangszustand befindet sich nach dem Anregungsprozeß ein Defektelektron. Im zweiten Schritt tunneln nun die Elektronen und/oder Defektelektronen durch eine Potentialbarriere zu einem Nachbarmolekül. Das getunnelte Elektron bzw. Defektelektron ist jedoch noch durch die Coulombwechselwirkung an das Ausgangsmolekül gebunden. Erst nach einigen Gitterabständen, wenn die Coulombwechselwirkung in der Größenordnung der thermischen Energien liegt, ist das getunnelte Teilchen frei.

Eine kleine Beweglichkeit der Ladungsträger in organischen Molekulkristallen hat zur Folge, daß die Ladungsträger über längere Zeit an einem Gitterplatz lokalisiert bleiben. Zwischen zwei organischen Molekülen besteht eine Potentialbarriere, die ein Ladungsträger durchtunneln kann, bzw. im Hoppingmodell über einen aktivierten Zustand überspringen kann.

Das Hoppingmodell wurde von Glarum, Pohl und Opp auf organische Molekulkristalle angewendet [17,19]. Nach ihren Überlegungen muß für eine durch den Hoppingmechanismus beschriebene Ladungsträgerbeweglichkeit gelten:

$$\mu \ll 1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}. \quad (2.5)$$

Der Hoppingmechanismus ist daher für

$$\mu \leq 0,1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \quad (2.6)$$

sicher anwendbar.

Ein Vergleich der Gl. (2.6) mit Gl. (2.4) zeigt eine Überschneidung des Bandmodell mit dem Hoppingmodell in dem Bereich

$$0,1 \leq \mu \leq 1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}. \quad (2.7)$$

In diesem Bereich könnten daher beide Modelle zu brauchbaren Ergebnissen führen.

2.1.4 Halbleitereigenschaften

Die gesamte Leitfähigkeit des organischen Materials ergibt sich nach Gl. (2.8) aus der Summe der Leitfähigkeiten der Elektronen und Löcher (Defektelektronen).

$$\sigma = \sigma_p + \sigma_n = e(n\mu_n + p\mu_p). \quad (2.8)$$

In einem intrinsischen Material gilt $n = p$, d. h. das Fermi-niveau liegt genau in der Mitte der Bandlücke. Durch Dotierung läßt sich in diesen Materialien, wie in anorganischen Halbleitern, die Lage des Fermi-niveaus verschieben (vergl. Abb. 2.10). Eine Dotierung der organischen Farbstoffe kann beispielsweise durch Atmosphäregase oder Verunreinigungen, bedingt durch den Aufdampfprozeß, bewirkt werden. Der genaue Dotierungsmechanismus in organischen Farbstoffen ist jedoch zur Zeit noch unklar. Diese Problematik wird im weiteren Verlauf der Arbeit noch eingehender betrachtet.

	Ge	Si	CdS	ZnPc	MPP
Atome /cm ⁻³	4,42·10 ²²	5,00·10 ²²	3,48·10 ²²	1,7·10 ²¹	2,3·10 ²¹
ϵ_{st}	16,2	11,9	≈9	3,2	3,4
E_g / eV (300°K)	0,664	1,11	2,49	2	2,3
σ / (Ωcm) ⁻¹	2·10 ⁻²	4,3·10 ⁻⁶		10 ⁻⁹ -10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁹ -10 ⁻¹¹
μ_n / cm ² /Vs	3900	1450	350		0,2
μ_p / cm ² /Vs	1800	500	50	0,1-0,002	

Tab. 2.1 : Materialdaten von undotiertem Silicium, Germanium und CdS sowie der organischen Molekülkristalle ZnPc und MPP (aus [7]).

Für die hauptsächlich verwendeten organischen Farbstoffe MPP und ZnPc sind die Lagen von Valenz- und Leitungsband sowie des Fermi-niveaus in Abb. 2.6 veranschaulicht. Hiernach besitzt das ZnPc p-leitenden und das MPP n-leitenden Charakter, was sich für die an Luft gelagerten organischen Dünnschichten für alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben bestätigt hat.

In Tab. 2.1 sind die Materialdaten der Farbstoffe mit denen klassischer Halbleiter verglichen. Inwieweit der Leitfähigkeitstyp jedoch von der jeweiligen Konzentration der beweglichen Ladungsträger allein bestimmt wird, oder wie stark sich hier auch eine durch deutlich unterschiedliche Überlappung der jeweiligen Energiezustände sehr deutlich unterschiedliche Beweglichkeiten der beiden Ladungsträgerarten bemerkbar macht, ist bisher nicht klar geklärt worden (vgl. Tab. 2.1).

2.2 Die verwendeten molekularen Farbstoffe

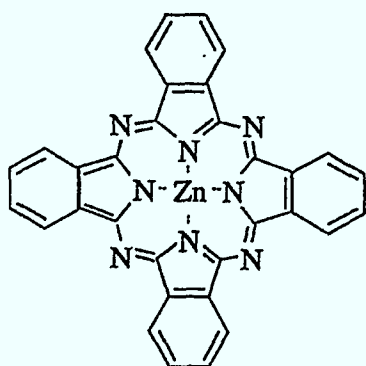
2.2.1 Strukturformeln und Kristallstruktur

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind, wie bereits in der Einleitung erwähnt, im wesentlichen die zwei organischen Farbstoffe Zink-Phthalocyanin (ZnPc) der Fa. Fluka Chemie AG, CH-Buchs und ein methylosubstituiertes Perylenpigment (MPP) (Bis-Methyl-3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-diimid) der Fa. Hoechst AG, Frankfurt a. M. verwendet worden [20].

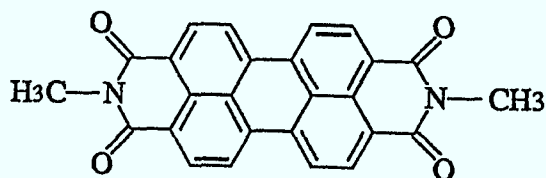
Das ZnPc mit p-leitenden elektrischen Eigenschaften gehört zur Gruppe der metallorganischen Farbstoffe, den Phthalocyaninen. Die meisten Metallphthalocyanine unterscheiden sich nur durch das Metallzentralatom. Nahezu alle Metalle aus dem Periodensystem sind bereits als Zentralatom gewählt worden [21].

Im Gegensatz zum p-leitenden ZnPc besitzt das aromatische Perylenpigment MPP n-leitende elektrische Eigenschaften.

Die Strukturformeln von ZnPc und MPP sind in Abb. 2.1 dargestellt.



Zink-Phthalocyanin (ZnPc)



Bis-Methyl-3,4,9,10-Perylentetracarbonsäurediimid (MPP)

Abb. 2.1 Strukturformeln von ZnPc und MPP

Durch Verdampfen dieser Farbstoffe lassen sich polykristalline Filme herstellen. Die Struktur der Kristallite im Film hängt maßgeblich mit den gewählten Aufdampfbedingungen zusammen. Diese verändern vor allem Größe und Qualität der sich bildenden Kristallite sowie deren Anordnung zueinander.

Für die Phthalocyanine sind im wesentlichen zwei unterschiedliche Morphologien der Kristallite im Dünnschicht gefunden worden. Sublimation des Farbstoffs auf ein Substrat bei

Raumtemperatur führt zur metastabilen α -Modifikation. Anschließende Temperung bzw. Sublimation auf ein heißes Substrat führt zu einer Rekristallisation der Kristallite, die thermodynamisch stabilere β -Modifikation wird gebildet. In Abb. 2.2 sind die Anordnungen der Phthalocyaninmoleküle zu einander für die unterschiedlichen Kristallmodifikationen dargestellt.

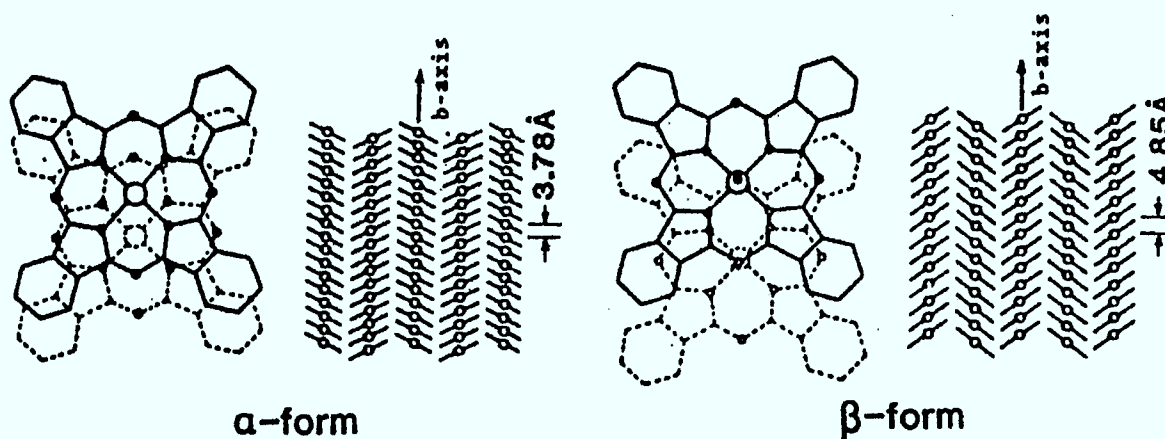


Abb. 2.2 Kristallmodifikationen von Metall-Phthalocyaninen (aus [21])

Bei der α -Modifikation liegt das zentrale Metallatom jeweils in der Mitte über dem Stickstoffring des nächsten Moleküls. Im Fall der β -Modifikation liegt es über einem der äußeren Stickstoffatome des Nachbarmoleküls. Die Molekülebene weist einen im Vergleich zur α -Modifikation größeren Winkel zur Substratebene, Ebene senkrecht zur b-Achse (Abb. 2.2) auf. Der Überlapp der π -Elektronenorbitale ist im Fall der α -Modifikation größer. Daher sind die optischen Absorptionsbanden gegenüber denen einer β -Modifikation blauverschoben. Der größere Überlapp der Orbitale zweier benachbarter Moleküle resultiert auch in einer höheren Leitfähigkeit der α -Modifikation [21].

Auch das MPP kann in unterschiedlichen Kristallmodifikationen vorliegen [22], die der Stapelstruktur der Phthalocyanine, Abb. 2.2 ähnlich sind [23,24].

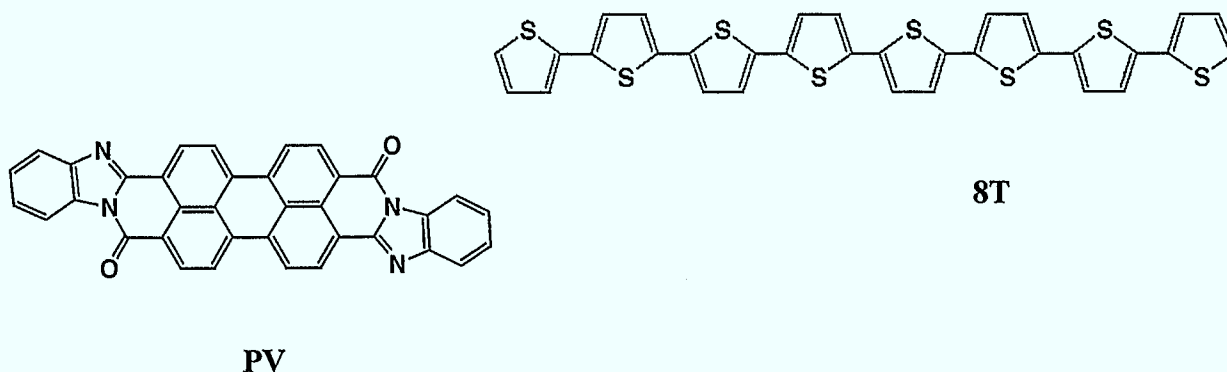


Abb. 2.3: Die hier dargestellten Farbstoffe sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit ebenfalls auf ihre Anwendbarkeit in der Photovoltaik untersucht worden.
 PV: anthra[2",1",9":4,5,6":5",10":4',5',6']diisoquino[2,1-a:2',1'-a']dibenzimidazole-10,21-dione
 8T: Octathiophen

Aus genauen Untersuchungen der Kontaktausbildung zwischen MPP und ZnPc ist ein Modell entwickelt worden, welches hauptsächlich zur Simulation von Photostromspektren dient. Zur Überprüfung der Anwendbarkeit dieser Modelle auf andere Farbstoffe sind, im Rahmen der

vorliegenden Arbeit, auch die in Abb. 2.3 vorgestellten organischen Materialien auf ihre photovoltaischen Eigenschaften untersucht worden.

Über das Auftreten eines photovoltaischen Effektes in diesen Materialien ist, wie in Abschnitt 2.6 erläutert, in der Literatur bereits berichtet worden.

2.2.2 Optische Anregungen

Das optische Anregungsspektrum des ZnPcs in der Gasphase bzw. in einer Lösung wird im wesentlichen durch die optischen Übergänge bei 3,75 eV (Soret-Bande) und 1,88 eV (Q-Bande) bestimmt. Die Q-Bande wird durch einen $a_{1u}(\pi) \rightarrow 6e_g(\pi^*)$ -Übergang gebildet [25], während die Soret-Bande aus Übergängen von tieferliegenden Energieniveaus in den S_1 -Zustand gebildet wird (Abb. 2.4). Hierbei bezeichnet das HOMO (engl.: highest occupied molecular orbital), das höchste besetzte Energieniveau und das LUMO (engl.: lowest unoccupied molecular orbital), das niedrigste unbesetzte Energieniveau.

Beim Übergang zum Festkörper bewirkt die Davydov-Aufspaltung eine Aufhebung der Entartung der Q-Bande. Der Übergang der Q-Bande bei 1,88 eV spaltet in zwei Übergänge bei 2,04 eV und 1,72 eV auf (Abb. 2.4).

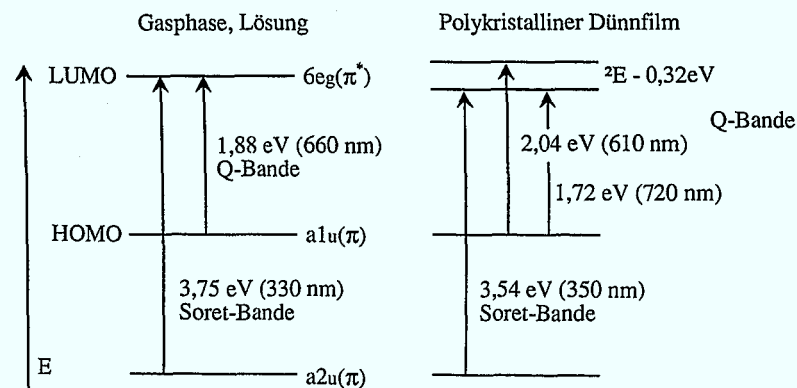


Abb. 2.4: Zur Veranschaulichung der optischen Übergänge im ZnPc für zwei verschiedene Aggregatzustände (aus [7]).

Wie im Falle des Zinkphthalocyanins spaltet auch das LUMO des Perylens beim Übergang zum Festkörper aufgrund der aufgehobenen Entartung gemäß Abb. 2.5 auf.

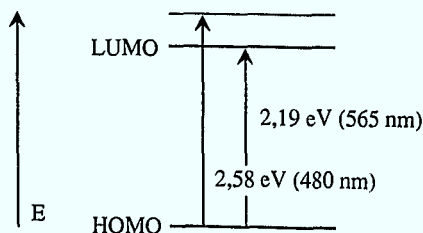


Abb. 2.5: Optische Übergänge in einem MPP-Festkörper (aus [7]).

2.3 Elektrische Kontakt- und Barrierenbildung

2.3.1 Austrittsarbeiten

Die Art des elektrischen Kontaktes der Farbstoffe untereinander und der Farbstoffe mit den Elektrodenmaterialien wird entscheidend durch die Austrittsarbeiten, den Abständen zwischen Fermi-niveau und Vakuumniveau, der Materialien bestimmt. Je nach relativer Lage der Austrittsarbeiten der in Kontakt stehenden Materialien kann ein ohmscher oder gleichrichtender Kontakt entstehen.

Die Abb. 2.6 zeigt die Lagen der Bänder der Farbstoffe ZnPc und MPP zusammen mit den Fermi-niveaus vom ITO und Gold sowie dem und dem des Fulleren C_{60} . Die Austrittsarbeit des ITOs hängt sehr empfindlich von den Herstellungs- und Substratreinigungsbedingungen ab [128]. In Abb. 2.6 sind daher Ober- und Untergrenze für die Austrittsarbeiten eingezeichnet (vgl. auch Abschnitt 5.3).

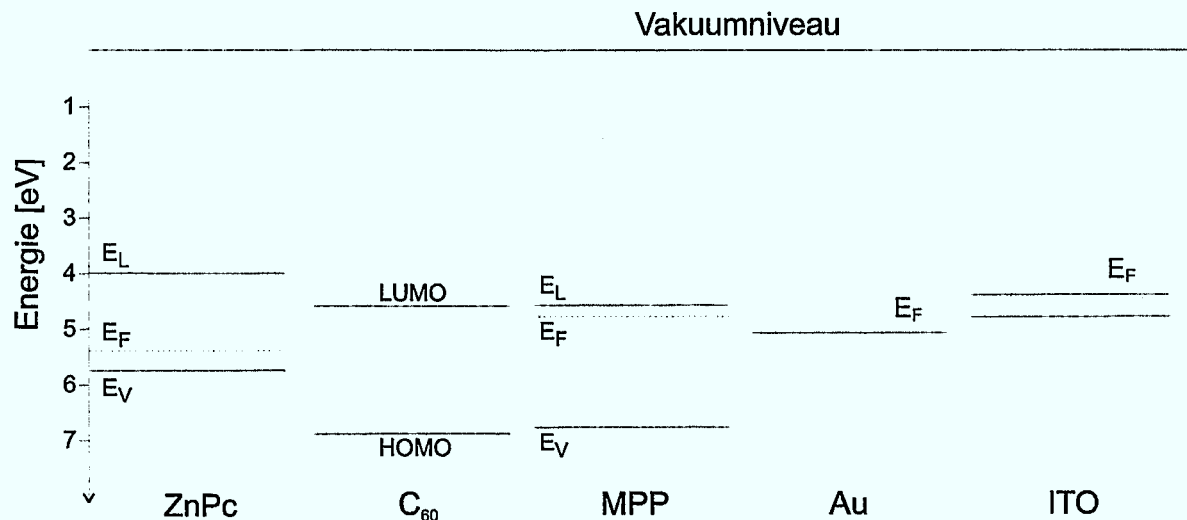


Abb. 2.6: Bänderschema vom ZnPc [126] und MPP [126], Gold [127], ITO [128] sowie C_{60} [118]

2.3.2 Halbleiter/Metall-Kontakte

Tritt ein Metall mit einem Halbleitermaterial in Kontakt, so entsteht je nach relativer Lage der Austrittsarbeit Φ_M des Metalls und der des Halbleiters Φ_S ein gleichrichtender Kontakt (Schottky-Kontakt) oder ein ohmscher Kontakt. Zur Bildung eines gleichrichtenden Kontaktes kommt es, wenn die Austrittsarbeit des n-Halbleiters kleiner ist als die des Metalls, bzw. im Falle eines p-Halbleiters größer ist. Die Abb. 2.7 zeigt einen gleichrichtenden Kontakt zwischen einem Metall und einem n-Halbleiter. Die beiden Materialien befinden sich in einem perfekten Kontakt, d. h. der Kontakt wird nicht durch Oberflächeneffekte, wie z. B. das Vorhandensein einer dünnen Oxidschicht, beeinflusst [27].

Die Barrierenhöhe $q\Phi_b$ beträgt $q\Phi_M - \chi_s$, wobei χ_s die Elektronenaffinität des Halbleiters darstellt. Die Bandverbiegung und damit die maximal generierbare Photospannung eines solchen photovoltaisch aktiven Kontaktes beträgt $q\Phi_D = q(\Phi_M - \Phi_S)$.

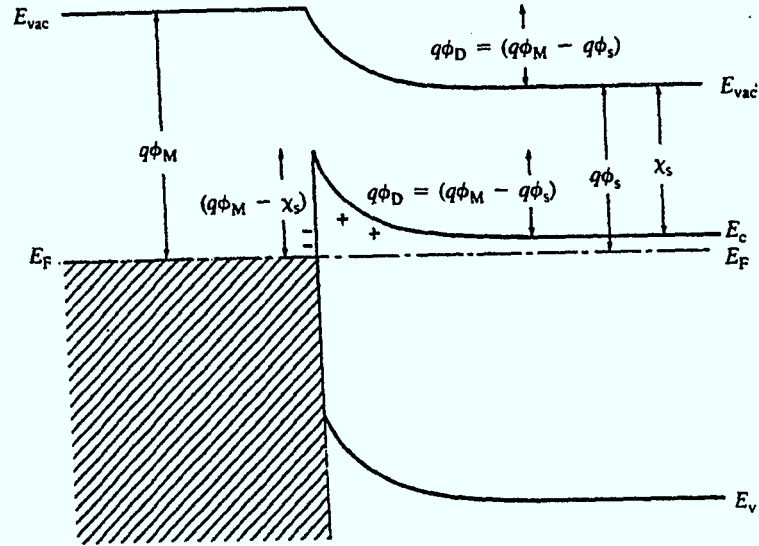


Abb. 2.7: Schottky-Kontakt mit einem n-Halbleiter (aus [28]).

Die Strom-Spannungs-Charakteristik dieses gleichrichtenden Kontaktes lässt sich mit Hilfe der thermionischen Emissionstheorie von Bethe [27] herleiten. Für die Stromdichte j gilt

$$j = j_0 (e^{\frac{eU}{kT}} - 1) \quad (2.9)$$

mit

$$j_0 = A^* T^2 e^{-\frac{q\Phi_b}{kT}}, A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3}, \quad (2.10)$$

wobei $q\Phi_b$ die Barrierenhöhe, A^* die effektive Richardsonkonstante, m^* die effektive Masse der Majoritätsladungsträger, k die Boltzmannkonstante und h das Plancksche Wirkungsquantum ist [27].

Die Dicke der Raumladungszone W beträgt

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s \Phi_D}{qN_d}}, \quad (2.11)$$

wobei ϵ_s die statische Dielektrizitätskonstante und N_d die Konzentration der Dotieratome, im Falle eines n-Halbleiter die Konzentration der Donatoren, ist. Wird an den n-Halbleiter eine positive Spannung U angelegt, so erhöht sich Barriere und die Bandverbiegung beträgt nun $\Phi_D + U$, was nach Gl. (2.11) auch die Dicke der Raumladungszone erhöht. Eine negative Spannung am n-Halbleiter verringert die Barrierenhöhe und die Raumladungszone. Für einen p-Halbleiter gilt das gleiche für entgegengesetzte Polung.

Die Abb. 2.8 veranschaulicht die Trennung von z. B. photogenerierten Ladungsträgerpaaren im Feld eines Schottky-Kontaktes für einen n-Halbleiter und einen p-Halbleiter.

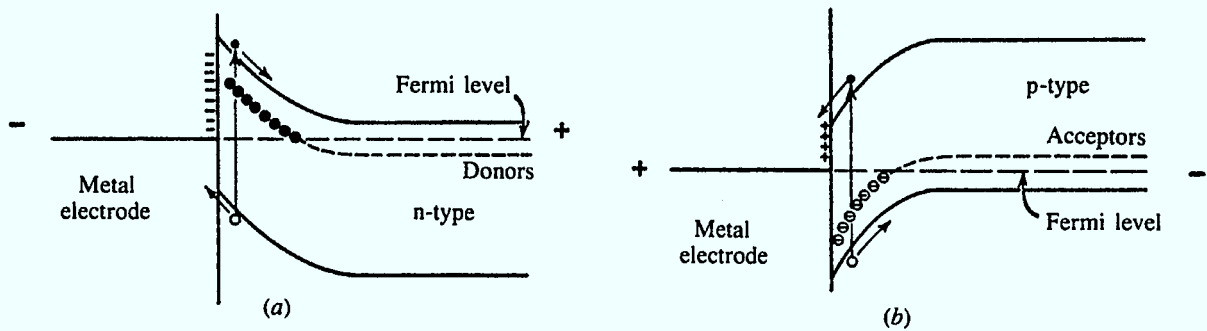


Abb. 2.8: Ladungsträgertrennung am Schottkykontakt bei jeweiliger elektrischer Polarisation in Sperrichtung. a) n-Halbleiter, b) p-Halbleiter (aus [28]).

Ist die Austrittsarbeit im Metall kleiner als die eines n-Halbleiters bzw. größer als die eines p-Halbleiters, so entsteht ein ohmscher Kontakt. Dieser Fall ist in Abb. 2.9 für einen n-Halbleiter dargestellt.

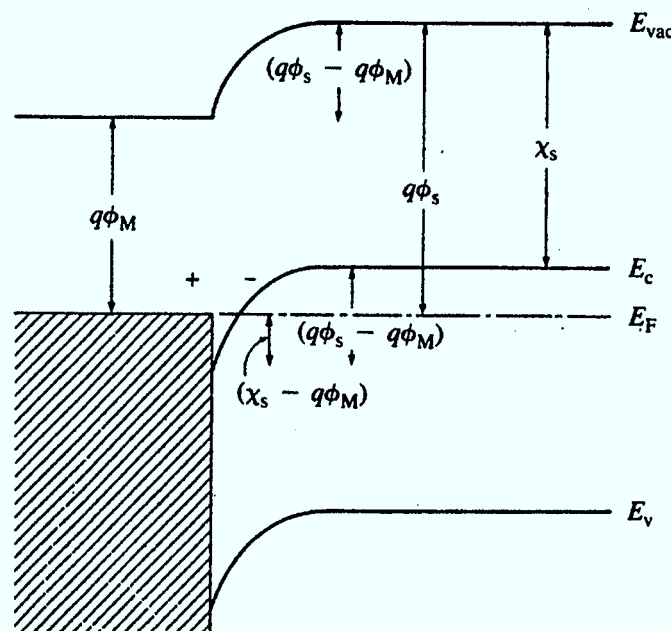


Abb. 2.9: ohmscher Metall-Halbleiterkontakt (aus [28]).

2.3.3 Der p/n-Kontakt

Homo-p/n-Übergang:

Treten ein n- und ein p-Halbleiter des gleichen Materials in Kontakt, so entsteht ein sogenannter homo-p/n-Übergang. Die Materialien unterscheiden sich nur durch unterschiedliche Dotierungen. Das Fermi-niveau liegt beim p-Halbleiter näher am Valenzband und beim n-Halbleiter näher am Leitungsband.

In Abb. 2.10 ist dieses schematisch im Bandmodell dargestellt. Beim Kontakt der beiden Materialien gleichen sich die Fermi-niveaus durch Ladungsdiffusion im thermischen Gleichgewicht an. Es fließen Elektronen der Donoratome des n-Halbleiters zu den Akzeptoratomen des p-Halbleiters. Diese nun vorhandenen ortsfesten Ladungen führen zur Bildung einer Raumladungszone, d. h. zu einer Bandverbiegung am Kontakt der beiden Materialien.

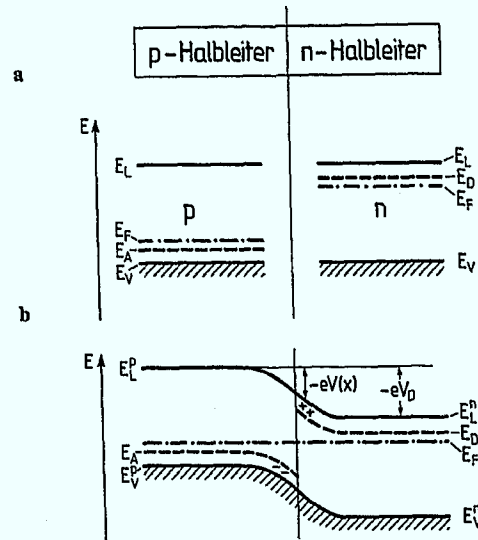


Abb. 2.10: Bänderschema p- und n-Halbleiter a) getrennt und b) mit p/n-Übergang (aus [29]).

Die Strom-Spannungscharakteristik eines idealen p/n-Übergangs wird durch die Shockley-Gleichung

$$j = j_p + j_n = j_0 \left(e^{\frac{qU}{kT}} - 1 \right) \quad (2.12)$$

mit

$$j_0 = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{qD_n n_{p0}}{L_n} \quad (2.13)$$

beschrieben [30]. Dabei stehen j_n und j_p für die Elektronen- bzw. Löcherstromdichte, D_n und D_p für die Diffusionskonstanten sowie L_n und L_p für die Diffusionslängen der Elektronen und Löcher. U ist die angelegte Spannung und j_0 die Sättigungsstromdichte, die von den Materialeigenschaften bestimmt wird. Desweiteren beinhaltet j_0 die jeweiligen Minoritätsladungsträgerkonzentrationen p_{n0} und n_{p0} . Gleichung (2.12) zeigt die gleiche Spannungsabhängigkeit wie die Strom-Spannungscharakteristik eines Schottky-Kontaktes (Gleichung (2.9)), bei allerdings unterschiedlich definierten Sättigungsstromdichten.

Die Dicke der Raumladungszone berechnet sich in Abhängigkeit von einer äußeren Spannung für diesen Kontakt zu [30]

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{q} \frac{N_A + N_D}{N_A N_D} (U - V_{bi})} \quad \text{für alle } (U - V_{bi}) \geq 0, \quad (2.14)$$

wobei V_{bi} die Bandverbiegung bei $U = 0$ V, N_A die Akzeptorkonzentration und N_D die Donatorenkonzentration ist.

Die Shockley-Gleichung wurde insbesondere unter der Annahme vernachlässigbarer Rekombinations- und Generationsraten in der Raumladungszone, kleiner in die Raumladungszone injizierter Ladungsträgerdichten sowie unter Verwendung der Boltzmann-Statistik abgeleitet.

Die durch Lichtabsorption in der Raumladungszone erzeugten Elektron-Lochpaare werden durch das elektrische Feld der Raumladungszone (RL) getrennt (Abb. 2.11). Eine mögliche Rekombination der Ladungsträgerpaare in der RL wird zunächst vernachlässigt. Die Shockley-Gleichung (Gl. 2.12) muß daher unter Beleuchtung um die generierte Photostromdichte j_{ph} erweitert werden.

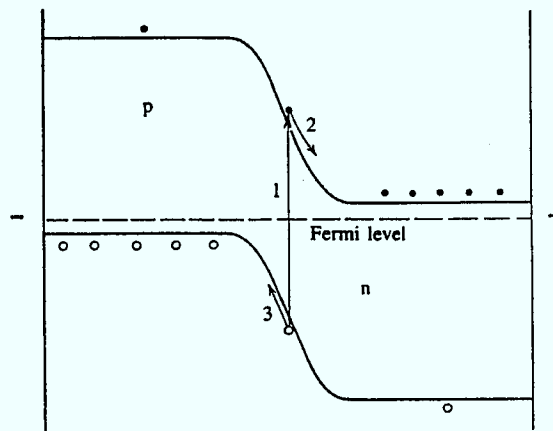


Abb. 2.11: Trennung eines Elektron-Lochpaares im p-n-Übergang (aus [28]).

Hetero-p/n-Übergang:

Für den Kontakt zwischen MPP und ZnPc können das Valenz- und Leitungsband aufgrund ihrer unterschiedlichen energetischen Lagen sowie unterschiedlicher Bandlückenenergien der Materialien beim Kontakt nicht mehr stetig ineinander übergehen. Es bildet sich ein hetero-p/n-Übergang.

Die Abb. 2.12 zeigt ein Energieschema eines n- bzw. p-Halbleiters aus unterschiedlichen Materialien vor dem Kontakt. Die Halbleiter besitzen unterschiedliche Materialparameter, d. h. Bandlücke E_g , Elektronenaffinität A_c , Ionisierungsenergie I_c und Austrittsarbeit Φ führen zu verschiedenen energetischen Lagen der Bänder.

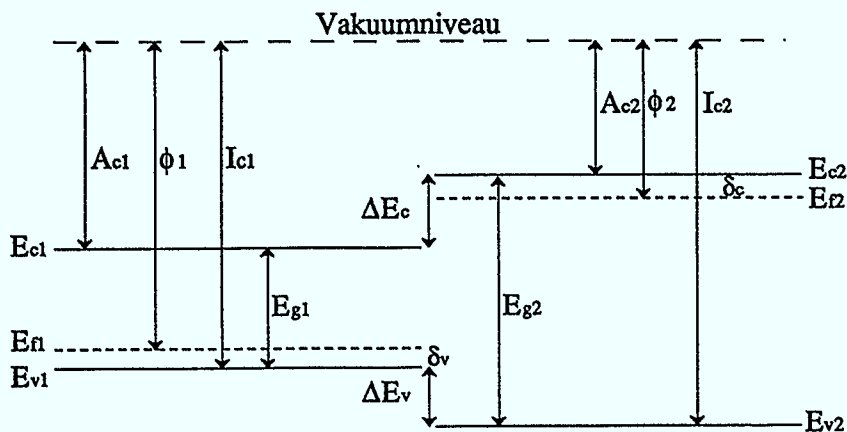


Abb. 2.12: Beispiel für ein Energieschema von zwei unterschiedlichen Halbleitern vor dem Kontakt. Links p-Halbleiter, rechts n-Halbleiter (aus [7])

In Kontakt der beiden Materialien (Abb. 2.13) gleichen sich die Fermi-niveaus, wie im Fall des homo-p/n-Übergangs aus. Durch die unterschiedliche Lage der Bandkanten entstehen an der Kontaktstelle Diskontinuitäten im Leitungsband ΔE_c und/oder im Valenzband ΔE_v , die den Ladungstransport entscheidend beeinflussen, da die zu überwindenden Barrieren für Elektronen und Löcher nun unterschiedlich sein können.

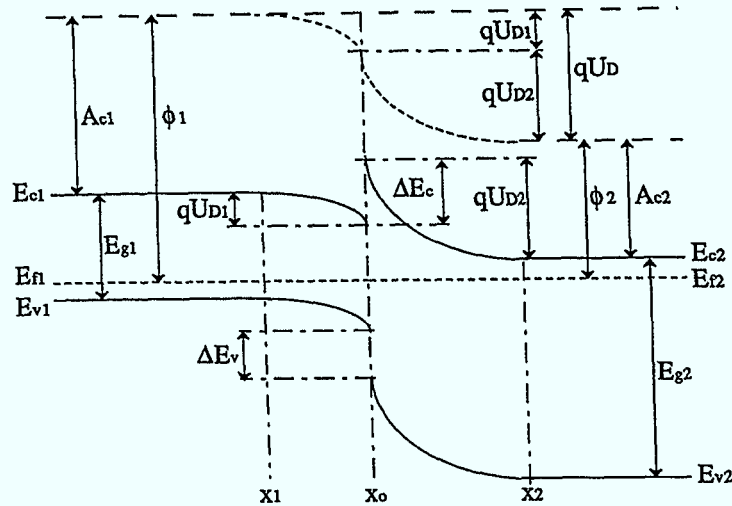


Abb. 2.13: Bänderschema eines p/n-Heterokontaktes (aus [7])

2.3.4 Das Ersatzschaltbild

Die Shockley-Gleichung (Gl. 2.12) gilt nur für eine ideale Diode, d. h. Serienwiderstände und partielle Kurzschlüsse werden vernachlässigt. In einer realen organischen p/n-Diode spielen diese Widerstände erfahrungsgemäß eine große Rolle. Aufgrund der schlechten elektrischen Leitfähigkeit der organischen Materialien darf der Einfluß der Serienwiderstände der einzelnen Schichten keineswegs vernachlässigt werden. Ferner kann das Aufdampfen des Metallrückkontaktes zu partiellen Kurzschlüssen in einer oder auch in beiden organischen Schichten führen.

Das im folgenden vorgestellte Ersatzschaltbild (Abb. 2.14) berücksichtigt daher sowohl die Schichtserienwiderstände als auch die partiellen Kurzschlüsse, die sich näherungsweise durch einen zur p/n-Diode parallelgeschalteten Widerstand berücksichtigen lassen. Der Photostrom wird im Ersatzschaltbild durch einen Stromgenerator repräsentiert, der den Strom I_{ph} generiert.

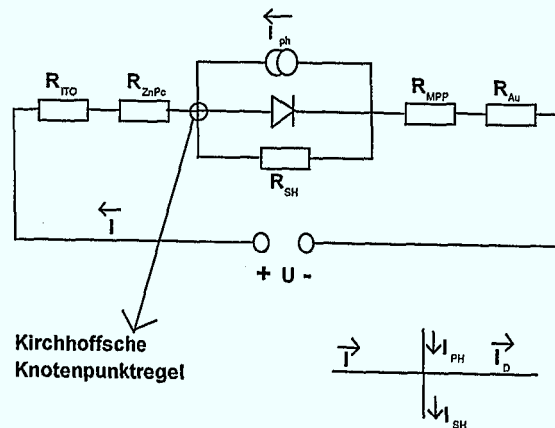


Abb. 2.14: Ersatzschaltbild einer organischen Solarzelle.

Die Serienwiderstände der einzelnen Schichten werden für die weiteren Betrachtungen zu einem Gesamtserienwiderstand R_S zusammengefaßt,

$$R_S = R_{ITO} + R_{ZnPC} + R_{MPP} + R_{Au} . \quad (2.15)$$

Erstellt man für den in Abb. 2.14 gekennzeichneten Punkt eine Strombilanz mit Hilfe der Kirchhoffschen Knotenpunktregel, so ergibt sich für den bei der Spannung U fließenden Gesamtstrom I ,

$$I = I_0 \left(\exp \left(\frac{q}{nkT} (U - IR_S) \right) - 1 \right) + \frac{U - IR_S}{R_{SH}} - I_{PH}. \quad (2.16)$$

Der Photostrom wird in Gl. (2.16) subtrahiert, da er entgegen dem Vorwärtsstrom der p/n-Diode fließt. Über dem Serienwiderstand R_S fällt die Spannung IR_S ab. Die über der Diode und dem Parallelwiderstand R_{SH} abfallende Spannung beträgt daher nur $U - IR_S$. Die Shockley-Gleichung ist um den Idealitätsfaktor n erweitert worden, da ein ideales Diodenverhalten, $n = 1$, an organischen Solarzellen nur selten beobachtet wird.

Umschreiben von Gl. (2.16) führt zu

$$I \left(1 + \frac{R_S}{R_{SH}} \right) - \frac{U}{R_{SH}} + I_{PH} = I_0 \left(\exp \left(\frac{q}{nkT} (U - IR_S) \right) - 1 \right). \quad (2.17)$$

Diese transzendente Gleichung läßt sich nur graphisch oder numerisch lösen, da sie sich nicht analytisch nach I oder U auflösen läßt.

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten simulierten Strom/Spannung-Kennlinien sind durch numerisches Lösen von Gl. (2.17) erhalten worden. Eine ausführliche Diskussion der Einflüsse der einzelnen Elemente des Ersatzschaltbildes ist in Kap. 5 zu finden.

2.3.5 Solarer Wirkungsgrad

Die Angabe polychromatischer Wirkungsgrade von Solarzellen ist nur dann sinnvoll, wenn eine wohldefinierte Lichtquelle verwendet wird. Zur Bestimmung der Wirkungsgrade unter solaren Beleuchtungsbedingungen ist daher nach Möglichkeit ein Referenzspektrum zu verwenden.

Für den Bereich der Photovoltaik ist das globale-AM 1,5-Spektrum (AM: atmospheric mass) nach SRC (Standard Reporting Conditions) das Referenzspektrum [31, 32]. In Tab. 2.2 sind die zu erfüllenden Kriterien dargestellt.

Criteria	Value
Light intensity	1000 W/m ²
Sun spectrum	AM 1.5 (IEC 904-3)
Sample temperature	25 °C

Tab. 2.2: Standard Reporting Conditions (SRC) nach [31, 32]

In Abb. 2.15 wird die Bedeutung der Abkürzung AM 1,5 erläutert. Fällt das Sonnenlicht senkrecht ein, so durchquert das Licht auf dem Weg zur Erdoberfläche genau einmal die Dicke der Atmosphärenschicht. Das so erhaltene Spektrum wird als AM 1,0 bezeichnet. Das Sonnenspektrum im Weltraum außerhalb der Erdatmosphäre wird dementsprechend mit AM 0 bezeichnet. Beträgt der Einfallswinkel des Sonnenlichtes 48,2° so durchquert das Licht im Vergleich zum senkrechten Einfall die 1,5fache Luftmasse. Das auf der Erdoberfläche erhaltene Sonnenspektrum wird daher kurz AM 1,5-Spektrum genannt. Das AM 0-Spektrum wird in Abb. 2.16 mit dem AM 1,5-Spektrum verglichen.

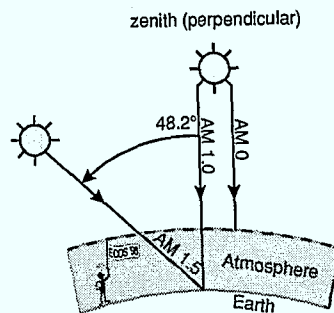


Abb. 2.15: Zur Veranschaulichung der unterschiedlichen AM-Spektren

Wird zum direkt eingestrahlichten Teil des Sonnenlichtes noch der diffuse, durch Streuung an den Luftmolekülen bewirkte Anteil des Sonnenlichtes addiert, so erhält man das „globale AM 1,5-Sonnenspektrum“.

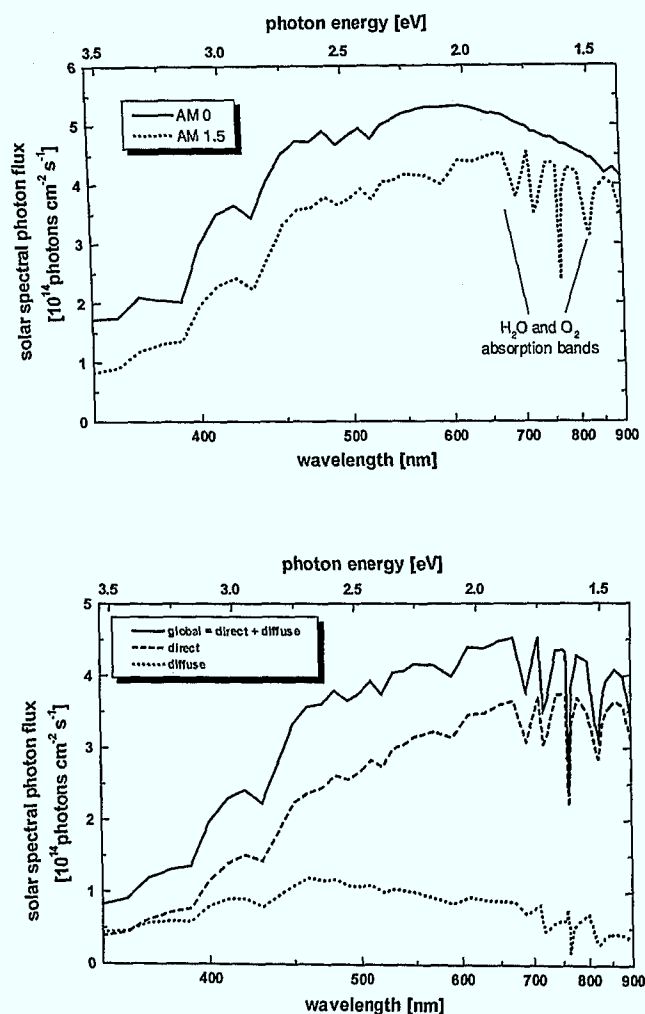


Abb. 2.16: oben: AM 0- vs. AM 1,5-Sonnenspektrum [33]
unten: Zusammensetzung des „AM 1,5-Spektrums“ aus direktem und diffussem Anteil [33]

Zur Bestimmung des solaren Wirkungsgrades einer Solarzelle, wird deren I/U-Kennlinie unter einem Sonnensimulator (siehe Kap. 3) aufgenommen. Aus der Kennlinie, deren prinzipieller Verlauf in Abb. 2.17 dargestellt ist, lässt sich der Wirkungsgrad bestimmen. Hierzu wird die

entnommene Leistung $P = UI$, d. h. die Fläche des gestreiften Rechtecks, maximiert. Der Füllfaktor FF ist definiert zu

$$FF = \frac{U_{MPP} I_{MPP}}{U_{oc} I_{sc}}, \quad (2.18)$$

wobei I_{sc} den Kurzschlußstrom ($U = 0$ V) und U_{oc} die Leerlaufspannung ($I = 0$ A) bezeichnen. Der Füllfaktor FF gibt das Verhältnis der beiden Rechtecke in Abb. 2.17 an.

Der Quotient aus der maximal entnehmbaren elektrischen Leistung am Arbeitspunkt P_{MPP} (MPP: **M**aximum **P**ower **P**oint) und der eingestrahlichten Lichtleistung P_{Licht} gestattet die Berechnung des energetischen Wirkungsgrades

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{Licht}} = \frac{U_{MPP} I_{MPP} FF}{P_{Licht}}. \quad (2.19)$$

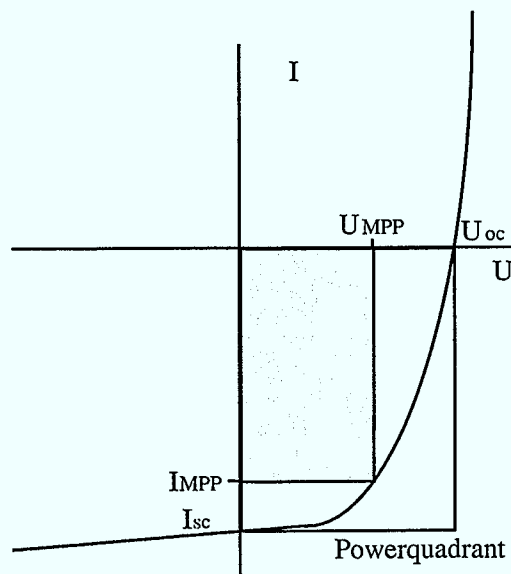


Abb. 2.17: I/U-Kennlinie einer Solarzelle unter Beleuchtung zur Erläuterung der Kenngrößen einer Solarzelle unter Beleuchtung.

2.4 Optik eines Dünnschichtsystems

Bereits lange vor Maxwells elektrodynamischer Theorie des Lichtes beschäftigten sich Wissenschaftler mit der Beschreibung und Deutung von Lichtphänomenen, die sich ursächlich mit dünnen Schichten oder Schichtsystemen in Verbindung bringen ließen. Als Beispiele seien die Farberscheinungen an dünnen Schichten sowie die Bildung Newtonscher Ringe genannt. Die vorherrschenden Theorien zur Beschreibung der Lichtausbreitung in Materie, Newtons Korpuskulartheorie und Huygens Wellentheorie, reichten, wenn auch nicht immer beide gleichzeitig, zur Deutung obiger Phänomene völlig aus [34]. Da die meisten untersuchten Strukturen viel größer waren als die Wellenlängen des verwendeten Lichtes, brachte auch die Maxwellsche Theorie nichts Neues, mit Ausnahme der teilweisen Verdrängung der Newtonschen Korpuskulartheorie zu Gunsten der Wellenpropagationstheorien.

Erst durch verbesserte Materialbearbeitungstechniken und verbesserten Methoden der Schichtherstellung wurde es möglich, homogene Schichten in der Größenordnung der Lichtwellenlänge herzustellen. Mit der Herstellung immer dünnerer und homogenerer Schichten ging die Entwicklung theoretischer Modelle zur Ermittlung der optischen Konstanten sowie der Bestimmung der Dicken der dünnen Schichten einher [35-44].

Simulationen zum optischen Verhalten von Dünnschichtsystemen dienen heute zum Design optischer Bauelemente, zum Beispiel zur Entwicklung optimaler Antireflexionsbeschichtungen von Scheiben, Brillengläsern und Linsen. In der Photovoltaik dienen sie zur Bestimmung eines für den Wirkungsgrad optimalen Designs amorpher Solarzellen [44-49].

Die Berechnung wichtiger optischer Daten, wie der Transmission oder Reflexion eines Vielschichtsystems, aus den Maxwell'schen Gleichungen ist nicht besonders schwierig, die Interpretation der erhaltenen Gleichungen aufgrund der Komplexität jedoch fast unmöglich. In den oben genannten Arbeiten wird versucht, mit Hilfe von Näherungsverfahren einfache analytische Ausdrücke für die interessierenden Größen zu erhalten.

Die im folgenden präsentierte Methode zur theoretischen Beschreibung der Lichtausbreitung in einem System bestehend aus beliebig vielen Schichten ist im Rahmen des Modells exakt, d.h. es werden keine Näherungsalgorithmen verwendet.

2.4.1 Die Maxwellgleichungen

Wie für alle Probleme, die sich mit der Wellenausbreitung und dem Zusammenspiel von Licht und Materie auseinandersetzen, bilden die Maxwellgleichungen auch bei der Entwicklung des Dünnschichtformalismus das elementare Grundgerüst. Da von den Maxwellgleichungen und den in ihnen auftretenden Größen noch häufiger die Rede sein wird, werden diese an dieser Stelle der Arbeit zitiert.

Maxwellgleichungen:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.20a)$$

$$\epsilon_0 \nabla \mathbf{E} = \rho - \nabla P \quad (2.20b)$$

$$\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{B} = \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \mathbf{j} + \nabla \times \mathbf{M} \quad (2.20c)$$

$$\nabla \mathbf{B} = 0 \quad (2.20d)$$

mit	$\mathbf{E}$	=	elektrisches Feld
	$\mathbf{B}$	=	magnetische Induktion
	$\mathbf{P}$	=	Polarisation
	$\mathbf{j}$	=	Stromdichte
	$\mathbf{M}$	=	Magnetisierung
	ϵ_0, μ_0	=	elektrische und magnetische Feldkonstanten.

Obige Gleichung gelten nur solange die Schichten homogen sind, d. h. die elektrische Polarisation $\mathbf{P}$ keinen Gradienten in der Schicht aufweist.

2.4.2 Stetigkeitsbedingungen und Fresnelsche Koeffizienten

Das Verhalten der Normal- und Tangentialkomponenten der elektromagnetischen Feldvektoren beim Übergang vom Medium I in Medium II läßt sich aus den Maxwell'schen Gleichungen (2.20a – Gl. 2.20d) ablesen [50].

Die Normalkomponente der magnetischen Induktion $\mathbf{B}$ ist an einer Grenzfläche zweier Medien wegen Gl. (2.20d) stetig. Ist die zeitliche Änderung des Magnetfeldes an der Grenzfläche nicht unendlich groß, so ist wegen Gl. (2.20a) die Tangentialkomponente des elektrischen Feldes stetig. Diese Stetigkeitsbedingungen muß ein elektromagnetisches Feld, das durch die Grenzschicht zweier Medium propagiert, zwingend erfüllen. Die Stetigkeit der Normalkomponente der dielektrischen Verschiebung $\mathbf{D}$ ist hingegen nur bei ungeladenen Grenzschichten gegeben, und die Stetigkeit der Tangentialkomponente des magnetischen Feldes $\mathbf{H}$ aus (2.20c) nur in Abwesenheit von Oberflächenladungsströmen.

Im folgenden sei die Abb. 2.18 betrachtet. Ein elektromagnetisches Feld ($\mathbf{E}_i, \mathbf{H}_i$), dessen elektrische Feldkomponente in der Einfallsebene liegt, propagiere durch das Medium 1 mit dem komplexen Brechungsindex n_i . Trifft dieses Feld unter dem Einfallswinkel θ_i auf eine Grenzschicht, an der sich der komplexe Brechungsindex $\tilde{n}_i$ sprunghaft auf den Wert $\tilde{n}_t$ ändert, so wird im allgemeinen ein Teil der elektromagnetischen Welle unter dem Winkel $\theta_i = \theta_r$ reflektiert, während der andere unter dem Winkel θ_t ins Medium 2 eintritt.

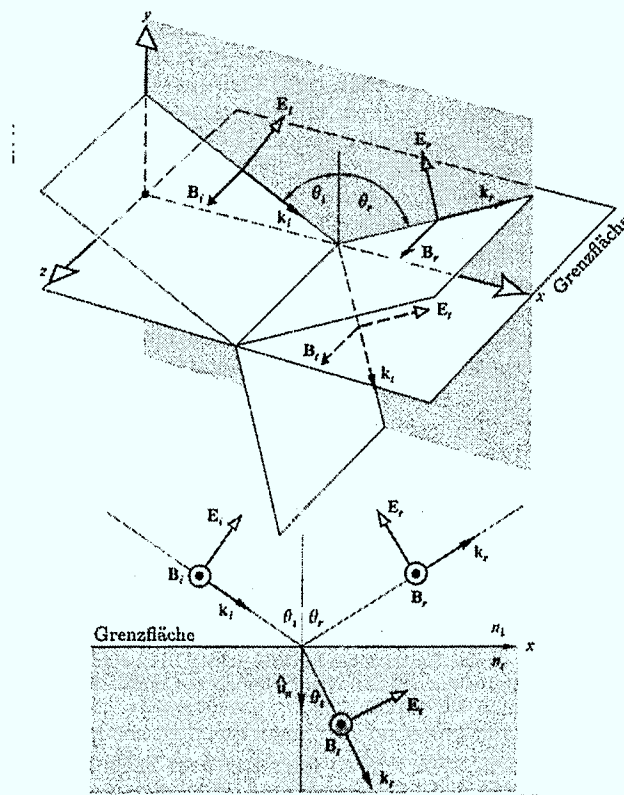


Abb. 2.18: Zur Veranschaulichung einer einfallenden Welle, deren E-Feld in der Einfallsebene liegt (aus [51])

Die Amplituden der reflektierten und transmittierten Welle werden durch die Fresnelschen Formeln beschrieben, die sich in der unten zitierten Form aus den Maxwellgleichungen, den oben erläuterten Stetigkeitsbedingungen sowie der Annahme ebener elektromagnetischer Wellen ableiten lassen. Die Ableitung der Fresnelschen Formeln wird in der Literatur zumeist nur für nichtabsorbierende Einbettmedien durchgeführt. Eine äquivalente Herleitung für die Wellenausbreitung in absorbierenden Einbettmedien zeigt, daß sich formal an der Gestalt der Gleichungen nichts ändert, lediglich der reale Brechungsindex (n) ist durch den komplexen ($n+ik$, k – Absorptionsindex) zu ersetzen [52].

1. Elektrische Feldkomponente senkrecht (Index s) zur Einfallsebene:

$$\text{Amplitudenreflexionskoeffizient: } r_s = \left(\frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)_s = \frac{\tilde{n}_i \cos \Theta_i - \tilde{n}_t \cos \Theta_t}{\tilde{n}_i \cos \Theta_i + \tilde{n}_t \cos \Theta_t} \quad (2.21)$$

$$\text{Amplitudentransmissionskoeffizient: } t_s = \left(\frac{E_{0t}}{E_{0i}} \right)_s = \frac{2\tilde{n}_i \cos \Theta_i}{\tilde{n}_i \cos \Theta_i + \tilde{n}_t \cos \Theta_t} \quad (2.22)$$

2. Elektrische Feldkomponente parallel (Index p) zur Einfallsebene:

$$\text{Amplitudenreflexionskoeffizient: } r_p = \left(\frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)_p = \frac{\tilde{n}_t \cos \Theta_i - \tilde{n}_i \cos \Theta_t}{\tilde{n}_i \cos \Theta_i + \tilde{n}_t \cos \Theta_t} \quad (2.23)$$

$$\text{Amplitudentransmissionskoeffizient: } t_p = \left(\frac{E_{0t}}{E_{0i}} \right)_p = \frac{2\tilde{n}_i \cos \Theta_i}{\tilde{n}_i \cos \Theta_i + \tilde{n}_t \cos \Theta_t} \quad (2.24)$$

Bei der Ableitung der Fresnelschen Formeln wurde angenommen, daß im Bereich hoher Frequenzen (Optik) möglicherweise vorhandene permanente und induzierte magnetische Dipole zu träge sind, als daß sie mit der gleichen Frequenz wie das von außen angelegte Magnetfeld schwingen können. Dadurch wird keine Magnetisierung durch das äußere elektromagnetische Feld hervorgerufen, d. h. $\mu = 1$.

2.4.3 Transmission und Reflexion von Mehrschichtsystemen

Zur Berechnung der Transmission und Reflexion von Mehrschichtsystemen wird der Transfer-Matrix-Formalismus [41] verwendet, der die Berechnung der Gesamtreflexion und der Gesamttransmission eines aus beliebig vielen dünnen Schichten bestehenden Systems erlaubt. Wenn im weiteren von dünnen Schichten die Rede ist, so wird davon ausgegangen, daß das Licht in den Schichten kohärent überlagert, d. h. räumliche Kohärenz muß sowohl für die Einzelschicht als auch für das Gesamtschichtsystem erfüllt sein.

Der Transfer-Matrix-Formalismus wird zunächst für ein Einschichtsystem vorgestellt und anschließend auf n Schichten erweitert.

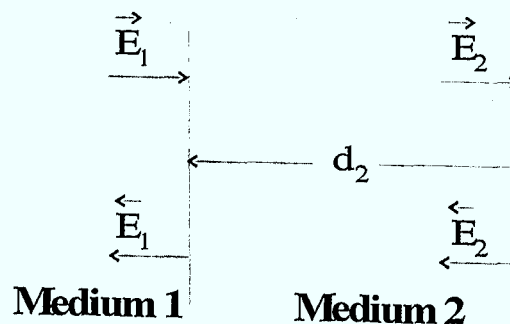


Abb. 2.19: Zur Veranschaulichung der Transfer – Matrix – Methode, siehe Text

Die folgende Herleitung wird ohne Beschränkung der Allgemeinheit für die Ausbreitung einer ebenen elektromagnetischen Welle in einer Raumrichtung durchgeführt. Da die elektrischen und magnetischen Komponenten der einfallenden elektromagnetischen Welle über die Maxwellgleichungen miteinander verknüpft sind, reicht es aus, nur die elektrischen Feldkomponenten zu betrachten.

Die Abb. 2.19 dient zur Veranschaulichung der nachfolgend verwendeten Begriffe und soll nicht implizieren, daß die elektromagnetische Welle unter einem Einfallswinkel von null Grad einfällt. Prinzipiell ist jeder beliebige Einfallswinkel möglich.

Die elektrischen Feldamplituden der Welle im Medium 1, bestehend aus einer Welle, die in positive z-Richtung propagiert, $\vec{E}_1$, sowie die entgegengesetzt laufende Welle $\vec{E}_1$, lassen sich über die Fresnelschen Gleichungen (Gl. 2.21 – Gl. 2.24) mit den Feldkomponenten $\vec{E}_2$, $\vec{E}_2$ im Medium 2 verknüpfen. Die Pfeile über den elektrischen Feldkomponenten dienen lediglich zur Unterscheidung der Ausbreitungsrichtung und sind keine Vektorpfeile.

Dieser Zusammenhang wird durch die Verwendung der Matrix-Schreibweise verdeutlicht,

$$\begin{pmatrix} \vec{E}_1 \\ \vec{E}_1 \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{12}} \begin{pmatrix} e^{-i\delta_2} & r_{12}e^{i\delta_2} \\ r_{12}e^{-i\delta_2} & e^{i\delta_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E}_2 \\ \vec{E}_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{12}} M_{12} \begin{pmatrix} \vec{E}_2 \\ \vec{E}_2 \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

mit

$$\delta_2 = \frac{2\pi}{\lambda \cos \Theta_i} \tilde{n}_2 d_2.$$

Natürlich gilt dieser Zusammenhang auch für zwei beliebige Schichten, Schicht m und Schicht $m+1$, in einem System bestehend aus n Schichten,

$$\begin{pmatrix} \vec{E}_m \\ \vec{E}_m \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{m,m+1}} \begin{pmatrix} e^{-i\delta_{m+1}} & r_{m,m+1}e^{i\delta_{m+1}} \\ r_{m,m+1}e^{-i\delta_{m+1}} & e^{i\delta_{m+1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E}_{m+1} \\ \vec{E}_{m+1} \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{m,m+1}} M_{m,m+1} \begin{pmatrix} \vec{E}_{m+1} \\ \vec{E}_{m+1} \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

mit

$$\delta_{m+1} = \frac{2\pi}{\lambda \cos \Theta_i} \tilde{n}_{m+1} d_{m+1}.$$

Durch iterative Anwendung von Gl. (2.26) läßt sich dieser Formalismus auf die Berechnung der Feldkomponenten in n Schichten erweitern,

$$\begin{pmatrix} \vec{E}_1 \\ \vec{E}_1 \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{12} t_{23} \dots t_{n-1,n}} M_{12} * M_{23} * \dots * M_{n-1,n} \begin{pmatrix} \vec{E}_n \\ \vec{E}_n \end{pmatrix} = \frac{1}{t} M \begin{pmatrix} \vec{E}_n \\ \vec{E}_n \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

mit

$$t = t_{12} * t_{23} * \dots * t_{n-1,n} \quad (2.28)$$

und

$$M = M_{12} * M_{23} * \dots * M_{n-1,n}. \quad (2.29)$$

2. Theorie

Mit Hilfe von Gl. (2.27) lassen sich nun Transmission und Reflexion des Gesamtschichtsystems berechnen.

Die Numerierung 1,...,n, bezieht sich nur auf die dünnen Schichten, in denen das Licht kohärent überlagert, und nicht auf das Substrat.. Das System lässt sich leicht auf ein System erweitern, in dem sich das eigentliche Dünnschichtsystem auf einem inkohärenten Substrat befindet. Das Substrat erhalte den Index 0. Die elektrischen Komponenten des Lichtfeldes im Substrat an der Grenzschicht werden demnach mit $\vec{E}_0$, $\vec{E}_0$ bezeichnet. Die Schicht hinter der n-ten Schicht sei Luft, deren elektrischen Feldkomponenten mit $\vec{E}_{Luft}$, $\vec{E}_{Luft}$ bezeichnet werden.

Nach Gl. (2.27) gilt nun

$$\begin{pmatrix} \vec{E}_0 \\ \vec{E}_0 \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{01}t_{12}t_{23}...t_{n-1,n}t_{n,Luft}} M_{01} * M_{12} * M_{23} * ... * M_{n-1,n} * M_{n,Luft} \begin{pmatrix} \vec{E}_{Luft} \\ \vec{E}_{Luft} \end{pmatrix} = \frac{1}{t} M \begin{pmatrix} \vec{E}_{Luft} \\ \vec{E}_{Luft} \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

und

$$t = t_{01} * t_{12} * t_{23} * ... * t_{n-1,n} * t_{n,Luft} \quad (2.31)$$

$$M = M_{01} * M_{12} * M_{23} * ... * M_{n-1,n} * M_{n,Luft} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}. \quad (2.32)$$

Es werden nun zwei Fälle unterschieden. Zum einen der Lichteinfall durchs Substrat und zum anderen Lichteinfall durchs Dünnschichtsystem.

1. Lichteinfall durchs Substrat:

In diesem Fall existiert keine elektrische Feldkomponente im Medium Luft mit einer Ausbreitungsrichtung auf das Schichtsystem zu, d. h. $\vec{E}_{Luft} = 0$. Es gilt nach Gl. (2.30)

$$\begin{pmatrix} \vec{E}_0 \\ \vec{E}_0 \end{pmatrix} = \frac{1}{t} M \begin{pmatrix} \vec{E}_{Luft} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.33)$$

$$\Rightarrow \text{Transmissionskoeffizient: } \frac{\vec{E}_{Luft}}{\vec{E}_0} = t_{Schicht} = \frac{t}{a} \quad (2.34)$$

$$\text{Reflexionskoeffizient: } \frac{\vec{E}_0}{\vec{E}_0} = r_{Schicht} = \frac{c}{a}. \quad (2.35)$$

Die Intensität $\vec{E}_0$ an der Grenzschicht Substrat/Schicht der Feldamplitude der elektrischen Feldkomponenten der einfallenden elektromagnetischen Welle $\vec{E}_{EIN}$ lässt sich unter Berücksichtigung der im Inneren des Substrates auftretenden Reflexionen mit Hilfe der Fresnelkoeffizienten schreiben zu

$$\vec{E}_0 = \vec{E}_{\text{EIN}} t_{\text{Luft / Substrat}} (1 + r_{\text{Substrat / Luft}} r_{01} + (r_{\text{Substrat / Luft}} r_{01})^2 + \dots) = \vec{E}_{\text{EIN}} \frac{t_{\text{Luft / Substrat}}}{1 + r_{\text{Substrat / Luft}} r_{01}}.$$

2. Lichteinfall durch die Schichten:

Analog zu den obigen Überlegungen existiert keine elektrische Feldkomponente im Substrat in Richtung auf die Schichten zu, d.h. $\vec{E}_0 = 0$. Analog zum ersten Fall erhält man

$$\begin{pmatrix} 0 \\ \vec{E}_0 \end{pmatrix} = \frac{1}{t} M \begin{pmatrix} \vec{E}_{\text{Luft}} \\ \vec{E}_{\text{Luft}} \end{pmatrix}. \quad (2.36)$$

Daraus ergeben sich

$$\Rightarrow \text{Transmissionskoeffizient: } \frac{\vec{E}_0}{\vec{E}_{\text{Luft}}} = t_{\text{Schicht}} = \frac{1}{t} \left(d - \frac{c \cdot b}{a} \right) \quad (2.37)$$

und

$$\text{Reflexionskoeffizient: } \frac{\vec{E}_{\text{Luft}}}{\vec{E}_{\text{Luft}}} = r_{\text{Schicht}} = -\frac{b}{a}. \quad (2.38)$$

Die Bedingung $\vec{E}_0 = 0$ ist genau genommen nicht exakt, da an der bislang nicht berücksichtigten Grenzschicht Luft/Substrat sehr wohl ein Teil des Lichtes reflektiert wird. Dieser Anteil wird nun als ein neuer Lichtstrahl, vom Substrat her kommend, behandelt und daher mit den Gleichungen (2.33 – 2.35) beschrieben.

Für den Fall, daß sich auf beiden Seiten des Substrates eine oder mehrere dünne Schichten befinden, kann der vorgestellte Formalismus abgeändert werden, um das Gesamtsystem als Einheit behandeln zu können [53].

2.4.4 Feldverlauf im Inneren eines Dünnschichtsystems

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie sich die Feldamplituden im Inneren eines Dünnschichtsystems ändern. Zunächst müssen die elektrischen Feldkomponenten ($\vec{E}_k$, $\vec{E}_k$) an einer beliebigen Grenzschicht (Medium k , Medium $k+1$) mit Hilfe des Transfer-Matrix-Formalismus bestimmt werden. Hierfür wendet man den Formalismus rückwärts auf Gleichung (2.30) an. Dies führt zu

$$\begin{pmatrix} \vec{E}_k \\ \vec{E}_k \end{pmatrix} = \frac{t_{01} * \dots * t_{k-1,k}}{t} M_{k-1,k}^{-1} * \dots * M_{01}^{-1} * M \begin{pmatrix} \vec{E}_n \\ \vec{E}_n \end{pmatrix}. \quad (2.39)$$

Per Definition liefert dieser Formalismus die Amplituden der elektrischen Felder unmittelbar an der Grenzschicht zweier Medien, $E_k = E_k(d_k)$, wobei d_k die Schichtdicke der k -ten Schicht bezeichnet. Die Feldamplituden werden im weiteren benötigt, um die Intensität der

elektromagnetischen Welle, d. h. die zeitlich gemittelte Energiestromdichte im Inneren der k -ten Schicht, zu berechnen.

Da die elektrischen Feldkomponenten an der Grenzschicht nach Gl. (2.39) bekannt sind, lassen sie sich über die Definition der elektrischen Komponente einer ebenen Welle die z -Komponenten schreiben zu

$$\vec{E}_k(z) = \vec{E}_k(d_k) \exp\left(i \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_k z\right) \quad (2.40)$$

und

$$\vec{E}_k(z) = \vec{E}_k(d_k) \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_k z\right). \quad (2.41)$$

Zur Berechnung der Intensität wird die Definition des Poyntingvektors verwendet. Der Poyntingvektor ist für den hier diskutierten Fall wie folgt definiert,

$$\mathbf{S}_k = \left(\frac{\mathbf{E}_k + \mathbf{E}_k^*}{2} \right) \times \left(\frac{\mathbf{H}_k + \mathbf{H}_k^*}{2} \right), \quad (2.42)$$

mit

$$\mathbf{E}_k = \vec{E}_k + \vec{E}_k^* ; \mathbf{H}_k = \vec{H}_k + \vec{H}_k^*.$$

wobei die elektrischen Feldvektoren jeweils nur die x -Komponenten und daher die magnetischen Feldvektoren nur y -Komponenten besitzen.

Einsetzen der Gleichungen (2.40) und (2.41) in Gl. (2.42) führt dann unter Verwendung der Maxwellschen Gleichung (2.20c) sowie der Annahme der Lichtausbreitung entlang der z -Achse und anschließender Mittelung über die Zeit zu

$$S_k(z) = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left\{ \left(\vec{E}_k(z) + \vec{E}_k^*(z) \right)^* \frac{\tilde{n}_k}{\mu_0 c} \left(\vec{E}_k(z) - \vec{E}_k^*(z) \right) \right\}. \quad (2.43)$$

Nach den Gleichungen (2.39 – 2.41) sind die Feldkomponenten $\vec{E}_k(z)$ und $\vec{E}_k^*(z)$ selbst komplexe Größen,

Es gilt

$$\vec{E}_k(z) = \vec{E}_k'(z) + i \vec{E}_k''(z) \quad (2.44)$$

und

$$\vec{E}_k^*(z) = \vec{E}_k'(z) - i \vec{E}_k''(z) \quad (2.45)$$

Setzt man Gl. (2.44) bzw. Gl. (2.45) in Gl. (2.43) ein, so ergibt sich,

$$\begin{aligned} S_z(z) = & \frac{n}{2c\mu_0} \left[\left(\vec{E}_k' + \vec{E}_k'' \right) \exp\left(-\frac{4\pi k}{\lambda} z\right) - \left(\vec{E}_k' - \vec{E}_k'' \right) \exp\left(\frac{4\pi k}{\lambda} z\right) \right] \\ & + \frac{k}{c\mu_0} \left[\left(\vec{E}_k' \vec{E}_k'' - \vec{E}_k'' \vec{E}_k' \right) \cos\left(\frac{4\pi n}{\lambda} z\right) - \left(\vec{E}_k' \vec{E}_k'' + \vec{E}_k'' \vec{E}_k' \right) \sin\left(\frac{4\pi n}{\lambda} z\right) \right]. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Die Gl. 2.46 beschreibt den Intensitätsverlauf einer elektromagnetischen Welle in der k -ten Schicht eines aus n Schichten bestehenden Dünnschichtsystems.

Unter Vernachlässigung sämtlicher Reflexionen im Inneren des Schichtsystems und unter Vernachlässigung des Einflusses der Interferenzen auf die Wellenausbreitung gilt für den Intensitätsverlauf im Inneren einer Schicht das Lambert-Beersche-Gesetz

$$S_z(z) = I(z) = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (2.47)$$

wobei $I(z)$ die Lichtintensität an der Stelle z im Inneren einer Schicht und I_0 die Lichtintensität an der Farbstoffgrenzschicht ist. Für den Absorptionskoeffizient α gilt

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k. \quad (2.48)$$

Im Bereich der Absorptionsmaxima der in dieser Arbeit verwendeten Farbstoffe, in denen die Interferenzen aufgrund verminderter Rückreflexion des Lichtes eine untergeordnete Rolle spielen, ist die Beschreibung der Lichtausbreitung in einer Schicht mit Hilfe von Gl. (2.47) eine gerechtfertigte Näherung.

Die absorbierte Intensität $A(z)$ im Intervall $[z, z+dz]$ in der k -ten Schicht kann durch Differentiation von Gl. (2.46) und Multiplikation mit dz erhalten werden.

Für die Absorption gilt

$$\begin{aligned} A(z)dz &= -\frac{\partial S_k(z)}{\partial z} dz \\ &= \frac{2\pi kn}{c\mu_0\lambda} \left[(\vec{E}_k' + \vec{E}_k'') \exp\left(-\frac{4\pi k}{\lambda} z\right) + (\vec{E}_k' - \vec{E}_k'') \exp\left(\frac{4\pi k}{\lambda} z\right) \right] dz \\ &\quad + \frac{4k\pi n}{c\mu_0\lambda} \left[(\vec{E}_k' \vec{E}_k'' - \vec{E}_k'' \vec{E}_k') \sin\left(\frac{4\pi n}{\lambda} z\right) + (\vec{E}_k' \vec{E}_k'' + \vec{E}_k'' \vec{E}_k') \cos\left(\frac{4\pi n}{\lambda} z\right) \right] dz. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Die Gleichungen (2.46) und (2.49) werden im weiteren Verlauf der Arbeit benutzt, um den Intensitätsverlauf sowie die Absorption an bestimmten Stellen im Schichtsystem vorherzusagen, da dies für die Deutung und Simulation von Photostromspektren zwingend notwendig ist.

2.4.5 Die Dielektrizitätsfunktion

Alle optischen Materialeigenschaften der Schichten stecken mit Ausnahme der Schichtdicke ausschließlich in der dielektrischen Funktion $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$. Es wird im weiteren angenommen, daß die Schichten homogen sind, d. h. $d\epsilon/dz=0$. Alle realen Abweichungen von dieser Homogenität wirken sich auf die dielektrische Funktion aus, die daher als effektive dielektrische Funktion bezeichnet wird.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird angenommen, daß es keine Vorzugsrichtung für die Orientierung der Kristallite in den Farbstoffschichten gibt, beziehungsweise daß die Farbstoffschichten im wesentlichen amorph sind. Daher ist es ausreichend, sich auf die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätsfunktion zu beschränken.

Der Zusammenhang zwischen den optischen Konstanten (n, k) und der Dielektrizitätsfunktion ist

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2 &= 2nk.\end{aligned}\tag{2.50}$$

Die oben hergeleiteten Formeln der Optik eines Dünnschichtsystems lassen sich bei gemessener Transmission und/oder Reflexion zur Bestimmung der Schichtdicke und der dielektrischen Funktion heranziehen. Hierzu werden die dielektrische Funktion und die Schichtdicke solange variiert, bis die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation zufriedenstellend ist. Zur Variation der Dielektrizitätsfunktion stehen im wesentlichen zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Zum einen werden die dielektrischen Funktionen direkt variiert, sogenannte Direktauswertung [7, 54]. Zum anderen werden die Funktionen mittels eines Oszillatormodells berechnet und dann durch einen Fit der Modellparameter variiert, sogenannte indirekte Auswertung.

Da sich die Methode der Direktauswertung für Farbstoffvielschichtsysteme als nicht anwendbar erwiesen hat [55, 56], werden in dieser Arbeit die dielektrischen Funktionen der Farbstoffschichten ausschließlich durch indirekte Auswertung bestimmt.

Für die modellmäßige Beschreibung der Dielektrizitätsfunktionen der Farbstoffschichten wird ein Oszillatormodell verwendet [57, 58].

Das Oszillatormodell geht von der Annahme aus, daß jeder durch Photonenabsorption bewirkte elektronische oder phononische Anregungsprozeß, der als Oszillatospektrum anzunähern ist, einen Beitrag zur Gesamtpolarisation des Systems liefert. Die Gesamtpolarisation des Systems, z. B. einer dünnen Farbstoffschicht, erhält man durch Summation über alle Beiträge zur Polarisierbarkeit. Im einfachsten Fall läßt sich jeder Anregungsmechanismus durch einen harmonischen Oszillator approximieren. In erster Näherung stellt sich die dielektrische Funktion wie folgt dar,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}.\tag{2.51}$$

Die Resonanzfrequenz des j ten Oszillators ist ω_j und die Dämpfung des Oszillators beträgt γ_j . Der Wert des dielektrischen Hintergrundes ε_∞ wird für $\omega \rightarrow 0$ erhalten.

Mit diesem einfachen Modell lassen sich die dielektrischen Funktionen von Farbstoffschichten modellmäßig simulieren.

Dieses Modell läßt sich nun noch weiter verfeinern. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten sind, was durch Rasterkraftmikroskopuntersuchungen bestätigt wurde, inhomogen. Ihre mikroskopische Struktur ist durch polykristalline und amorphe Bereiche gekennzeichnet. Diese Inhomogenität im Schichtaufbau hat zur Folge, daß die Umgebung eines Farbstoffmoleküles, d. h. die Anordnung der nächsten Nachbarn je nach Position variieren kann. Mit der Variation der Anordnung ist natürlich eine Änderung des elektrostatischen Feldes am Ort des Moleküls verbunden, was sich in einer Änderung der Resonanzfrequenz bemerkbar macht. Berücksichtigt man diesen Effekt durch eine Gewichtung der Resonanzfrequenz mit einer Gaußverteilung und anschließender Integration über alle möglichen Resonanzfrequenzen eines Oszillators, so gelangt man vom harmonischen Oszillator zum sogenannten Brendel-Oszillator [59].

Die Dielektrizitätsfunktion (2.51) nimmt nun folgende Gestalt an

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(x_j - \omega_0)^2}{2\sigma^2}\right) \frac{\omega_{pj}^2}{x_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} dx_j,\tag{2.52}$$

wobei σ die Breite der Gaußverteilung und ω_0 die Resonanzfrequenz des ungestörten harmonischen Oszillators charakterisiert.

2.5 Simulation von Kurzschlußphotostromspektren

Aus der genauen Analyse der experimentellen Kurzschlußphotostromspektren werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit Informationen über Art und Dicke eines photovoltaisch aktiven Bereichs am Kontakt der beiden organischen Materialien gewonnen. Hierzu werden die experimentellen Photostromspektren mit simulierten Spektren verglichen. Für die Simulationen werden zwei Modelle verwendet, die in diesem Abschnitt vorgestellt werden. Der Abschnitt 2.5.1 beschäftigt sich mit dem Kastenmodell und der Abschnitt 2.5.2 mit einem Diffusionsmodell zur Simulation der Kurzschlußphotoströme einer organischen Solarzelle. Ein Überblick und Vergleich unterschiedlicher Modelle zur Simulation von Photostromspektren, die an Polymersolarzellen erhalten worden sind, ist in [60] zu finden.

2.5.1 Das Kastenmodell

Die Grundidee dieses Kastenmodells stammt von Tang und Albrecht und ist zur Erklärung der spektralen Struktur des Photostroms einer Metall/Chlorophyll-a/Metall-Probe verwendet worden [61]. In dem Modell liefern nur die Photonen einen Beitrag zum generierten Photostrom, die in unmittelbarer Nähe jeweils eines Metall/Chlorophyll-Kontaktes absorbiert werden. Alle anderen im Volumen absorbierten Photonen tragen nicht zum Photostrom bei. Dieses Modell ist von Günster und Meissner zur Simulation der Photoströme eines rein organischen p/n-Kontaktes auf der Basis von MPP und ZnPc verallgemeinert worden [7, 62], in dem ferner auch die Interferenzen durch Anwendung des oben geschilderten Transfer-Matrix-Formalismus berücksichtigt worden sind. Die Abb. 2.20 zeigt die zwei in Kontakt befindlichen Farbstoffschichten mit den Schichtdicken d_{MPP} und d_{ZnPc} .

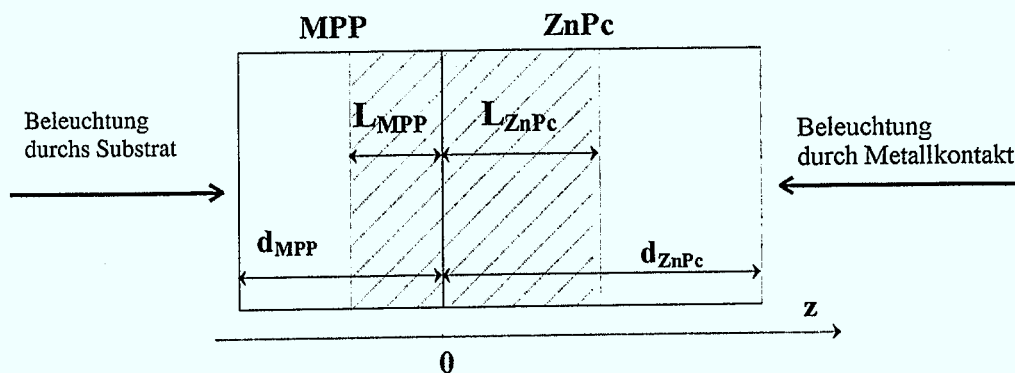


Abb. 2.20: Schematische Darstellung des Boxmodells. Alle einfallenden Photonen, die im gestreiften Gebiet (L_{MPP} und L_{ZnPc}) absorbiert werden, generieren Elektron-Lochpaare, die zum Photostrom beitragen. Alle außerhalb absorbierten Photonen liefern keinen Beitrag.

Alle Photonen, die in den aktiven Bereichen der Dicken L_{MPP} und L_{ZnPc} absorbiert werden, generieren Elektron-Lochpaare, im einfachsten Fall mit der Wahrscheinlichkeit eins, die durch das elektrische Feld einer Raumladungszone getrennt werden und somit einen Beitrag zum Photostrom leisten. Alle außerhalb der aktiven Bereiche absorbierten Photonen tragen nicht zum Photostrom bei.

Mit Hilfe von Gl. (2.49) läßt sich die Anzahl der absorbierten Photonen an jeder Stelle innerhalb einer Schicht berechnen. Mittels Integration über die Dicken der aktiven Bereiche

erhält man somit die Gesamtzahl der in der Raumladungszone absorbierten Photonen. Unter der Annahme einer Quantenausbeute von eins läßt sich diese Anzahl durch Multiplikation mit der Elementarladung in den Photostrom umrechnen. Zum Spektrum gelangt man, wenn diese Rechnung für alle interessierenden Wellenlängen wiederholt werden. Diese Prozedur wird in Kapitel 4 eingehender behandelt.

Mit diesem relativ einfachen Modell konnten eine Reihe von experimentellen Photostromspektren, basierend auf MPP und ZnPc, quantitativ übereinstimmend simuliert werden [7, 62].

2.5.2 Das Diffusionsmodell

Wie im Falle des Kastenmodells ist auch das hier verwendete Diffusionsmodell zunächst für die Simulation der Photoströme von Schottky-Kontakten verwendet worden. Das ursprüngliche Modell stammt von Gosh und Feng und wurde zur Deutung der Photoströme eines photovoltaisch aktiven Metall/Merocyanin-Systems entwickelt [63]. Ein absorbiertes Photon erzeugt in diesem Modell im Molekül ein über die Coulombwechselwirkung gebundenes Elektron-Lochpaar, ein sogenanntes Exziton. Innerhalb seiner Lebensdauer kann dieses Exziton auf benachbarte Moleküle übergehen, das Exziton diffundiert in der Farbstoffschicht zum Schottky-Kontakt, wo es dissoziiert wird. Durch Lösen einer entsprechenden Diffusionsgleichung sowie der Verwendung spezieller Randbedingungen (siehe unten) läßt sich die Anzahl der am Schottky-Kontakt dissoziierten Exzitonen berechnen. Aus dieser Anzahl ergibt sich dann durch Multiplikation mit der Elementarladung der am Kontakt theoretisch generierte Photostrom.

Dieses Modell wird nun auf rein organische p/n-Kontakte, basierend auf MPP und ZnPc, erweitert. Für jede einzelne Farbstoffschicht des Doppelschichtsystems wird zunächst die Diffusionsgleichung für die Exzitonenkonzentration n_{ZnPc} und n_{MPP} aufgestellt. Unter konstanter, monochromatischer Beleuchtung erhält man im Gleichgewicht für die MPP-Schicht

$$0 = D_{\text{MPP}} \frac{d^2 n_{\text{MPP}}(z)}{dz^2} - \frac{n_{\text{MPP}}(z)}{\tau_{\text{MPP}}} + \Phi_{\text{MPP}} \text{Abs}_{\text{MPP}}(z) \quad z \in [0, d_{\text{MPP}}] \quad (2.53)$$

und für die ZnPc-Schicht

$$0 = D_{\text{ZnPc}} \frac{d^2 n_{\text{ZnPc}}(z)}{dx^2} - \frac{n_{\text{ZnPc}}(z)}{\tau_{\text{ZnPc}}} + \Phi_{\text{ZnPc}} \text{Abs}_{\text{ZnPc}}(z) \quad z \in]d_{\text{MPP}}, d_{\text{ZnPc}} + d_{\text{MPP}}], \quad (2.54)$$

wobei D_{MPP} und D_{ZnPc} die Exzitondiffusionskonstanten, τ_{MP} und τ_{ZK} die mittleren Exzitonlebensdauern, ϕ_{MPP} und ϕ_{ZnPc} jetzt die Exzitongenerationswahrscheinlichkeiten für die jeweiligen Farbstoffe und $\text{Abs}(z)$ die Anzahl der generierten Exzitonen sind. Die Exzitongenerationsrate wurde hierbei zu eins angenommen, d. h. jedes absorbierte Photon generiert genau ein Exziton.

Die ersten beiden Terme auf der rechten Seite der Diffusionsgleichungen beschreiben die Diffusion der Exzitonen in den einzelnen Schichten, die zweiten Terme die Rekombination und die letzten Terme die Generation von Exzitonen. Für die Anzahl der generierten Exzitonen gilt mit Hilfe von Gl. (2.49)

$$Abs(z) = N_0 A(z) / S_0 = N_0 \left(-\frac{dS(x)}{dx} \right) / S_0. \quad (2.55)$$

N_0 ist die Dichte der einfallenden Photonen und S_0 der Poyntingvektor der einfallenden elektromagnetischen Welle. In dieser Arbeit werden im Gegensatz zu den in [60] zitierten Arbeiten die Diffusionsgleichungen unter Berücksichtigung der auftretenden Reflexionen und Interferenzen im Vielschichtsystem gelöst, da diese, wie sich im weiteren Verlauf der Arbeit zeigen wird, einen großen Einfluß auf die spektrale Struktur der Photostromspektren haben.

Die Diffusionsgleichungen werden nun numerisch gelöst, mit den Randbedingungen $n(0) = n(d_{MPP}) = n(d_{MPP} + d_{ZnPc}) = 0$, d. h. vollständiger Dissoziation der Exzitonen an den Elektrodenkontakten sowie am p/n-Kontakt.

Unter der Annahme, daß die dissoziierten Exzitonen am organischen p/n-Kontakt vollständig getrennt werden, während die an den Elektrodenkontakten dissoziierten Exzitonen vollständig rekombinieren, ist der Photostrom proportional dem Fluß von Exzitonen auf den p/n-Kontakt zu. Dieser Photostrom läßt sich somit berechnen zu

$$I_{SC} = -qD_{MPP} \left. \frac{dn_{MPP}(x)}{dx} \right|_{x=d_{MPP}} + q \left(-D_{ZnPc} \left. \frac{dn_{ZnPc}(x)}{dx} \right|_{x=d_{ZnPc}} \right). \quad (2.56)$$

Mit Hilfe der Gl. (2.56) sind die im Diffusionsmodell simulierten Photostromspektren erhalten worden.

2.6 Elektroabsorption

Die Technik der Elektroabsorption wird gewöhnlich zur Untersuchung der elektronischen Struktur organischer Materialien [64-66] verwendet. Kürzlich ist diese Methode auch zur Bestimmung der Feldverteilung in Einschicht-[67] und Mehrschichtsystemen [68, 69] verwendet worden.

In Anwesenheit eines elektrischen Feldes ändert sich der Absorptionskoeffizient α , bzw. die optische Transmission (T) aufgrund des Stark-Effektes proportional zum Quadrat des angelegten elektrischen Feldes (E^2) und proportional zum Imaginärteil der elektrischen Suszeptibilität dritter Ordnung ($\text{Im } \chi^{(3)}$) [70],

$$\Delta\alpha(h\nu) \propto \frac{-\Delta T}{T}(h\nu) \propto \text{Im } \chi^{(3)}(h\nu) E^2. \quad (2.57)$$

Setzt sich das elektrische Feld (E) aus Gleichspannungs- (E_{dc}) und Wechselspannungsanteil (E_{ac}) zusammen,

$$E = E_{dc} + E_{ac} \cos(\Omega t), \text{ z.B. } \Omega \cong 5 \text{ kHz}, \quad (2.58)$$

so läßt sich Gl. (2.57) schreiben zu

$$\Delta\alpha(h\nu) \propto \text{Im } \chi^{(3)}(h\nu) \left\{ E_{ac}^2 [1 + \cos(2\Omega t)] / 2 + 2E_{ac} E_{dc} \cos(\Omega t) + E_{dc}^2 \right\}. \quad (2.59)$$

Es ist also in Gegenwart eines Gleichspannungsfeldes das Elektroabsorptionssignal (EA-Signal) sowohl mit der Fundamentalfrequenz (Ω) (1f-Signal) als auch mit der zweiten

Harmonischen (2Ω) (2f-Signal) moduliert. Ohne Gleichspannung ist das Signal nur mit der zweiten Harmonischen moduliert. Mit Hilfe der Messung des EA-Signals bei beiden Frequenzen können Informationen über die Feldverteilung im Inneren der Proben erhalten werden.

2.7 Organische p/n-Solarzellen - Literaturstudie

Bis 1993 sind die Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Solarzellen in einer Reihe von Übersichtsartikeln und Literaturstudien dargestellt.

Die wesentlichen Arbeiten bis 1982 sind in dem Übersichtsartikel von Chamberlain [71] dargestellt, während der Übersichtsartikel von Wöhrle und Meissner [5] einen kurzen Überblick über das Gebiet der organischen Solarzellen bis 1991 gibt.

Einen wesentlich umfassenderen Einblick in dieses Gebiet gewähren die Literaturstudien von Bonnet und Volkheimer [6] und von Günster [7], 1993.

Ein Großteil der in den Übersichtsartikeln behandelten Arbeiten beschäftigt sich mit der Untersuchung der gleichrichtenden und photovoltaischen Eigenschaften von Proben der Struktur, Metall/organisches Material/Metall, während Beiträge zu den rein organischen p/n-Kontakten nicht so häufig sind.

In diesem Abschnitt soll ein kurzer Überblick über die Entwicklung organischer p/n-Solarzellen in den Jahren nach 1990 gegeben werden. Im weiteren werden daher einige, hauptsächlich jüngere Arbeiten vorgestellt, in denen rein organische p/n-Kontakte auf ihre photovoltaischen Eigenschaften hin untersucht worden sind.

C. W. Tang [8] berichtete bereits 1986 über einen Wirkungsgrad von 0.95 % unter AM 2,0-Beleuchtung in einer organischen p/n-Solarzelle basierend auf Kupferphthalocyanin (CuPc) und 3, 4, 9, 10-Perylen-tetracarbonsäurebisbenzimidazole (PTCBI) mit der Zellstruktur ITO/CuPc/PTCBI/Ag. In einem Zellsystem, in dem die Farbstoffreihenfolge vertauscht und Gold anstelle des Silbers als Rückkontakt verwendet wird, berichten Tsutsui et. al. [72] über einen Wirkungsgrad von über 1% unter Beleuchtung mit dem Licht einer Xenonbogenlampe bei einer Intensität von 15 mW/cm^2 , der aufgrund der verwendeten Lichtquelle jedoch nicht unter Referenzbedingungen erhalten worden ist.

Aus dem Verlauf der Strom/Spannungskennlinie sowie dem Vorzeichen des Photostroms schlossen die Autoren auf einen photovoltaisch aktiven Bereich am Kontakt der beiden organischen Materialien.

Durch Cosublimation von MPP und metallfreiem Phthalocyanin (H_2Pc) stellten Hiramoto et. al. [73, 74] ein p/i/n-System her, in dem der Photostrom im Vergleich zum System ohne intrinsische Schicht, vergrößert worden ist. Die Ströme dieser p/i/n-Solarzelle sind allerdings wesentlich kleiner als die Ströme in den reinen p/n-Zellen basierend auf Metallphthalocyaninen und MPP bzw. PTCBI [7, 8, 72, 75].

Die in Abschnitt 2.2.1 vorgestellten und im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersuchten organischen Materialien Octathiophen (8T) und PV (siehe Abb. 2.3) sind bereits auf ihre photovoltaischen Eigenschaften im Kontakt miteinander untersucht worden. Noma et. al. berichten über einen Wirkungsgrad von ca. 0,6 % bei Beleuchtung mit Weißlicht (105 mW/cm^2) in dem System, ITO/PV/8T/Au [76]. Die spektrale Struktur der an diesem Probensystem gemessenen Photostromspektren ergibt sich aus der Überlagerung der Absorptionen der einzelnen Farbstoffe. Die Form der Strom/Spannungskennlinien sowie der spektrale Verlauf des Kurzschlußstroms deuten auch in diesem System auf einen photovoltaischen Effekt unmittelbar am Kontakt der beiden organischen Materialien hin.

Organische Solarzellen, in denen zwei organische Materialien miteinander vermischt werden sind kürzlich intensiv untersucht worden. Wird ein Donatormaterial mit einem

Akzeptormaterial vermischt, so entsteht ein Netzwerk, in dem die Ladungsgeneration und -trennung an jeder Stelle im Probensystem stattfindet. Voraussetzung für das Entstehen einer Photospannung und eines Photostroms ist ein Potentialabfall über der Mischschicht, der durch die Wahl von Elektrodenmetallen mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten eingestellt werden kann. Als Donatormaterialien dienen Polymere, wie z. B. MEH-PPV und als Akzeptormaterialien CN-PPV [77] oder C_{60} [78]. Insbesondere die Wahl von C_{60} als Elektronakzeptormaterial hat aufgrund eines beobachteten schnellen photoinduzierten Elektronentransfers vom leitfähigem Polymer zum C_{60} große Beachtung im Hinblick auf die Anwendbarkeit in photovoltaischen Bauteilen erhalten [79]. Diese Materialsysteme bieten den Vorteil der einfacheren und damit auch kostengünstigeren Probenherstellung. Die Materialien werden zusammen in einem geeignetem Lösungsmittel gelöst und durch Spin- oder Dipcoaten als dünne Schicht auf ein Substrat gebracht. Monochromatische externe Quantenausbeuten (IPCE) von nahezu 30 % sind in diesen Materialien bereits erreicht worden [80]. Aufgrund der schlechten elektrischen Eigenschaften der Polymere ist der solare Wirkungsgrad dieser Systeme jedoch noch deutlich geringer als 1%.

3 Experimentelles

3.1 Materialreinigung

Die kommerziell erhältlichen Farbstoffe, Zinkphthalocyanin (ZnPc) und N, N' Bis-Methyl-3,4,9,10-Perylentetracarbonsäurediimid (MPP) besitzen eine oft nicht ausreichende Reinheit und sind daher vor der Probenherstellung gereinigt worden. Hierzu ist das Verfahren der Zonensublimation verwendet worden. Es wird der Farbstoff verdampft und unter in einem Rohr strömendem Inertgas einem Temperaturgradienten ausgesetzt. Der Druck im Inneren des Rohrs entspricht dem Atmosphärendruck. Gemäß der spezifischen Sublimationstemperatur der verdampften Bestandteile des Ausgangsmaterials kondensieren diese bei unterschiedlichen Temperaturen und daher aufgrund des herrschenden Temperaturgradientens an unterschiedlichen Stellen im Rohr. In Abb. 3.1 ist dieses Verfahren illustriert. Der Temperaturgradient wird hierbei durch drei unterschiedliche heiße Zonen eines Ofens aufrecht erhalten.

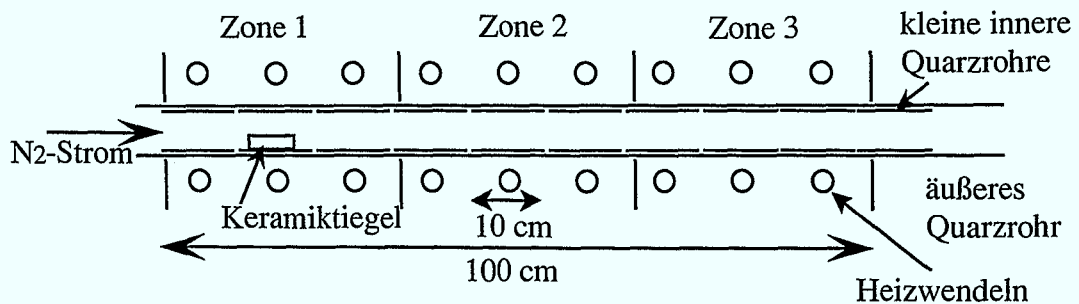


Abb. 3.1: Zur Veranschaulichung des Verfahrens der Zonensublimation zur Reinigung der organischen Farbstoffe (aus [7])

Die unterschiedlichen sublimierten Fraktionen lassen sich leicht durch die Verwendung kleiner innerer Quarzrohre voneinander trennen.

Das ZnPc wurde jeweils zweifach sublimiert, während das MPP nicht oder nur einfach sublimiert worden ist, da in den hergestellten organischen Solarzellen kein Unterschied zwischen einfach oder nicht sublimiertem MPP gefunden worden ist [85].

Beide Farbstoffe wurden bei ca. 575 °C verdampft. Die Temperatur in der Zone 2, Abb. 3.1, beträgt ca. 520°C und in Zone 3 ca. 440 °C.

Ein langes Erhitzen der Farbstoffe in den Aufdampfanlagen im Vakuum auf eine Temperatur knapp unterhalb der Sublimationstemperatur der Farbstoffe führt zu einer weiteren Verminderung der Verunreinigungen, was den erreichbaren Gesamtdruck in der Kammer während des Aufdampfprozesses sinken läßt (siehe hierzu auch [81]).

Die Farbstoffe 8T und PV sind in der Universität Osaka, Japan, in der Arbeitsgruppe von Prof. Y. Shirota synthetisiert und durch Zonensublimation in einer strömenden 3 mbar Stickstoffatmosphäre gereinigt worden. Auch diese Farbstoffe sind bei ca. 575°C sublimiert worden [76].

3.2 Substratbehandlung

Für die rein optischen Untersuchungen sind Substrate aus Spectrosil-Quarzglas in der Größe (15 mm × 15 mm) von der Fa. Medizinische Glaswerke (MGW), Berlin, verwendet worden. Die Proben für die elektrischen und opto-elektrischen Untersuchungen sind auf Natriumglassubstraten (1,1 mm dick), die mit einer 30 nm transparenten und leitfähigen Schicht aus indiumdotiertem Zinnoxid (ITO) beschichtet sind, hergestellt worden. Diese Substrate stammen von der Fa. Balzers, Liechtenstein (Typ 223 674 XG, Lot. Nr. 6W1131), und sind in der Glaswerkstatt des Forschungszentrums Jülich aus Platten der Größe (400 mm × 350 mm) auf die Substratgröße (15 mm × 15 mm) zugeschnitten worden.

Zur Vermeidung von Kurzschlüssen beim Aufdampfen des metallischen Rückkontaktes ist ein Teil des ITOs abgeätzt worden (vgl. Abb. 3.2). Hierzu sind die abzuätzenden Flächen mit Zinkpulver belegt und anschließend in 37%iger Salzsäure abgeätzt worden. Zur Herstellung der linken Struktur in Abb. 3.2 sind die nicht abzuätzenden Flächen mit einfachem Nagellack geschützt worden. Dieser Lack konnte anschließend mit Hilfe von Propanol wieder entfernt werden.



Abb. 3.2: Zur Vermeidung von Kurzschlüssen beim Aufdampfen des metallischen Rückkontaktes ist ein Teil des ITOs abgeätzt worden. Für die UHV-Anlage (links) und die HV-Anlage (rechts) sind die Substrate unterschiedlich vorbereitet worden (aus [82]).

Alle verwendeten Substrate sind in mehreren Schritten gereinigt worden.

- | | | |
|----|----------------------------------|--------------------------------|
| 1. | Seifenlauge + H ₂ O | (80 °C, 30 min.) |
| 2. | bidestilliertes H ₂ O | (80 °C, 10 min.) |
| | Fa. Merck, Darmstadt | |
| 3. | bidestilliertes H ₂ O | (RT, 10 min.) |
| | Fa. Merck, Darmstadt | |
| 4. | 2-Propanol, p. a. | (50 °C, 10 min.) |
| 5. | 2-Propanol, p. a. | (RT, Ultraschallbad, 10 min.). |

3.3 Aufdampfanlagen und Probenherstellung

Zur Probenherstellung sind zwei unterschiedliche Aufdampfanlagen verwendet worden. Die zu Beginn der Arbeit bereits vorhandene HV-Aufdampfanlage ist bereits in [7,26] zur Herstellung organischer Dünnschichtsysteme verwendet worden.

Im Rahmen dieser Arbeit ist zur genaueren Untersuchung der Gaseinflüsse auf das opto-elektrische Verhalten der organischen Dünnschichtsysteme eine UHV-Kammer entwickelt und aufgebaut worden, die auch eine in situ-Charakterisierung der Proben erlaubt. Wesentliche Beiträge zur Realisierung dieses Systems sind im Rahmen ihrer Diplomarbeiten von Haueisen [82] und Westphalen [83] geleistet worden. In diesen Arbeiten ist eine detaillierte Darstellung dieses Aufdampf- und Analysensystems zu finden.

3. Experimentelles

3.3.1 HV-Aufdampfanlage

Die kommerzielle HV-Aufdampfanlage (B30, VEB-Hochvakuum, Dresden) ist in Abb. 3.3 schematisch skizziert.

Die Pumpeneinheit besteht aus einer Drehschiebervorpumpe für das Vorvakuum und einer Öldiffusionspumpe für das Feinvakuum. Mit diesem Pumpsystem ist ein minimaler Druck von $p = 2 \times 10^{-6}$ mbar erreicht worden. Auf der Grundplatte sind die drei Verdampferquellen kreisförmig um den Mittelpunkt der Grundplatte angeordnet. Die Farbstoffe werden aus geschlossenen Tantal-Schiffchen verdampft, in deren Deckeln sich kleine (ca. 1 mm Durchmesser) Löcher befinden. Diese quasi verschlossenen Schiffchen verhindern das Herauswerfen der Farbstoffe bei einsetzender Sublimation. Eine über eine Drehdurchführung verstellbare Verschußblende gestattet die Auswahl jeweils einer Quelle

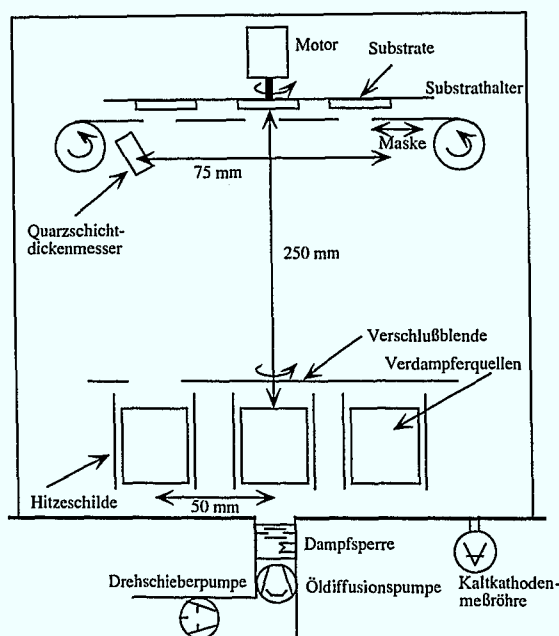


Abb. 3.3: Aufbau der HV-Aufdampfanlage B30 (aus [7])

In einem Abstand von 25 cm über den Verdampferquellen befindet sich der rotierbare Substrathalter aus Aluminium. Der Probenhalter wird während der Sublimation der Farbstoffe mittels eines Elektromotors mit ca. 50 Umdrehungen pro Minute rotiert, da durch diese Rotation die Kurzschlußhäufigkeit der hergestellten organischen Solarzellen, vermutlich durch homogeneres Schichtwachstum, deutlich verringert worden ist [7,26].

Die Aufdampfrate und die Schichtdicke lassen sich während des Aufdampfvorganges mit Hilfe einer wassergekühlte Schwingquarzwage mit Schichtdickenmonitor TM 100 der Firma Maxtek. Inc., Torrance, Ca., USA, bestimmen.

Zur Herstellung der Goldrückkontakte läßt sich eine von außen manipulierbare Maske vor die Proben ziehen. Die Maske besteht aus einer dünnen Stahlfolie, in die entsprechende Löcher geschnitten worden sind.

In Abb. 3.4 ist die Struktur der in der HV-Aufdampfanlage hergestellten Proben skizziert. Durch das definierte Aufdampfen der Goldkontakte können auf jedem Substrat bis zu drei Goldkontakte (vgl. Abb. 3.4) aufgebracht werden. Pro Substrat stehen somit drei Zellen mit einer Fläche von jeweils ca. 10 mm^2 - 20 mm^2 für die opto-elektrischen Untersuchungen zur Verfügung.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben, deren Name mit einem *J* oder *M* beginnt, sind in dieser Aufdampfanlage hergestellt worden, während die Probenamen der in der UHV-Anlage untersuchten Proben mit dem Buchstaben *U* beginnen.

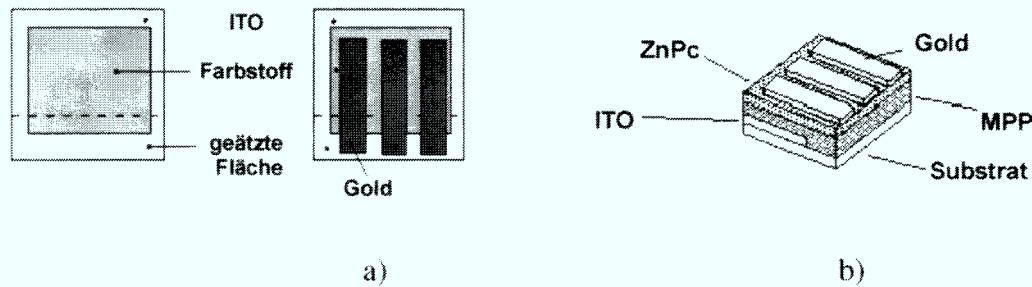


Abb. 3.4: Struktur der hergestellten Proben. a) Aufsicht auf ein 15 mm × 15 mm Substrat (aus [82])
b) schematischer Probenaufbau

Im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes an der Universität von Osaka, Japan, in der Arbeitsgruppe von Prof. Y. Shirota sind organische Solarzellen mit ZnPc/C₆₀-Mischschichten hergestellt worden. In der zur Herstellung dieser Proben verwendeten Aufdampfanlage, Typ VPC410, Sinku Kiko, Yokohama, Japan, konnten zwei Materialien gleichzeitig verdampft werden. Die Aufdampfraten sind mit zwei Quarzwaagen, Typ CRTM-5000, Ulvac, Chigasaki, Japan, getrennt voneinander registriert worden. Dieses ist durch eine entsprechende gegenseitige Abschirmung der Quellen und Schwingquarze ermöglicht worden, was ferner eine gezielte Einstellung der einzelnen Raten ermöglichte.

3.3.2 UHV-Aufdampf- und in situ-Analysensystem

Zur genauen Untersuchung der Einflüsse von Gasen auf das opto-elektrische Verhalten organischer Solarzellen ist ein UHV-Aufdampf- und Analysensystem entwickelt worden, das eine in situ-Untersuchung der Proben in definierten, einstellbaren Gasatmosphären erlaubt. Die Abb. 3.5 zeigt eine Prinzipskizze der Kammer zusammen mit den äußeren Meßaufbauten.

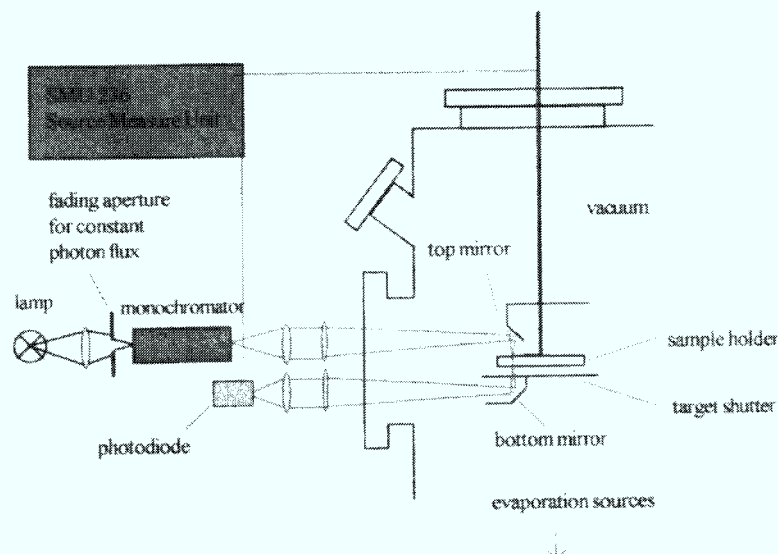


Abb. 3.5: Skizze der UHV-Kammer zusammen mit den äußeren Meßaufbauten (aus [83])

3. Experimentelles

Die in Abb. 3.5 eingezeichnete und auf konstanten Photonenfluß einstellbare Blende sowie die zur Detektion des transmittierten Lichtes skizzierte Photodiode sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht realisiert worden.

Die Verdampferquellen befinden sich im unteren Teil des Rezipientens. Im Abstand von ca. 50 cm von den Verdampferquellen hängt der an einer Drehdurchführung im Deckelflansch befestigte, von außen verdrehbare Probenhalter. Oberhalb des Probenhalters ist ein Spiegel angeordnet, der das von außen durch einen Fensterflansch einfallende Licht auf die Probe lenkt. Der Spiegel unterhalb des drehbaren Shutters ermöglicht ferner das Auskoppeln des Lichtes zur Bestimmung der Transmission der untersuchten Probe. Auf der gleichen Achse wie der Probenhalter befindet sich eine Maske, die die Strukturierung der Proben erlaubt. Diese ist gegen den Probenhalter verstellbar.

Die nach Abb. 3.2 (links) strukturierten Proben werden mittels Kupferstreifen auf Marcor-Schlitten befestigt (vgl. Abb. 3.6c). Die Kupferstreifen dienen außerdem zur elektrischen Kontaktierung der Probe auf dem Schlitten mit den Kontakten auf dem Probenhalter. Auf der Probenseite sind die Probenschlitten aufgebohrt, um die Beleuchtung der Substrate zu gestatten. In der Stirnseite der Schlitten befindet sich eine Gewindebohrung, die das Wechseln der Probe über eine Linear/Rotationsdurchführung in ein Transfersystem gestattet.

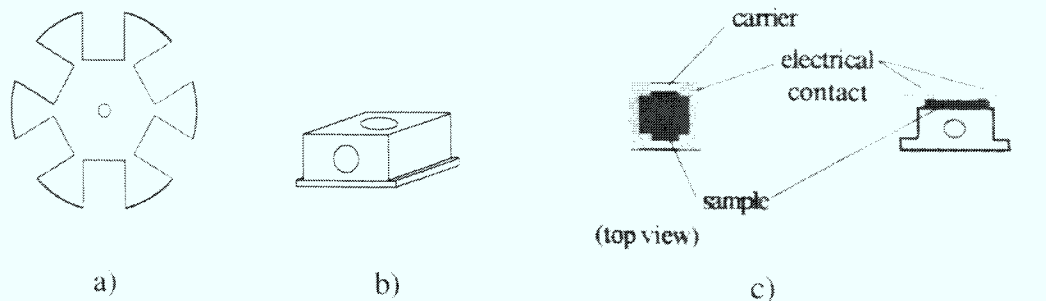


Abb. 3.6: Skizze des Probenhalters a) (aus [82]) der Probenschlitten b) (aus [82]) und des Befestigungsprinzips c) (aus [83])

Die Kontakte auf dem Probenhalter sind mit der elektrischen Durchführung im Deckelflansch verbunden. Um trotz der Kontaktierung ein Rotieren des Probenhalters zu ermöglichen, sind die zur elektrischen Verbindung verwendeten UHV-Kabel locker um die Achse des Probenhalters geschlungen worden. Durch diese Anordnung läßt sich der Probenhalter problemlos um 350° vor- und zurückdrehen.

Die Verdampferquellen befinden sich im unteren Teil der Hauptkammer auf seitlich angebrachten Flanschen. In Abb. 3.7 sind die zur Sublimation der organischen Farbstoffe verwendeten Verdampferkonstruktion skizziert. Es sind zwei unterschiedliche Ausführungen realisiert worden. In Abb. 3.7 a) wird der Farbstoff aus einem nach oben offenen Quarzglasiegel verdampft, während der Farbstoff in Abb. 3.7 b) in einem ansonsten verschlossenen Quarzzylinder nur durch eine kleine Öffnung verdampft. In beiden Fällen ist Tantaldraht mit einem Durchmesser von 0,25 mm als Heizdraht verwendet worden.

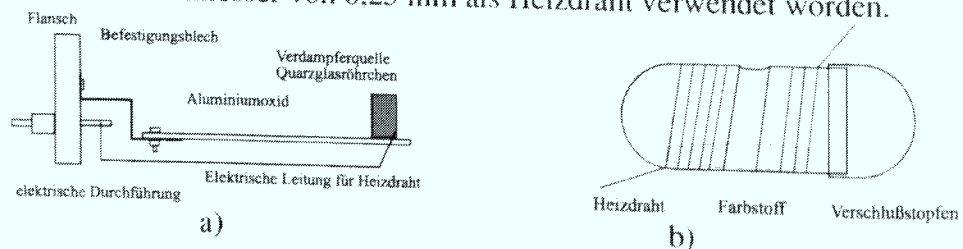


Abb. 3.7: Verdampferquellen zur Farbstoffverdampfung (aus [82])
a) Skizze der Verdampfereinheit mit offenem Farbstoffiegel
b) senkrecht liegender Quarzzylinder mit einer kleinen, zentrierten Verdampfungsöffnung

Der Goldofen ist nach dem gleichen Prinzip wie die in Abb. 3.7 a) skizzierte Farbstoffquelle mit einer zusätzlichen wassergekühlten Abschirmung konstruiert worden. Zur Kontrolle der Schichtdicke und der Aufdampfrate ist die wassergekühlte Schwingquarzwage mit Schichtdickenmonitor TM 100 der Firma Maxtek, Inc., Torrance, Ca., USA verwendet worden.

Als Pumpen zur Evakuierung der Hauptkammer der UHV-Aufdampfanlage werden die Turbomolekularpumpe TPU 180 HC von Balzers, Liechtenstein und die Drehschiebervorpumpe D 16 A von Leybold-Heraeus, Köln verwendet. Nachdem die Kammer 48h bei 150°C ausgeheizt worden ist, ließ sich mit diesem Pumpensystem ein Druck von minimal 2×10^{-9} mbar erreichen.

An die Hauptkammer kann ein Transfersystem angeflanscht werden, das ein Austauschen der Proben im Probenhalter der Hauptkammer ohne vorheriges Belüften der Kammer erlaubt. Das Prinzip dieses Transfersystems ist in Abb. 3.8 erläutert.

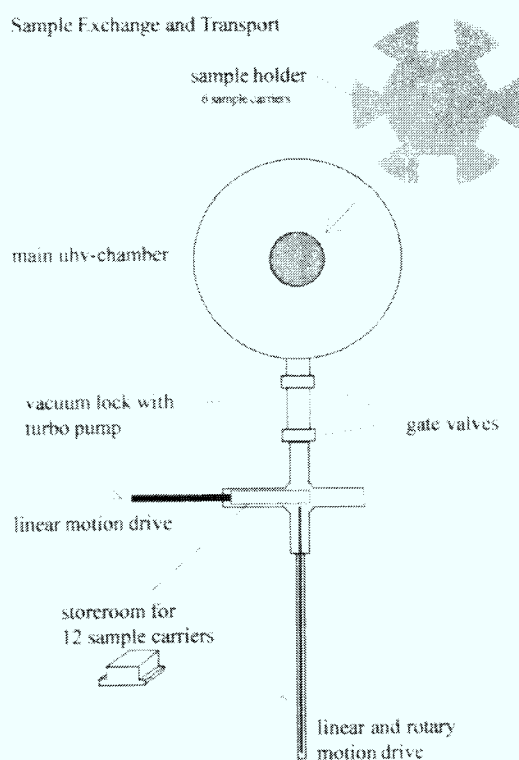


Abb. 3.8: Schematische Aufsicht auf das UHV-System zur Darstellung der Wirkungsweise des Transfersystems (aus [83])

Das Transfersystem ermöglicht es, in einem Magazin bis zu 12 Proben gleichzeitig abzulegen, bzw. über die Linear/Rotationsdurchführung die Proben im Probenhalter der Hauptkammer auszutauschen.

Das Transfersystem besitzt einen eigenen Turbopumpstand, PT 150 von Leybold-Heraeus, Köln, bestehend aus einer Drehschiebervpumpe, einer Turbomolekularpumpe sowie einer Druckanzeige für das Vorvakuum. Nach einem 48-stündigen Ausheizen konnte ein Druck im Bereich von 10^{-8} mbar erreicht werden.

Weitere, detailliertere Ausführungen zu den einzelnen Komponenten dieser UHV-Kammer sind in [82, 83] zu finden.

3.4 Aufnahme von Strom/Spannungskennlinien

In situ-Strom/Spannungskennlinien im Dunkeln oder unter monochromatischer Beleuchtung sind in der UHV-Kammer aufgenommen worden. Mit Hilfe der computergesteuerten SMU 236 der Fa. Keithley, Ohio, USA, wurden die Spannungswerte vorgegeben und der sich einstellende Strom gemessen. Zur Aufnahme der Kennlinien unter monochromatischer Beleuchtung ist monochromatisches Licht durch das Fenster und über den Spiegel auf die Probe gelenkt worden (Abb. 3.9).

Zur ex situ-Untersuchung kann der optische Aufbau im optischen Kasten (Abb. 3.9) so geändert werden, daß der Probenhalter mit der Probe in die optische Achse des Systems integriert wird. Dies ermöglicht neben der Aufnahme der I/U-Kennlinien im Dunkeln ebenfalls die Aufnahme von Kennlinien unter monochromatischer Beleuchtung.

Zur Bestimmung des solaren Wirkungsgrades werden die I/U-Kennlinien ex-situ unter solaren Beleuchtungsbedingungen aufgenommen. Als Lichtquelle dient in diesem Fall ein Sonnensimulator der Firma K. H. Steuernagel Lichttechnik GmbH, Mörfelden. Die Lichtintensität wird mit einer Referenzsolarzelle überwacht, die unter dem AM 1,5-Sonnensimulator des Instituts für Photovoltaik, ISI, Forschungszentrum Jülich, kalibriert worden ist.

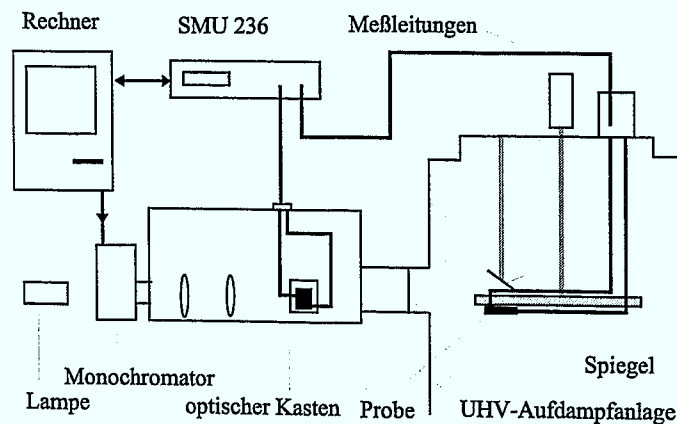


Abb. 3.9: In situ- und ex situ-Probenmeßplatz zur Aufnahme von I/U-Kennlinie im Dunkeln und unter Beleuchtung sowie zur Aufnahme von Photostromspektren (aus [82]).

3.5 Opto-elektrische Messungen

Zur Aufnahme von Photostrom- und Photoleitungsspektren ist ebenfalls der in Abb. 3.9 dargestellte Meßaufbau verwendet worden. Der optische Aufbau aus Abb. 3.9 ist in Abb. 3.10 vergrößert dargestellt. Es sind normale Glaslinsen verwendet worden.

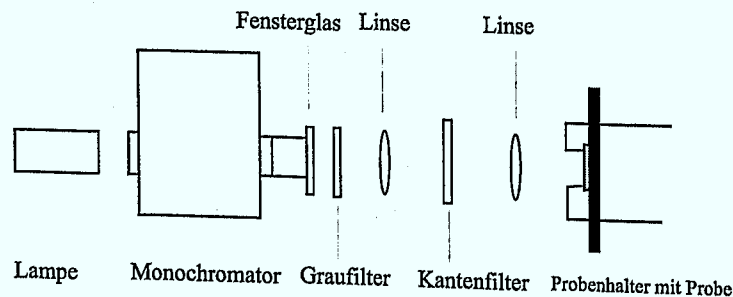


Abb. 3.10: Optische Aufbau des in Abb. 3.9 dargestellten Meßaufbaus (aus [82])

Als Lichtquelle ist eine Osram-75W-Xenonbogenlampe in einem Lampengehäuse von der Fa. AMKO, Tornesch, verwendet worden. Als Stromquelle dient das Netzgerät LPS 210 von der Fa. AMKO, Tornesch. Der Lichtbogen der Xenonbogenlampe wird auf den Eintrittsspalt eines Monochromators der Fa. Lomo, Moskau, Rußland, abgebildet. Der Monochromator wird über einen Schrittmotor parallel zur Steuerung der SMU 236 vom Computermeßprogramm gesteuert. Die Abb. 3.11 zeigt das Spektrum der Lichtquelle, detektiert mit einer spektral kalibrierten Photodiode SSO-BL100-2BNC der Fa. Gigahertz-Optik Vertriebsgesellschaft, Puchheim. Das Lampenspektrum wird vor jedem Meßbeginn aufgenommen und als Referenzspektrum, auf das die Photostromspektrum normiert werden, verwendet. Da die Normierung auf das Lampenspektrum nur bei bekannter Lichtintensitätsabhängigkeit der Meßgröße möglich ist, wird die Intensitätsabhängigkeit experimentell durch die Verwendung von Graufiltern der Fa. Melles Griot, Bensheim im Strahlengang des optischen Aufbaus aus Abb. 3.10 bestimmt. Zur Unterdrückung der höheren Ordnungen des Gittermonochromators wird im Wellenlängenbereich von 550 nm - 900 nm ein entsprechender Kantenfilter verwendet.

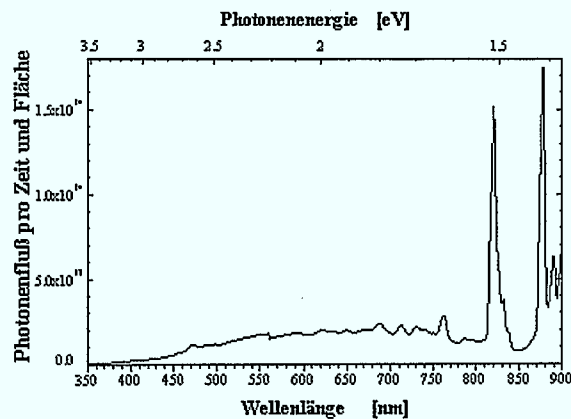


Abb. 3.11: Spektrum einer 75 W Xenonbogenlampe

3.6 Optische Transmissions- und Reflexionsspektroskopie

Zur optischen ex-situ Charakterisierung der hergestellten Proben sind Transmissions- und Reflexionsspektren mit dem Spektrometer Cary 3G der Fa. Varian, Darmstadt, aufgenommen worden. Die Detektoreinheit dieses Spektrometers besteht aus einem Photomultiplier, was den nutzbaren Wellenlängenbereich dieses Spektrometertyps auf 190 nm - 900 nm beschränkt. Zur Messung der direkten Reflexion ist die VW-Optik der Fa. Varian, Darmstadt, verwendet worden, die eine Bestimmung des absoluten Reflexionsvermögens der Proben unter einem Einfallswinkel von 7° gestattet.

Zur Messung der diffusen Transmission ist eine Integrationskugel der Fa. Perkin Elmer, Überlingen, verwendet worden, die als Detektoreinheit in das UV/VIS/NIR-Spektrometer Lambda 19 der Fa. Perkin Elmer, Überlingen, eingebracht worden ist.

3.7 Lumineszenzmessungen

Die Messungen zur Spannungsabhängigkeit der Lumineszens einer organischen Solarzelle sind am I. Physikalischen Institut der RWTH Aachen in der Arbeitsgruppe von Prof. U. Kreibitz durchgeführt worden.

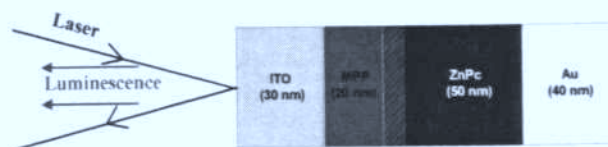


Abb. 3.12: Geometrische Anordnung der Probe bei der Messung des spannungsabhängigen Lumineszenzsignals

Zur Messung der spannungsabhängigen Lumineszens sind die organischen Solarzellen gemäß der Anordnung in Abb. 3.12 mit dem Licht eines Argonionenlasers (Innova 70, Fa. Coherent) der Wellenlänge 488 nm beleuchtet worden. Mittels des Parallelspektrometers MCS 400 der Fa. Zeiss ist das Lumineszenzsignal spektral aufgelöst in einem Wellenlängenbereich von 500 nm -1000 nm detektiert worden. Zum Schutz des Detektors vor reflektiertem Laserlicht ist zwischen der Probe und der Einkoppeloptik des Lichtleiters des Spektrometers ein sogenannter Notch-Filter platziert worden.

3.8 Elektroabsorptionsmessungen

Die Elektroabsorptionsmessungen sind während eines Forschungsaufenthaltes an der Universität Sheffield, Großbritannien, in der Arbeitsgruppe von Prof. D. Bradley durchgeführt worden.

Zur Messung des EA-Signals wird monochromatisches Licht auf den transparenten ITO-Kontakt der zu untersuchenden organischen Solarzelle fokussiert. Das an der Metallrückelektrode reflektierte Licht, R in Abb. 3.13, wird auf eine Siliziumdiode fokussiert. An die organische Solarzelle wird eine Gleichspannung zusammen mit einer 5kHz Wechselspannung eines Lock-In-Verstärkers angelegt. Die Änderung der transmittierten Intensität ist für die erste Harmonische (1f-Signal) oder für die zweite Harmonische (2f-Signal) des elektrischen Wechselfeldes gemessen worden, wobei die 5kHz Wechselspannung des Lock-In-Verstärker als Referenzsignal dient. Durch ein Umschalten zwischen den unterschiedlichen, nachgeschalteten Tiefpaßfiltern im Lock-In-Verstärker läßt sich zwischen dem 1f- und dem 2f-Signal wechseln.

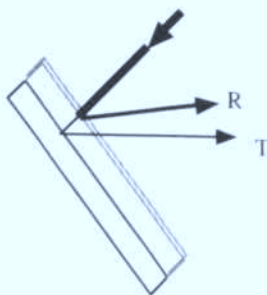


Abb. 3.13: Zur Veranschaulichung der geometrischen Anordnung zur Messung des EA-Signals (aus[84]).

4. Ergebnisse

4.1 Oberflächenmorphologie

Alle im Theorieteil vorgestellten Algorithmen zur Berechnung der optischen Transmission und der Reflexion von Dünnschichtsystemen sowie die Berechnung der Intensitätsverläufe und der differentiellen Absorption im Inneren eines Mehrschichtsystems basieren auf der Annahme ideal glatter Kontaktflächen und Oberflächen. Ideal glatt bedeutet in diesem Zusammenhang die Gültigkeit des Reflexionsgesetzes, Einfallswinkel gleich Ausfallwinkel, und die Vernachlässigbarkeit der Grenzschicht bzw. Oberflächenrauigkeiten gegenüber der Wellenlänge des Lichtes.

Zur direkten Untersuchung der Morphologie von Oberflächen in diesem Größenbereich bietet sich die Sondenmikroskopie an. Wegen der schlechten Leitfähigkeit der organischen Schichten ist hier die Rasterkraftmikroskopie verwendet worden. Lediglich im Falle der Untersuchung des mit ITO beschichteten Substrates konnte die Rastertunnelmikroskopie angewendet werden.

Die Rastertunnelmikroskopaufnahme in Abb. 4.1 zeigt einen $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$ großen Bereich auf einer ITO-Oberfläche, eines mit ca. 100 nm ITO beschichteten Glassubstrates. Im Zentrum des gewählten Ausschnittes ist eine runde, kraterförmige Einbuchtung mit einer Tiefe von mindestens 30 nm erkennbar. Um Einflüsse der Rauigkeiten des Substrates auf das Schichtwachstum möglichst zu minimieren, sind in dieser Arbeit daher weitestgehend nur Substrate verwendet worden, die mit ca. 30 nm dickem ITO beschichtet sind. Die Rauigkeit einer MPP-Oberfläche, die auf diesen Substrattyp aufgedampft wird, beträgt je nach MPP-Schichtdicke maximal 10 nm – 50 nm [7].

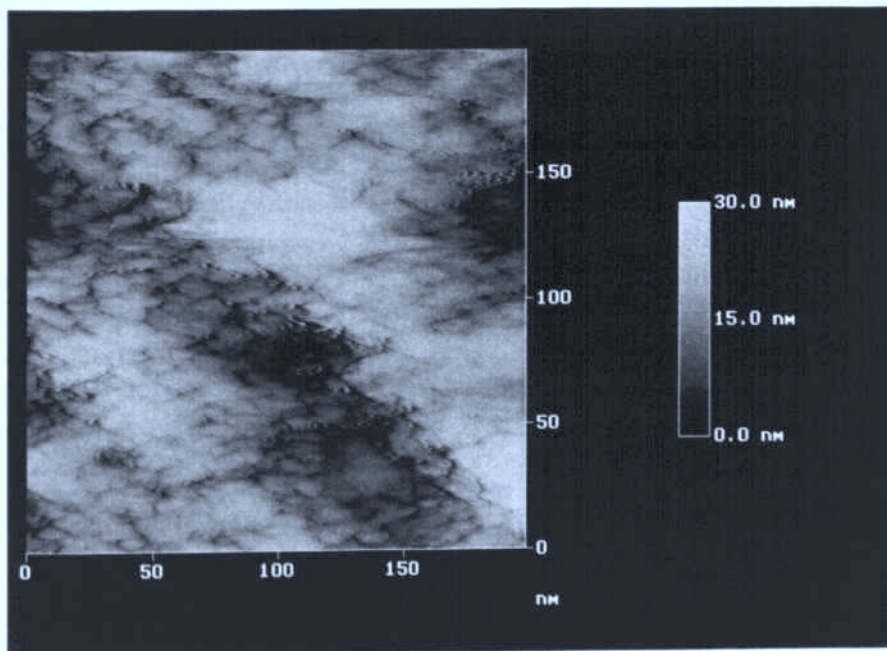


Abb. 4.1: Rastertunnelmikroskopaufnahme eines $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$ großen Bereichs der Oberfläche eines mit 100 nm ITO beschichteten Glassubstrates, [Probe: ITO Balzers Lot Nr. 5W2503].

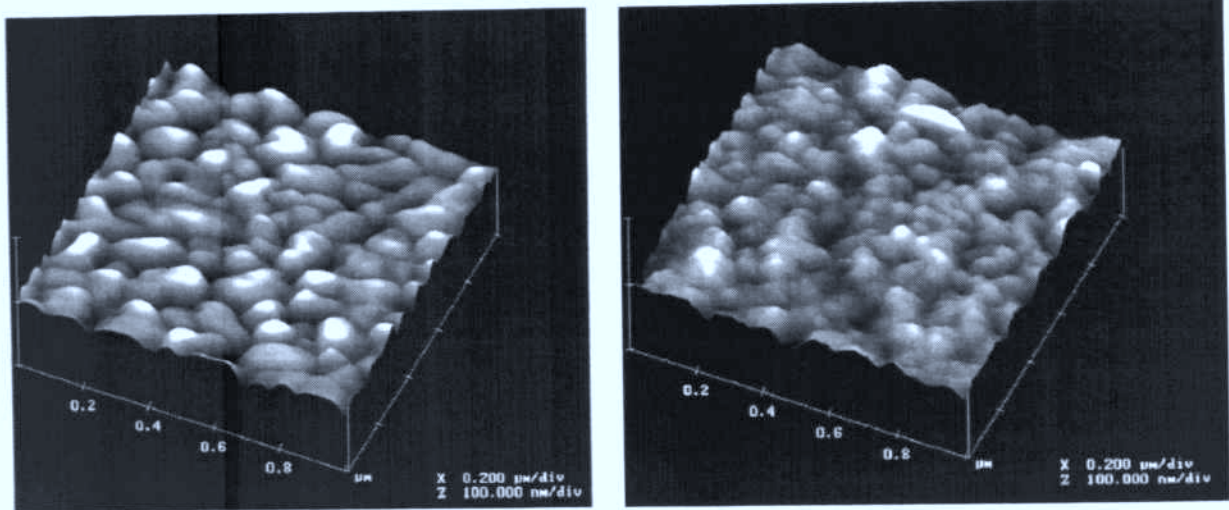


Abb. 4.2: Rasterkraftmikroskopaufnahmen zweier $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ großen Bereiche der Oberflächen verschiedener Farbstoffsysteme.
links: Quarzglassubstrat / Gold (20 nm) / MPP (200 nm), [Probe: U07_970923_05L]
rechts: Quarzglassubstrat / Gold (20 nm) / MPP (200 nm) / ZnPc (200 nm),
[Probe: U07_970923_02C]

Zur Untersuchung der Morphologie von Farbstoffdoppelschichten sind zunächst Rasterkraftmikroskopaufnahmen einer 200 nm dicken MPP-Schicht (Abb. 4.2 links), sowie eines Doppelschichtsystems, bestehend aus 200 nm MPP und 200 nm ZnPc (Abb. 4.2 rechts), angefertigt worden. Die Proben sind durch Verdampfung der organischen Materialien in der Hochvakuumanlage hergestellt worden. Als Substrat diente ein mit 20 nm Gold beschichtetes Quarzsubstrat. Durch diese Goldschicht sollten Rauigkeiten auf dem Quarzsubstrat klein gehalten werden. Die MPP-Schicht in Abb. 4.2 zeigt Inseln mit einem mittleren Durchmesser von ca. 170 nm und einer Höhe von ca. 20 nm. Durch Aufdampfen der zweiten 200 nm dicken ZnPc-Schicht ändern sich die Oberflächenhöhenunterschiede nicht. Sie betragen weiterhin 20 nm. Aus Abb. 4.2b ist jedoch klar ersichtlich, daß die lateralen Strukturen deutlich kleiner werden. Es treten viele kleinere Inseln mit einem Durchmesser von ca. 40 nm auf. Nur noch wenige Inseln erreichen einen Durchmesser von über 100 nm.

Selbst bei sehr großen Schichtdicken sind die Oberflächenstrukturen klein im Vergleich zur Wellenlänge des Lichtes, mit dem die Proben zur Untersuchung der optischen und optoelektrischen Eigenschaften beleuchtet worden sind. Ein Einfluß von Oberflächenstreuung auf diese Untersuchungsmethoden sollte daher klein sein. Der mögliche Einfluß einer Oberflächenstreuung auf die optischen Eigenschaften der Proben wird im Abschnitt 4.3 ausführlich untersucht.

4.2 Schichtdickenbestimmung

Für eine genaue Berechnung der Absorption im Inneren eines Vielschichtsystems ist neben einer genauen Kenntnis der optischen Konstanten der verwendeten Materialien auch die Kenntnis der Schichtdicken der einzelnen Schichten von großer Bedeutung.

Zur Messung der Gesamtschichtdicken eines Vielschichtsystems stehen eine Reihe unterschiedlicher Meßmethoden zur Verfügung:

- Quarzwaage
- Profilometer
- Transmissions- und Reflexionsspektroskopie
- Röntgenstrahlreflexion

Die mechanische Messung mit einem Profilometer ist in [7] zur Messung der Schichtdicke organischer Schichten angewendet worden. Da diese Methode nicht zerstörungsfrei arbeitet und die erhaltenen Schichtdicken zum Teil große Abweichungen zu den mit den anderen Methoden erhaltenen Schichtdicken zeigen, ist diese Meßmethode im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr angewendet worden.

Die einfachste Weise, die Schichtdicke zu bestimmen, ist die Methode der Quarzwaage. Durch die Materialdeposition auf einem Schwingquarz ändert sich dessen Schwingungsfrequenz. Aus dieser Änderung läßt sich bei genauer Kenntnis der Materialdichte und der akustischen Impedanz die Aufdampfrate und die Schichtdicke berechnen. Tabelle 4.1 zeigt die mit dieser Methode bestimmte Schichtdicke für eine ZnPc bzw. MPP-Schicht auf einem Quarzsubstrat. Der angegebene Fehler beruht auf Schätzungen der Ungenauigkeit des Toolingfaktors sowie der akustischen Impedanz.

<i>Proben-Nummer</i>	<i>Proben-aufbau</i>	<i>Dichte</i>	<i>Schichtdicke Quarzwaage</i>
M50_2	Quarz/ZnPc	1,631 g/cm ³ [86]	60 +/- 5 nm
M51_1	Quarz/MPP	1,59 g/cm ³ [87]	60 +/- 5 nm

Tabelle 4.1: Schichtdickenbestimmung von Farbstoffschichten mittels Quarzwaage [83]

Bei der Methode der Röntgenstrahlreflexion (XRR: X-Ray-Reflection) wird die Intensität der reflektierten, interferierenden Strahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel detektiert. Durch numerische Simulation und Vergleich mit dem Experiment lassen sich die Schichtdicke sowie die Dichte des Schichtmaterials bestimmen [83, 88, 89]. In Tabelle 4.2 ist das Ergebnis dieser Messung und der anschließenden Simulation für das gleiche Probenpaar dargestellt, dessen Schichtdicken in Tabelle 4.1 mit der Quarzwaage ermittelt worden sind.

<i>Probe</i>	<i>Probenaufbau</i>	<i>Dichte XRR</i>	<i>Schichtdicke XRR</i>
M50_2	Quarz/ZnPc	1,63 g/cm ³ ±10%	44 nm ±1 nm
M51_2	Quarz/MPP	1,60 g/cm ³ ±10%	64,5 nm ±1 nm

Tabelle 4.2: Schichtdicken- und Massendichtebestimmung mittels Röntgenstrahlreflexion

Die so ermittelten Dichten stimmen in ihren Fehlergrenzen mit den in Tabelle 4.1 verwendeten Literaturwerten überein. Der große Fehler ergibt sich aus Ungenauigkeiten bei der Positionierung der Probe [88]. Die Schichtdickenbestimmung ist hingegen mit einem kleineren relativen Fehler möglich [89]. Für die MPP-Schicht stimmt die erhaltene Schichtdicke im Rahmen der Fehlergrenzen mit der aus Tab. 4.1 überein. Für die Znp-Schicht beträgt die Abweichung jedoch über 25%.

Mit Hilfe der in Kapitel 2 angegebenen Algorithmen lassen sich durch den Vergleich von experimentellen und simulierten Transmissions- und Reflexionsspektren die optischen Konstanten jeder Schicht in einem Vielschichtsystem sowie die Schichtdicken bestimmen. Die auf diese Weise ermittelten Schichtdicken, wiederum am gleichen Probenpaar ermittelt wie die zuvor tabellierten, sind Tabelle 4.3 zu entnehmen.

<i>Probe</i>	<i>Probenaufbau</i>	<i>Schichtdicke optische Messungen</i>
M50_2	Quarz/ZnPc	42,4 +/- 2 nm
M51_2	Quarz/MPP	60,0 +/- 3 nm

Tabelle 4.3: Schichtdickenbestimmung aus dem Vergleich von experimentellen und simulierten optischen Spektren

Im Rahmen der Fehlerabweichung liefert die optische Bestimmung der Schichtdicken die gleichen Ergebnisse wie die durch XRR-Messungen ermittelten, bzw. zeigt im Falle der ZnPc-Schicht die gleiche Diskrepanz zur Quarzwaage.

Die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Schichtdicken sind mittels Quarzwaage oder durch die Simulation von Transmissions- und Reflexionsspektren erhalten worden. Eine Unterscheidung der Art der Schichtdickenbestimmung wird im weiteren Verlauf der Arbeit nur vorgenommen, wenn es für das Verständnis der Ergebnisse erforderlich ist.

4.3 Optische Spektroskopie und optische Konstanten

Im letzten Abschnitt ist bereits auf die Bedeutung der optischen Spektroskopie in der Schichtdickenbestimmung hingewiesen worden. Wegen der Vielzahl der gemessenen Spektren soll in diesem Abschnitt nur ein Überblick über die gemessenen Spektren exemplarisch anhand einiger ausgewählter Spektren gegeben werden. Zunächst werden optische Spektren und optische Konstanten für MPP und ZnPc vorgestellt. Im darauf folgenden Abschnitt werden optische Spektren von MPP/ZnPc Doppelschichten präsentiert.

Das Unterkapitel schließt mit einer Präsentation optischer Konstanten von einigen weiteren Materialien, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden sind.

4.3.1 MPP-Einzelschichten

Die optischen Eigenschaften organischer Materialien werden entscheidend durch das π -Elektronensystem und die Art und Weise, wie die Systeme benachbarter Moleküle wechselwirken, bestimmt. Die Wechselwirkung der Moleküle hängt sehr empfindlich vom Aggregatzustand der Farbstoffmoleküle ab.

Das Extinktionsspektrum von in konzentrierter Schwefelsäure gelöstem MPP ist in Abb. 4.3 zu sehen. Das Extinktionsspektrum weist ein deutliches Absorptionsmaximum bei $\lambda \approx 600$ nm auf, gefolgt von einem höherenergetischen relativen Maximum bei $\lambda \approx 550$ nm sowie einer Schulter bei $\lambda \approx 520$ nm. Die Extinktion oberhalb von 650 nm ist auf eine ungenügende Referenzmessung zurückzuführen.

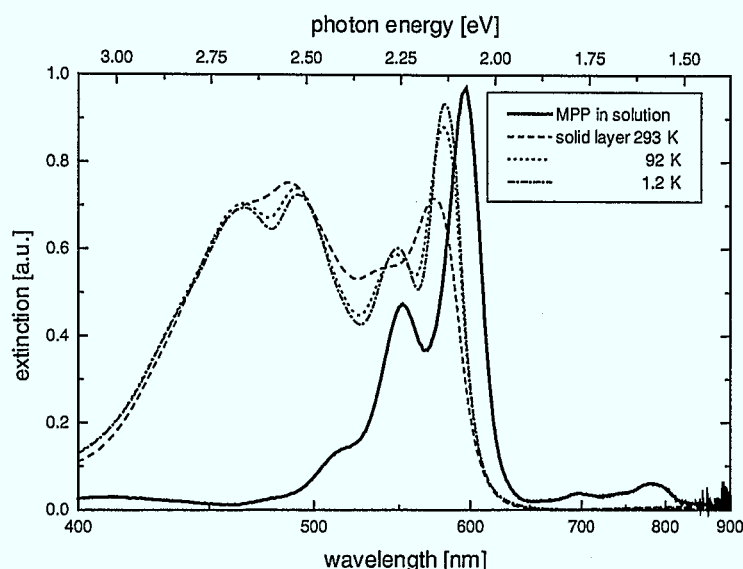


Abb. 4.3: Extinktionsspektren einer Lösung von MPP in konzentrierter Schwefelsäure und eines MPP-Dünnschichtfilms auf einem Quarzsubstrat bei verschiedenen Temperaturen.

Die Abb. 4.3 zeigt ebenfalls das Extinktionsspektrum einer Quarz / MPP (ca. 100 nm) Probe bei verschiedenen Temperaturen. Im Gegensatz zum Lösungsspektrum zeigt das Dünnschichtspektrum bei Raumtemperatur zwei deutliche Absorptionsmaxima. Das niederenergetische Maximum bei $\lambda \approx 570$ nm scheint dem Absorptionsmaximum des gelösten Perylens bei $\lambda \approx 600$ nm zu entsprechen, während das relative Absorptionsmaximum des Lösungsspektrums bei $\lambda \approx 550$ nm lediglich als schwache, etwas blauverschobene Schulter im Dünnschichtspektrum auftritt. Der deutlichste Unterschied zwischen den Spektren besteht jedoch in dem Absorptionsmaximum der Dünnschicht um $\lambda \approx 480$ nm, das im Lösungsspektrum allenfalls als schwache Absorptionsschulter zu erahnen ist.

Die starken Änderungen des Extinktionsspektrums beim Übergang vom Lösungsspektrum zum Filmspektrum werden durch die in Wechselwirkung tretenden Moleküle bewirkt. Die π -Elektronenorbitale zweier benachbarter Moleküle überlappen, was zu einer Aufspaltung der entarteten elektronischen Niveaus führt. Durch diese sogenannte Davydov-Aufspaltung lassen sich die großen spektralen Unterschiede zwischen dem Lösungsspektrum und dem Dünnschichtspektrum erklären. Die Stärke dieser Aufspaltung hängt wesentlich mit der Kristallstruktur des Films zusammen. Für unterschiedliche Kristallmodifikation ist das Peakhöhenverhältnis der im Extinktionsspektrum auftretenden Peaks verschieden. Dieses Phänomen wird im nächsten Abschnitt am Beispiel eines ZnPc-Films erläutert.

Mißt man die Extinktion der Dünnschichtprobe bei tiefen Temperaturen, Abb. 4.3, so nimmt der Einfluß der thermischen Linienverbreiterung ab, was zu wesentlich deutlicheren, weniger verschmierten Extinktionspeaks führt. Insbesondere ist ersichtlich, daß das Absorptionsmaximum bei 480 nm von zwei getrennten Peaks gebildet wird. Die bei Raumtemperatur zu beobachtende Schulter bei 550 nm bildet bei tiefen Temperaturen ein deutliches relatives Extinktionsmaximum heraus, dessen Lage nun wiederum mit dem relativen Maximum des Lösungsspektrums übereinstimmt.

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften der organischen Einzelschichten dient in erster Linie zur Bestimmung der optischen Konstanten, die dann als Startfitfunktion für die Berechnung der optischen Konstanten der jeweiligen organischen Schicht in einem Mehrschichtsystem verwendet werden, siehe Abschnitt 4.3.3.

4. Ergebnisse

Die Abb. 4.4 zeigt das Reflexions- und Transmissionsvermögen von drei unterschiedlich dicken MPP-Einzelschichten auf Quarzsubstraten sowie die dazugehörigen simulierten Spektren.

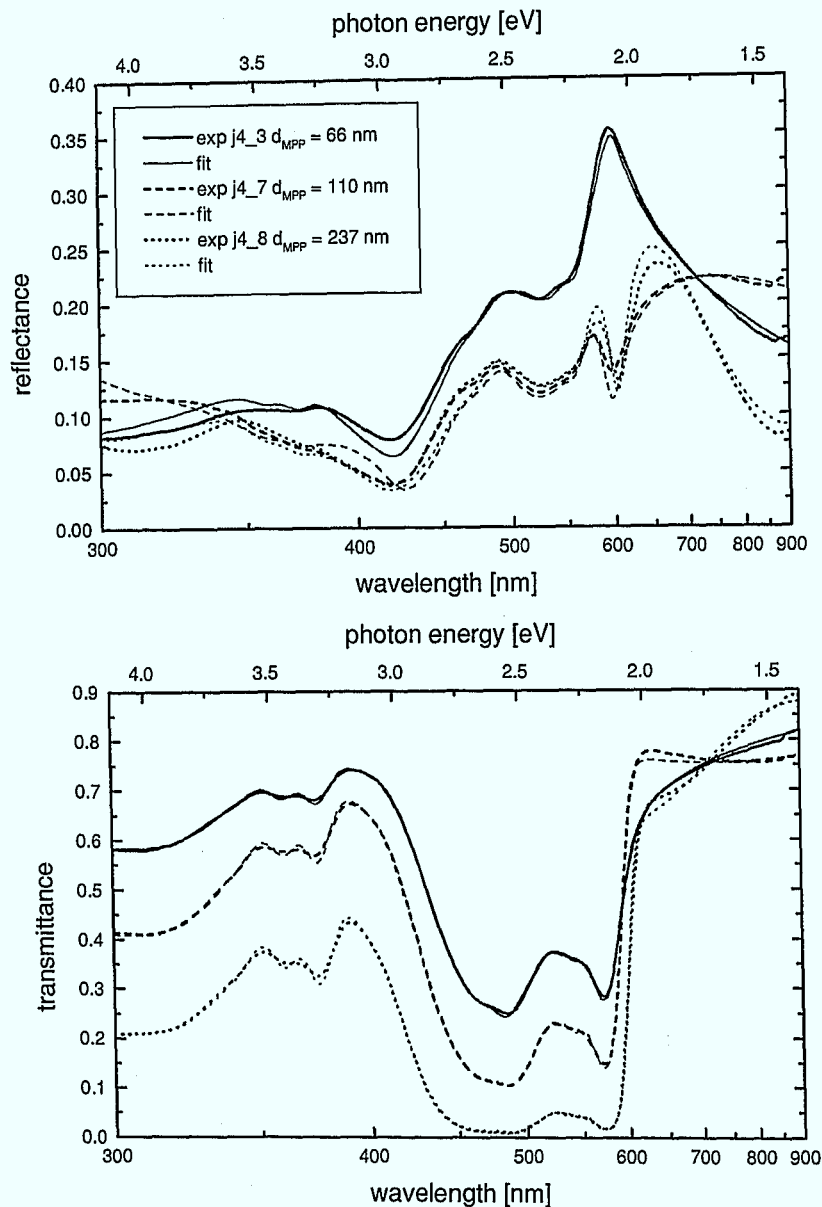


Abb. 4.4: Experimentell ermittelte optische Spektren von MPP-Dünnschichten unterschiedlicher Schichtdicke auf Quarzsubstraten im Vergleich mit den simulierten Spektren [J4_3: Quarz / MPP (66 nm); J4_7: Quarz / MPP (110 nm); J4_8: Quarz / MPP (237 nm)] oben: Reflexionsspektren, unten: Transmissionsspektren

Zur Simulation von Transmissions- und Reflexionsspektren wird zunächst die dielektrische Funktion wie in Kap. 2 beschrieben aus mehreren Brendeloszillatoren, Gl. (2.52) sowie aus dem dielektrischen Hintergrund zusammengesetzt. Für jedes absolute und relative Transmissionsminimum sowie jede erkennbare Schulter wird ein Brendeloszillator gewählt, dessen Parameter zusammen mit dem dielektrischen Hintergrund nun solange variiert werden, bis die Summe der quadratischen Fehlerabweichung von experimentellen zu simulierten Spektren, Transmission und Reflexion, minimiert ist. Reflexions- und Transmissionsspektren sind gleich gewichtet worden, da das Reflexionsspektrum im Bereich schwacher Absorption äußerst empfindlich auf Änderungen der Schichtdicke reagiert.

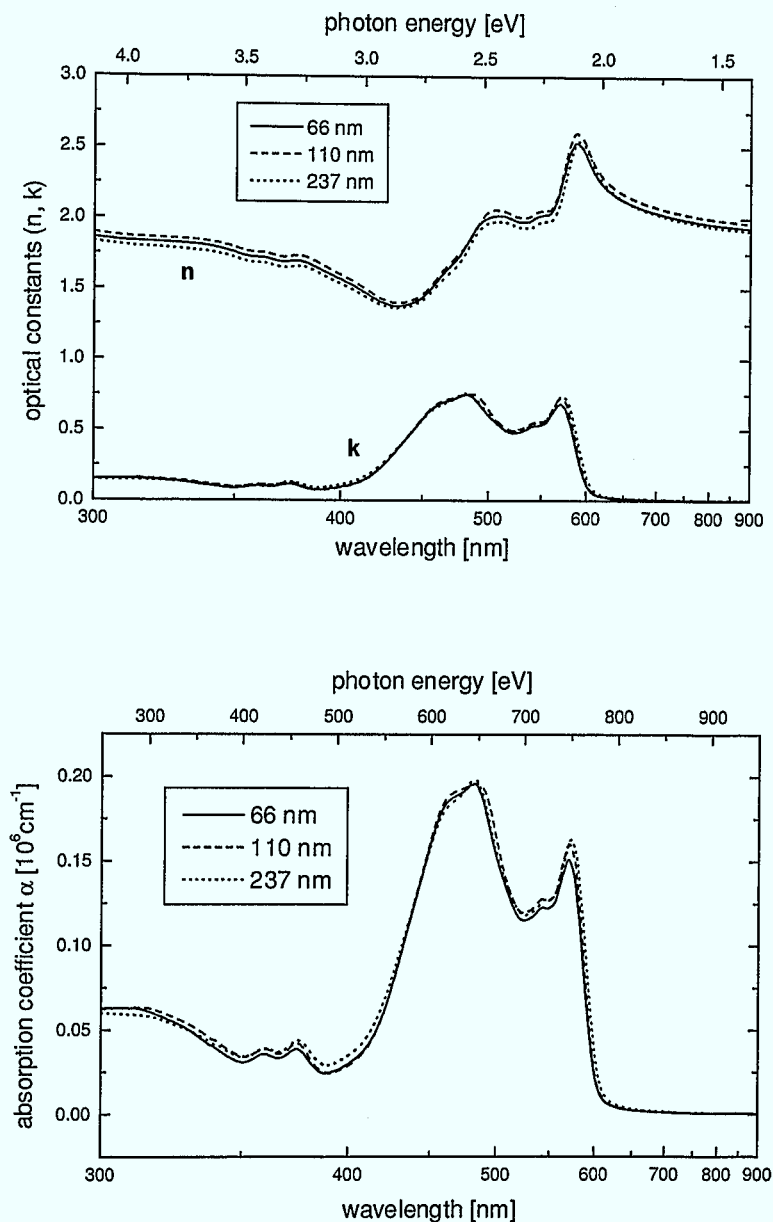


Abb. 4.5: Aus dem Vergleich von experimentellen mit simulierten Spektren gewonnene optische Materialkonstanten von MPP-Dünnschichten unterschiedlicher Schichtdicke auf Quarzsubstraten. [J4_3: Quarz / MPP (66 nm); J4_7: Quarz / MPP (110 nm); J4_8: Quarz / MPP (237 nm)]
oben: Optische Konstanten (n, k), unten: Absorptionskoeffizient α

Die auf diese Weise erhaltene Dielektrizitätsfunktion wird nach Gl. (2.50) in die optischen Konstanten n und k umgerechnet. Die Abb. 4.5 zeigt die optischen Konstanten, die durch Simulation der in Abb. 4.4 vorgestellten optischen Spektren, erhalten worden sind. Der Absorptionskoeffizient α lässt sich nach Gl. (2.48) aus dem Absorptionsindex k berechnen und ist für die drei Perylenschichten ebenfalls in der Abb. 4.5 dargestellt.

Die optischen Eigenschaften der vorgestellten Einzelschichten lassen sich im wesentlichen durch die Wahl zweier Brendeloszillatoren mit hoher Oszillatorenstärke bei $\lambda = 485 \text{ nm}$ und $\lambda = 575 \text{ nm}$ beschreiben. Eine Schichtdickenabhängigkeit der optischen Konstanten in Abb. 4.5 scheint vernachlässigbar klein zu sein. Die an diesem System bestimmten optischen Konstanten sind jedoch nur effektive Konstanten, die nur für das System gültig sind, an dem sie bestimmt worden sind.

4. Ergebnisse

Die in diesem Abschnitt gewonnenen optischen Konstanten dienen als Startfitfunktion zur Bestimmung der optischen Konstanten der einzelnen Farbstoffe in einer photovoltaischen Zelle. Als Startfitfunktion für die Perylenschicht sind n und k der Probe J4_8 aus Abb. 4.5 verwendet worden.

Aufgrund der kleinen Kristallitgröße wurde bereits in Abschnitt 4.1 gefolgert, daß ein Einfluß der durch diese Kristallite verursachten Oberflächenrauigkeit der Perylenschicht auf die optischen Eigenschaften vernachlässigt werden kann. Da sich aus den Rasterkraftmikroskopmessungen keine Informationen über die Homogenität im Schichtinneren gewinnen lassen, läßt sich die Möglichkeit der Lichtstreuung an ausgedehnten Korngrenzen im Inneren der Schicht nicht ausschließen. Tritt jedoch Streuung an Korngrenzen und Streuung an den inneren Grenzschichten, in diesem Fall an der Quarz/Farbstoffgrenzschicht, auf, so sollte ein Unterschied zwischen direkter und diffuser Extinktion bestehen. Um dieses zu prüfen, ist die diffuse Extinktion einer 66 nm dicken Perylenfarbstoffschicht mit der direkten Extinktion verglichen worden (Abb. 4.6).

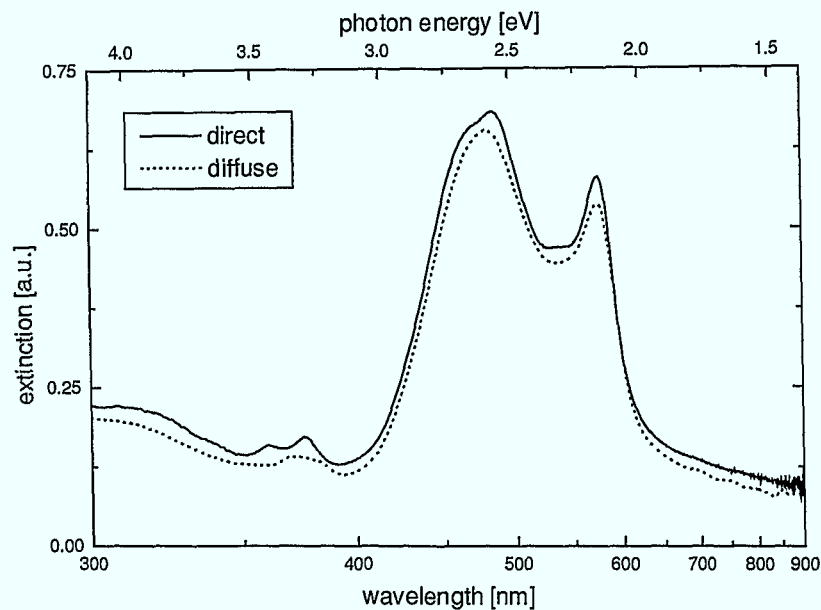


Abb. 4.6: Vergleich von diffuser und direkter Transmission einer 66 nm dicken MPP-Farbstoffschicht auf einem Quarzsubstrat, [J4_3: Quarz / MPP (66 nm)].

Bei der Messung der diffusen Transmission ist die Probe vor einer Ulbrichtkugel platziert worden, d. h. es konnte die diffuse Transmission des Lichtes in einen Halbraum gemessen werden. Das Meßsignal besteht daher idealerweise aus der direkten Transmission und des in den Halbraum gestreuten Lichtes. Für den Fall, daß keine Streuung auftritt, sollte die direkte der diffusen Extinktion entsprechen. Bei Vorhandensein von Streulicht wird von der integrierenden Kugel mehr Licht detektiert als im Falle der direkten Messung, d. h. die Extinktion nimmt in Gegenwart von Streulicht ab. Das in Abb. 4.6 gezeigte diffuse Extinktionsspektrum liegt nahezu im gesamten Spektralbereich unter dem Spektrum der direkten Extinktion. Der Unterschied zwischen direkter und diffuser Extinktion ist jedoch klein, größtenteils deutlich unter 5 %, so daß, wie in Abschnitt 4.1 vermutet, ein Einfluß der Oberflächenrauigkeit des Perylens auf die optischen Eigenschaften der in diesem Abschnitt untersuchten Proben vernachlässigt wird.

In der überwiegenden Zahl der hergestellten MPP/ZnPc-Doppelschichten, die für photovoltaische Untersuchungen benutzt worden sind, ist das MPP als erste Schicht auf ein mit ITO beschichtetes Glassubstrat aufgedampft worden. In Abb. 4.7 sind die optischen Konstanten von MPP-Schichten auf unterschiedlichen Substraten dargestellt. Es zeigt sich,

daß die optischen Konstanten der Perylenschichten sehr stark vom Substrattyp abhängen. Sowohl der Brechungsindex n als auch der Absorptionsindex k sind für MPP-Schichten auf ITO-Substraten kleiner als die auf Quarzsubstraten bestimmten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte nicht geklärt werden, ob dieses Verhalten durch eine zusätzliche Grenzflächenrauigkeit zwischen ITO und dem Farbstoff, die sicherlich das Schichtwachstum während des Aufdampfprozesses beeinflussen dürfte, durch eine zunehmende Oberflächenrauigkeit (Grenzfläche MPP/Luft) oder auf eine falsche Wahl der optischen Konstanten der Substratmaterialien zurückzuführen ist.

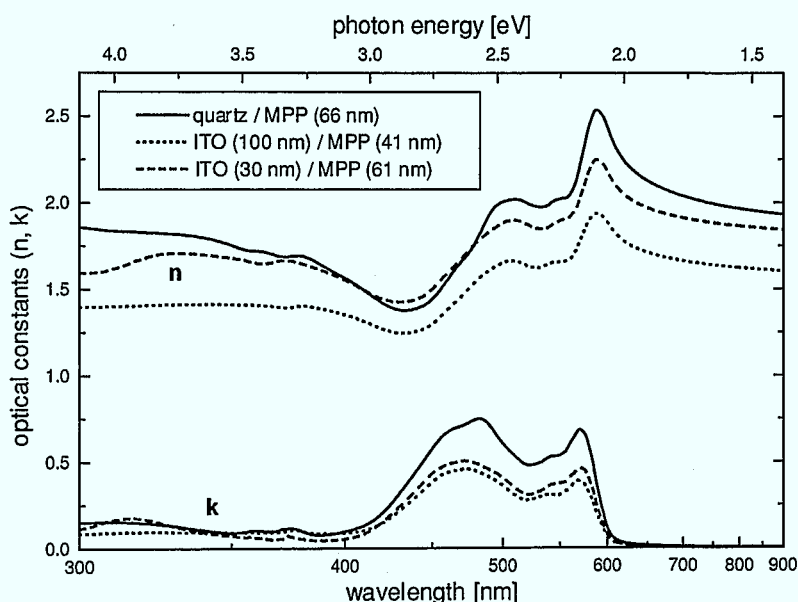


Abb. 4.7: Vergleich der optischen Konstanten von MPP-Dünnschichten zur Klärung des Einflusses des Substratmaterials auf die optischen Konstanten
[J4_3: Quarz / MPP (66 nm), J10_7: Glas / ITO (30 nm) / MPP (61 nm), J11_5: Glas / ITO (100 nm) / MPP (41 nm)]

4.3.2 ZnPc-Einzelschichten

Entsprechend den Untersuchungen an MPP sind optische Untersuchungen an ZnPc-Farbstoffschichten durchgeführt worden. In Abb. 4. 8 ist zunächst das Spektrum von gelöstem ZnPc dargestellt. Phthalocyane haben eine für spektroskopische Untersuchungen ausreichende Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln. In dem hier gezeigten Extinktionsspektrum ist Toluol als Lösungsmittel verwendet worden.

Das Extinktionsverhalten des Zinkphthalocyanins in Lösung wird im wesentlichen durch das scharfe absolute Extinktionsmaximum um 670 nm bestimmt. Dieses Maximum bildet zusammen mit den beiden weniger ausgeprägten Maxima bei 640 nm und 605 nm die sogenannte Q-Bande [25]. Ein weiteres relatives Maximum befindet sich bei 340 nm und wird als Soret-Bande bezeichnet [25].

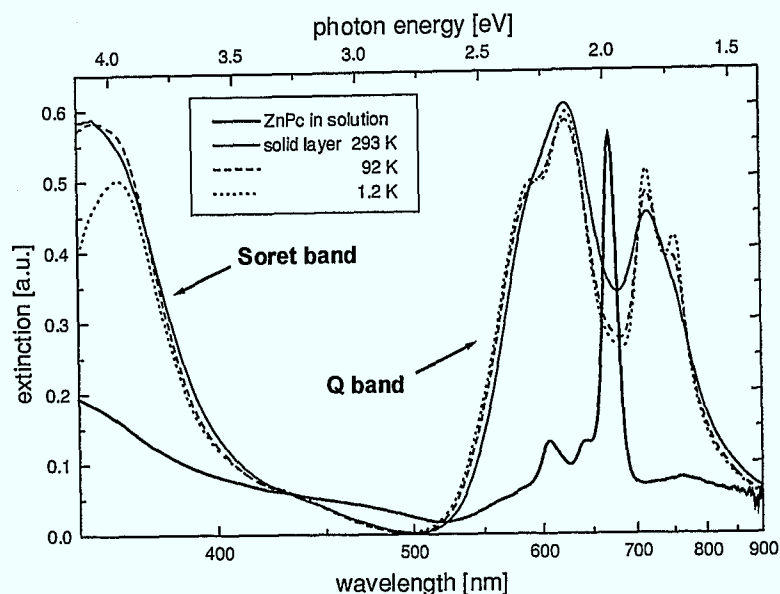


Abb. 4.8 Extinktionsspektren einer Lösung von ZnPc in Toluol und eines ZnPc-Dünnschicht auf einem Quarzsubstrat bei verschiedenen Temperaturen

Der spektrale Verlauf der Extinktion der Q-Bande des gelösten ZnPcs ist dem spektralen Verlauf des gelösten MPPs, Abb. 4.3, sehr ähnlich. Nach Gl. (2.1) wird das erste Anregungsniveau eines idealen zyklischen π -Elektronensystems nur durch die Anzahl der beteiligten Elektronen bestimmt. Das π -Elektronensystem des ZnPcs wird durch 42 Elektronen und das des MPPs durch 36 Elektronen gebildet. Nach Gleichung (2.1) sollten die ersten Anregungsniveaus in einem Verhältnis von $\Delta E_{\text{MPP}}/\Delta E_{\text{ZnPc}} = 42/36 = 1,17$ stehen. Das aus den Extinktionsspektren ermittelte Verhältnis beträgt 1,12. Der energetische Abstand der Extinktionsmaxima ist daher im wesentlichen auf eine unterschiedliche Anzahl der am π -Elektronensystem beteiligten Elektronen zurückzuführen.

In Abb. 4.8 sind ebenfalls die Extinktionsspektren für einen ZnPc-Film auf einem Quarzsubstrat bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Wie im Falle des Perylens führt auch hier die Überlappung der Elektronenwellenfunktionen bei der Bildung eines Festkörpers zur Davydov-Aufspaltung. Aus dem zentralen Extinktionsmaximum des Lösungsspektrums des Zinkphthalocyanins bilden sich beim Übergang zum Festkörper zwei deutlich getrennte Maxima um 620 nm und 720 nm heraus. Die Oszillatorenstärke der Q-Bande des Lösungsspektrums verteilt sich beim Übergang zum Festkörper auf die zwei neuen Extinktionsmaxima. Die energetisch höher liegenden Niveaus, die die Soret-Bande bilden, werden aufgrund der schwachen Van der Waals-Wechselwirkung der Moleküle kaum gestört. Dieses hat zur Folge, daß sich die Höhe der Extinktion der Q-Bande beim Übergang zum Festkörper relativ zur Höhe der Extinktion der Soret-Bande verkleinert.

Beim Übergang zu tiefen Temperaturen ändern sich aufgrund der geringeren thermischen Linienverbreiterung die Extinktionseigenschaften des ZnPc-Films nur wenig. Die bei Raumtemperatur gefundenen Lagen der Absorptionsmaxima der Q-Bande bei 620 nm und 720 nm bleiben beim Übergang zu tieferen Temperaturen in ihrer Lage nahezu unverändert. Es bilden sich jedoch Schultern an den äußeren Flanken der Q-Bande um 595 nm und 750 nm aus. Eine Änderung der Extinktionseigenschaften der Soret-Bande läßt sich aus Abb. 4.8 lediglich erahnen, da, wie in Kapitel 3.6 beschrieben, meßtechnisch nur ein Wellenlängenbereich von 350 nm – 900 nm erfaßt werden konnte.

Die optischen Konstanten werden auch bei diesem Schichtsystem durch einen Vergleich der simulierten Transmissions- und Reflexionsdaten mit den experimentell bestimmten Daten

gewonnen. Die Abb. 4. 9 zeigt die gemessenen Transmissions- und Reflexionsspektren von ZnPc-Filmen auf Quarzsubstraten zusammen mit den simulierten Spektren. Die Qualität der Simulation ist für die Transmissionsspektren deutlich besser als für die Reflexionsspektren.

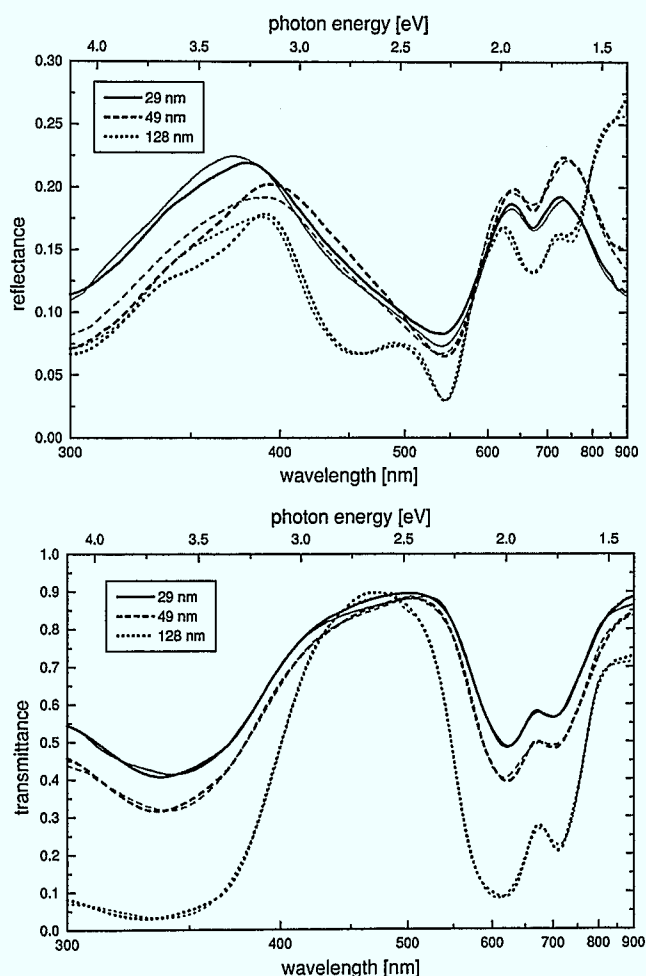


Abb. 4.9: Experimentell ermittelte optische Spektren von ZnPc-Dünnschichten unterschiedlicher Schichtdicke auf Quarzsubstraten im Vergleich mit den simulierten Spektren (dünne Linien). Die Proben sind in der HV-Anlage hergestellt worden [J3_5: Quarz / ZnPc (29 nm), J3_6: Quarz / ZnPc (49 nm), J3_7: Quarz / ZnPc (128 nm)]
oben: Reflexionsspektren, unten: Transmissionsspektren

Eine Bestimmung der optischen Konstanten nur aus einer Simulation des Transmissionsspektrums erhöht zwar die Qualität der Simulation, führt aber zu Ungenauigkeiten in der Schichtdickenbestimmung. Das Minimum der Reflexion im Bereich zwischen 450 nm und 550 nm reagiert äußerst empfindlich auf Änderungen der Schichtdicke und ist daher zur exakten Bestimmung der Schichtdicke sehr bedeutsam. Deshalb tragen Transmissionsspektren und Reflexionsspektren mit der gleichen Gewichtung zur Bestimmung der optischen Konstanten bei.

Die optischen Konstanten sowie die Absorptionskoeffizienten der in Abb. 4.9 vorgestellten Proben sind der Abb. 4.10 zu entnehmen.

4. Ergebnisse

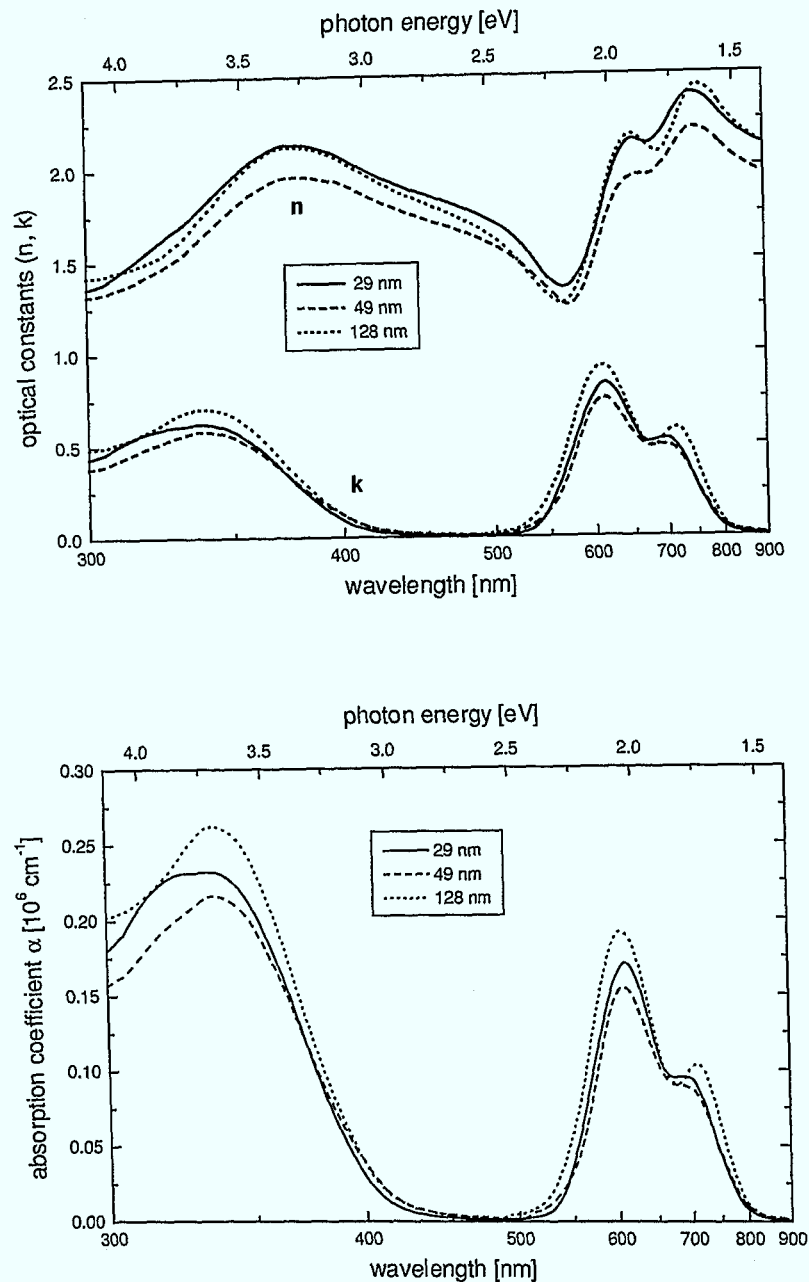


Abb. 4.10: Aus dem Vergleich von experimentellen mit simulierten Spektren gewonnene optische Materialkonstanten von ZnPc-Dünnschichten unterschiedlicher Schichtdicke auf Quarzsubstraten. [J3_5: Quarz / ZnPc (29 nm), J3_6: Quarz / ZnPc (49 nm), J3_7: Quarz / ZnPc (128 nm)]
oben: Optische Konstanten (n, k), unten: Absorptionskoeffizient

Die bestimmten optischen Konstanten sind für die untersuchten Schichtdicken deutlich verschieden. Die zu beobachtenden Abweichungen scheinen jedoch nicht mit der Schichtdicke zu korrelieren. Im Bereich der Q-Bande ändert sich ferner das Peakhöhenverhältnis der Absorptionspeaks. Das niederenergetische Absorptionsmaximum bildet sich erst bei der 128 nm dicken Schicht deutlich heraus. Bei den dünneren Schichten hat es mehr die Struktur einer Schulter und ist gegenüber der dickeren Schicht um ca. 60 meV blauverschoben. Im letzten Abschnitt wurde bereits erläutert, daß das Peakhöhenverhältnis und die Lage der aufgespaltenen Peaks empfindlich von der Art und Stärke der Überlappung der π -Elektronenorbitale und damit von der Anordnung der Moleküle in dem Farbstoffilm abhängig sind. Eine durch die Probenherstellung bedingte unterschiedliche Filmmorphologie

könnte daher Ursache für die beobachtete Änderung der Absorptionseigenschaften der Q-Bande sein.

In Abschnitt 2.2.1 sind die unterschiedlichen Kristallmodifikationen eines ZnPc-Films erläutert worden. Das Tempern einer Schicht in α -Modifikation bewirkt eine Rekristallisation der Schicht, die stabilere β -Modifikation wird erhalten. Die relative Lage der ZnPc-Moleküle zueinander ändert sich bei der Änderung der Modifikation. In Abb. 4.11 ist das Extinktionsspektrum einer 110 nm dicken ZnPc-Schicht auf Quarzsubstrat vor und nach einem Tempervorgang dargestellt. Die Schicht wurde unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom eine Stunde bei 350 °C getempert. Die Stickstoffatmosphäre ist gewählt worden, um eine Oxidation der ZnPc-Schicht verursacht durch den Luftsauerstoff zu verhindern.

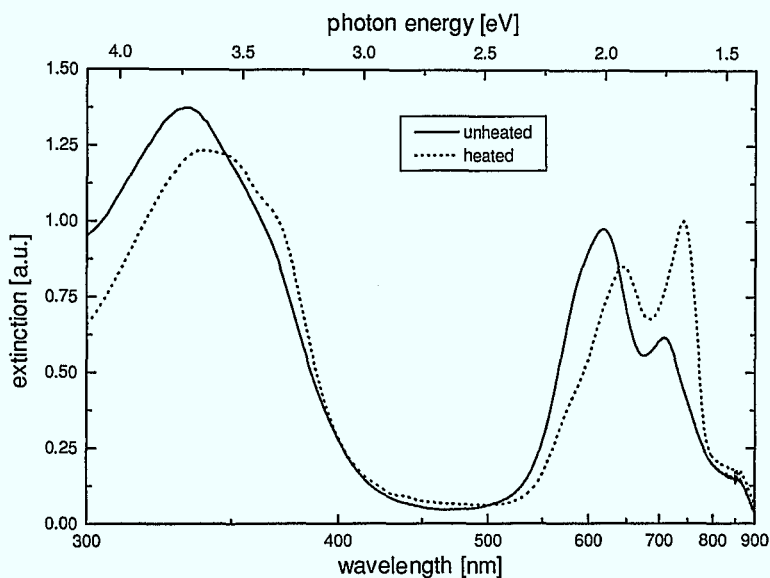


Abb. 4.11: Einfluß einer Temperung auf das optische Extinktionsverhalten eines ZnPc-Dünnsfilms zur Veranschaulichung der Auswirkungen einer Kristallmodifikationsänderung auf die optischen Eigenschaften. [J17: Quarz / ZnPc (112 nm)]

Alle Extinktionsmaxima sowohl der Q-Bande als auch der Soret-Bande der getemperten Schicht erscheinen gegenüber der ungetemperten Schicht um ca. 90 meV rotverschoben.

Durch die Änderung der Modifikation von der metastabilen α -Modifikation in die stabile β -Modifikation erhöht sich, wie in Abb. 2.2 gezeigt, der Abstand zweier übereinander liegender ZnPc-Moleküle von 0,38 nm auf 0,48 nm. Die Wechselwirkung benachbarter π -Elektronensysteme nimmt ab, was eine Rotverschiebung des Anregungsspektrums zur Folge hat. Weiterhin kehrt sich das Peakhöhenverhältnis der Absorptionspeaks, die die Q-Bande bilden um.

Die in Abb. 4.9 vorgestellten Spektren stammen von Proben, die in der HV-Anlage hergestellt worden sind. In Abb. 4.12 werden nun optische Konstanten und die Absorptionskoeffizienten von ZnPc-Filmen auf Quarzsubstraten vorgestellt, die in der UHV-Aufdampfanlage hergestellt worden sind. Die Schichtdicken der Farbstofffilme betragen 76 nm und 221 nm.

Die berechneten optischen Konstanten der beiden Schichten zeigen eine nahezu vollständige Übereinstimmung im gesamten Spektralbereich. Es wurden auch Proben mit Schichtdicken von 128 nm und 159 nm untersucht, deren optische Konstanten ebenfalls mit denen der 76 nm bzw. 221 nm dicken Schicht übereinstimmen und wegen der Übersichtlichkeit hier nicht gezeigt werden. Für dünnere Schichten nimmt die Streuung der Werte der optischen Konstanten allerdings wieder zu. Wie im Falle der im Hochvakuum hergestellten Schichten

wird auch für Schichten dünner als 60 nm keine Korrelation der optischen Konstanten mit den entsprechenden Schichtdicken erhalten.

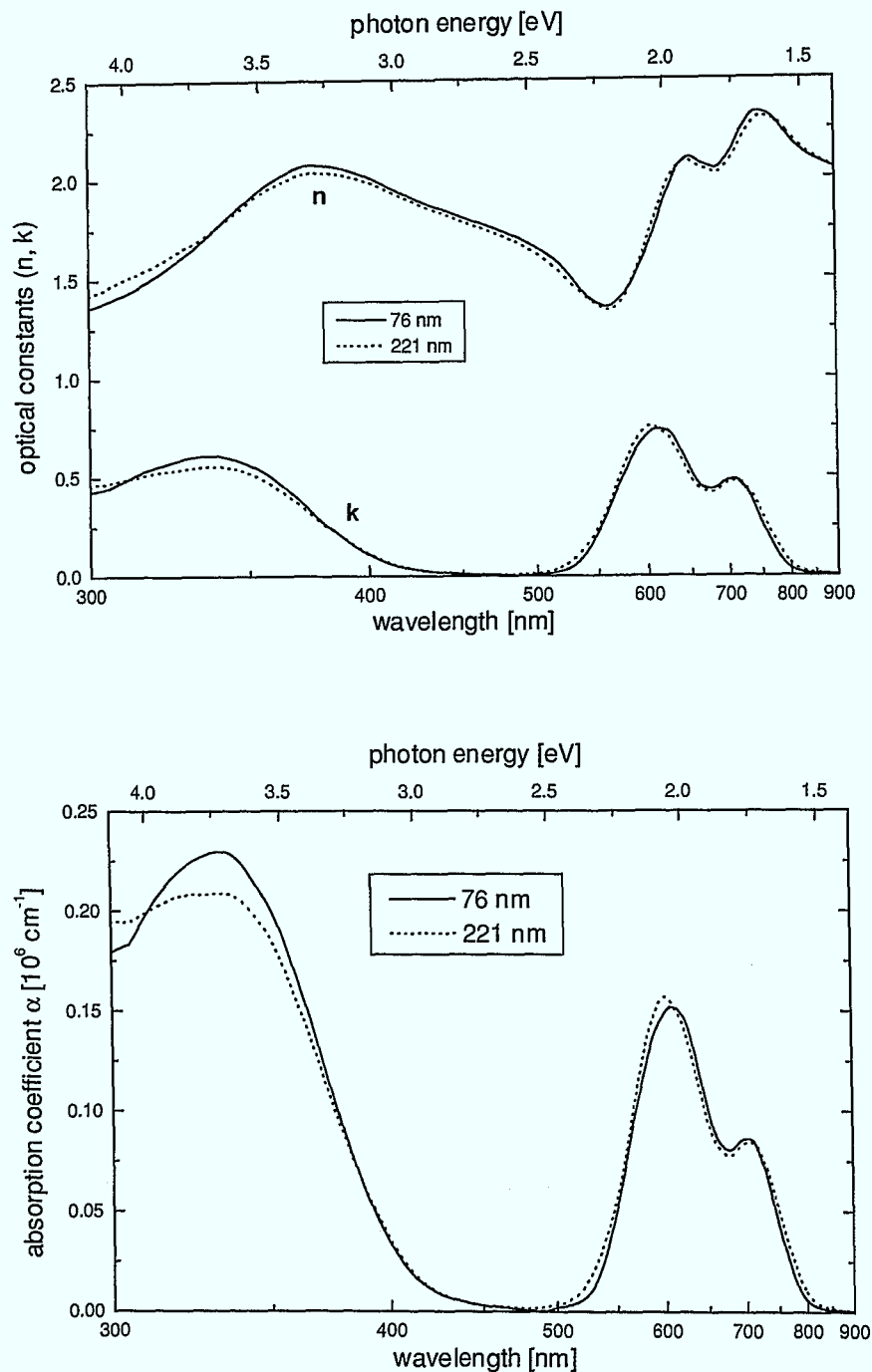


Abb. 4.12 Aus dem Vergleich von experimentellen mit simulierten Spektren gewonnene optische Materialkonstanten von ZnPc-Dünnschichten unterschiedlicher Schichtdicke auf Quarzsubstraten aus dem UHV [U09_03E: Quarz / ZnPc (76 nm), U09_06N: Quarz / ZnPc (221 nm)]
a) Optische Konstanten (n, k) b) Absorptionskoeffizient α

Die Abb. 4.13 zeigt den Vergleich von diffuser und direkter Extinktion für die bereits in Abb. 4.12 vorgestellten Proben ergänzt um zwei Proben, die ebenfalls im UHV hergestellt worden sind und die Schichtdicken 128 nm bzw. 159 nm besitzen. Für alle Proben stimmen diffuse und direkte Extinktion im Spektralbereich der Q-Bande nahezu vollständig überein. Ein Einfluß von Oberflächen- und Grenzflächenstreuung auf die optischen Eigenschaften der

Schichten ist daher in diesem Spektralbereich vernachlässigbar. Im höherenergetischen Spektralbereich der Soret-Bande ist hingegen ein deutlicher Unterschied zwischen diffuser und direkter Extinktion zu erkennen, der jedoch auf die begrenzte photometrische Genauigkeit des Detektors der Integrationskugel und damit auf einen systematischen Meßfehler zurückgeführt worden ist.

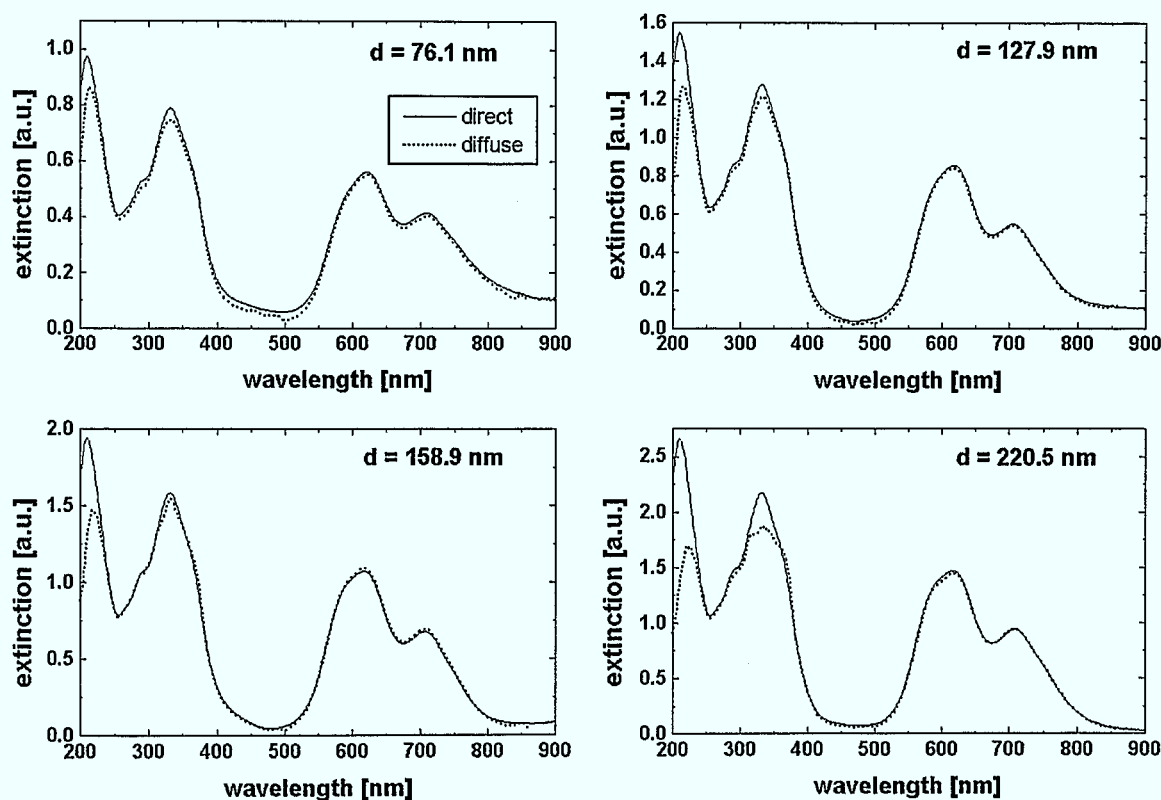


Abb. 4.13: Vergleich von diffuser und direkter Transmission unterschiedlich dicker ZnPc-Farbstoffschichten auf Quarzsubstraten [U09_03E: ZnPc (76 nm), U09_04J: ZnPc (128 nm), U09_05L: ZnPc (159 nm), U09_06N: ZnPc (221 nm)]

4.3.3 MPP/ZnPc-Doppelschichten

In dieser Arbeit sind fast ausschließlich organische hetero-p/n-Farbstoffkontakte untersucht worden, in denen vorzugsweise eine ZnPc-Schicht auf eine vorher auf einem ITO-Substrat abgeschiedene MPP-Schicht aufgebracht wird. In diesem Abschnitt werden Transmissions- und Reflexionsspektren sowie die optischen Konstanten der einzelnen Farbstoffe in einem solchen vorgestellt.

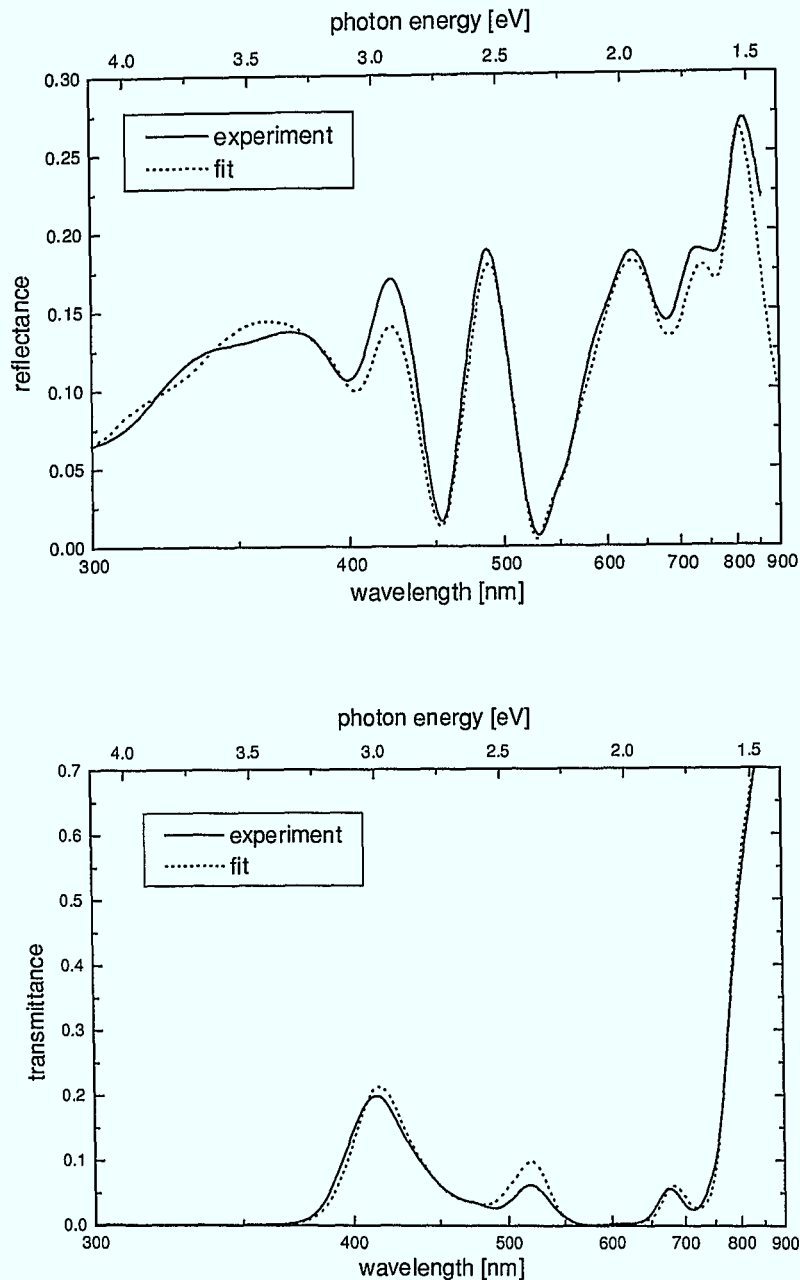


Abb. 4.14: Experimentell ermittelte optische Spektren einer MPP/ZnPc-Doppelschicht auf einem Quarzsubstrat im Vergleich mit den simulierten Spektren.
 [Probe U06_01A: Quarz / MPP (170 nm) / ZnPc (295 nm)]
 oben: Reflexionsspektren unten: Transmissionsspektren

In Abb. 4.14 und 4.15 sind zunächst wiederum die experimentellen Transmissions- und Reflexionsspektren den simulierten Spektren gegenübergestellt. Die Abb. 4.14 zeigt die Spektren des Probensystems Quarz / MPP (170 nm) / ZnPc (295 nm) und die Abb. 4.15 die des Systems Glassubstrat / ITO (30 nm) / MPP (20 nm) / ZnPc (220 nm). Bei der Simulation der Spektren sind die optischen Konstanten für MPP benutzt worden, die auf einem vergleichbaren Quarz, bzw. ITO-Substrat ermittelt worden sind. Variiert worden sind bei der Simulation nur die optischen Konstanten des Zinkphthalocyanins sowie die Schichtdicken der Farbstoffe.

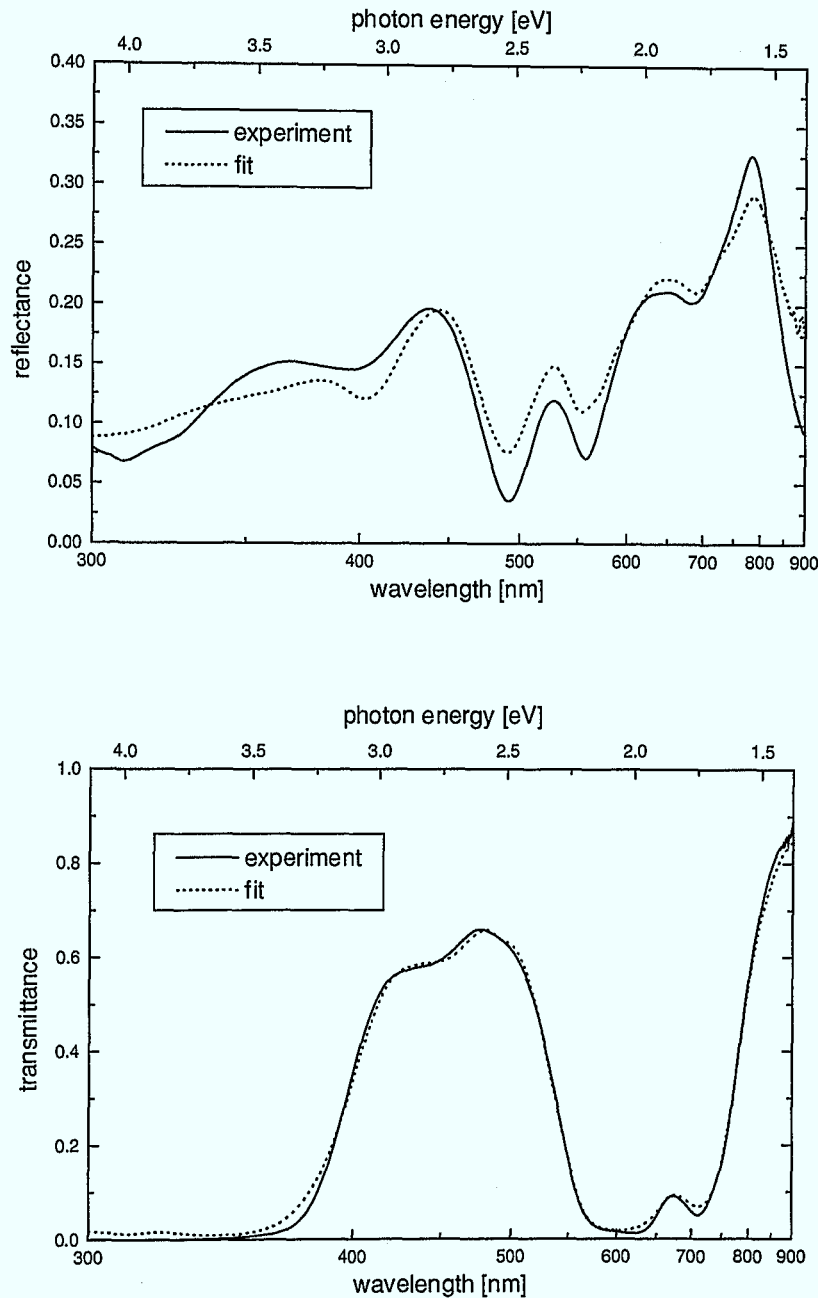


Abb. 4.15: Experimentell ermittelte optische Spektren einer MPP/ZnPc Doppelschicht auf einem mit ITO beschichtetem Glassubstrat im Vergleich mit den simulierten Spektren.
 [Probe J22: Glassubstrat / ITO (30 nm) / MPP (20 nm) / ZnPc (220 nm)]
 oben: Reflexionsspektren unten: Transmissionsspektren

Ein Variation der optischen Konstanten beider Farbstoffe verbessert zwar die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation, führt jedoch zu Problemen in Spektralbereichen, wo sich die Farbstoffabsorptionen überlagern. Eine eindeutige Zuordnung der Absorptionen zu einem bestimmten Farbstoff ist in diesen Bereichen oftmals nicht möglich.

Die Abb. 4.16 zeigt die effektiven optischen Konstanten und den effektiven Absorptionskoeffizienten der Phthalocyaninschichten im Schichtpaket, deren Transmissions- und Reflexionsspektren in Abb. 4.14 und Abb. 4.15 vorgestellt worden sind, im Vergleich

4. Ergebnisse

zu den optischen Konstanten aus Abb. 4.12 einer einzelnen ZnPc-Schicht auf einem Quarzsubstrat.

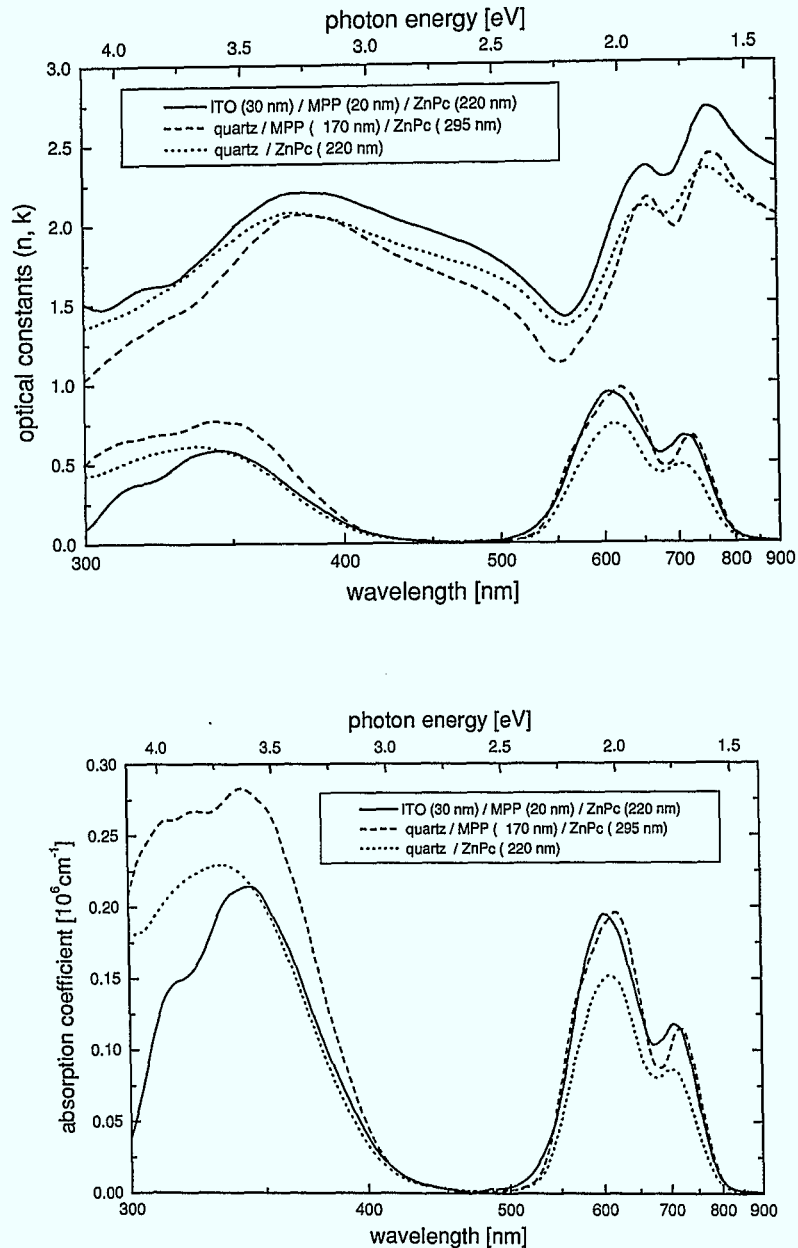


Abb. 4.16: Vergleich der optischen Materialkonstanten von ZnPc-Dünnschichten in unterschiedlichen Doppelschichtsystemen [J22: Glassubstrat / ITO (30 nm) / MPP (20 nm) / ZnPc (220 nm); U06_01A: Quarz / MPP (170 nm) / ZnPc (295 nm)] und in einem einzelnen Dünnschicht [U09_06N: Quarz / ZnPc (220 nm)].

oben: Optische Konstanten (n, k) unten: Absorptionskoeffizient α

Die Abb. 4.16 verdeutlicht, daß der Absorptionsindex bzw. der Absorptionskoeffizient des Phthalocyanins in den Farbstoffdoppelschichtsystemen größer ist als im Falle einer einzelnen Schicht. Sublimiert man die ZnPc-Schicht auf eine bereits sehr raue MPP-Schicht, so hat diese Rauigkeit Auswirkungen auf das Schichtwachstum der Phthalocyaninschicht, was sich in einer Änderung der effektiven optischen Konstanten bemerkbar machen kann. Nimmt beispielsweise die Kristallitgröße ab, so entstehen mehr Korngrenzen im Inneren der Schicht, die zu verstärkten Reflexionen im Inneren der Schicht führen könnte. Ferner hängt (vgl. Abb. 4.11) die Oszillatorenstärke von der Kristallmodifikation ab.

In Abb. 4.17 wird die direkte Transmission von ZnPc-Schichten unterschiedlicher Schichtdicke auf einer 66 nm dicken MPP-Schicht mit der diffusen Transmission verglichen. Im Spektralbereich der Q-Bande lässt sich auch im Falle von Doppelschichtsystemen eine mögliche diffuse Lichtstreuung an der ZnPc-Oberfläche vernachlässigen.

Die Tatsache, daß die optischen Konstanten der bislang untersuchten Farbstoffe eine leichte Abhängigkeit von der Farbstoffdicke zeigen, macht es zwingend notwendig, zur Bestimmung der Farbstoffschichtdicken und zur genauen Simulation der Photoströme eines photovoltaischen Bauteils die optischen Konstanten der Farbstoffe an jedem Bauteil neu zu bestimmen.

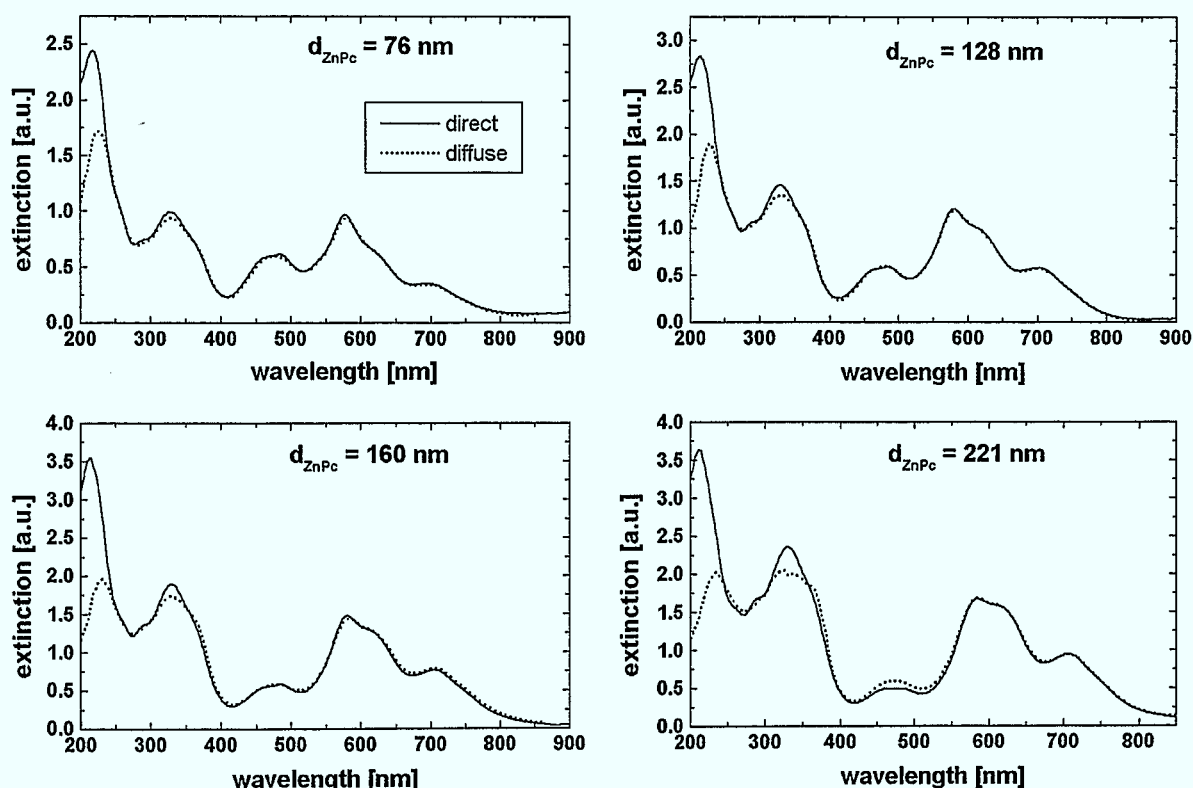


Abb. 4.17: Vergleich von diffuser und direkter Transmission unterschiedlich dicker ZnPc-Farbstoffschichten auf einer 66 nm dicken MPP-Schicht auf Quarzsubstraten.
[U09_03E: ZnPc (76 nm), U09_04J: ZnPc (128 nm), U09_05L: ZnPc (159 nm), U09_06N: ZnPc (221 nm)]

4.3.4 Alternative organische Materialien

Die in dieser Arbeit entwickelten und bestätigten Modelle zur Deutung der Photostromspektren von MPP / ZnPc-Kontakten sollen auch auf ihre Anwendbarkeit in bezug auf andere organische Materialien geprüft werden. Hierzu sind zunächst die optischen Konstanten der in Kap. 2 vorgeschlagenen organischen Substanzen mit den bereits ausführlich geschilderten Verfahren bestimmt worden.

Die Abb. 4.18-4.23 zeigen die experimentellen und simulierten Transmissions- und Reflexionsspektren sowie die optischen Konstanten und Absorptionskoeffizienten von dünnen Schichten des Fulleren C_{60} sowie der organischen Farbstoffe T8 und PV auf Quarzsubstraten.

4. Ergebnisse

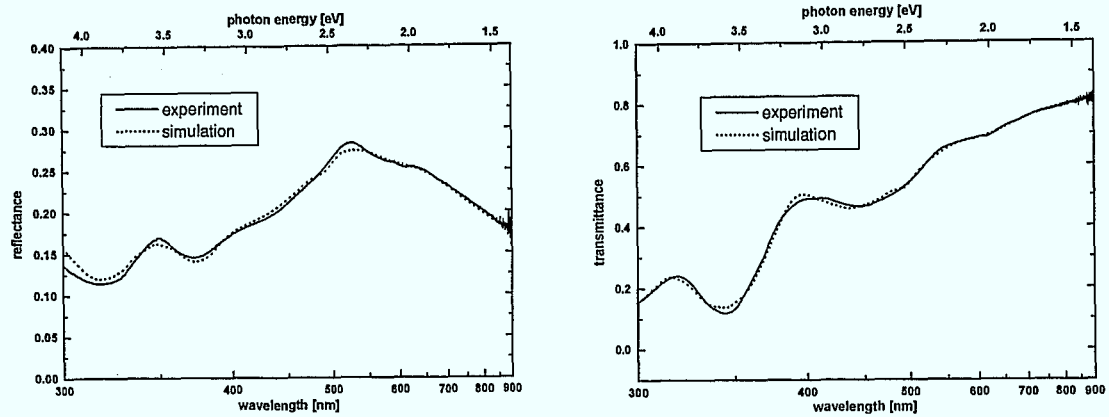


Abb. 4.18: Experimentell ermittelte optische Spektren eines C_{60} -Dünnsfilms auf Quarzsubstraten im Vergleich mit den simulierten Spektren
[C60_001: Quarz / C_{60} (66 nm)] links: Reflexionsspektren, rechts: Transmissionsspektren

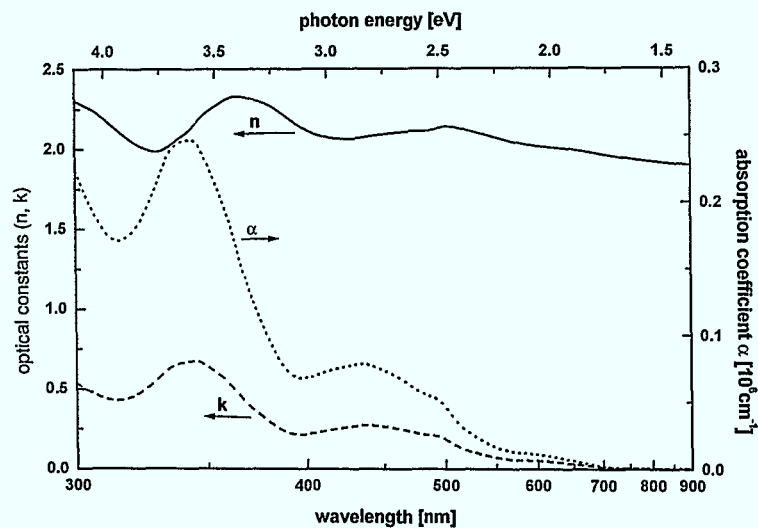


Abb. 4.19: Optische Materialkonstanten eines C_{60} Dünnsfilms auf einem Quarzsubstrat.
[C60_001: Quarz / C_{60} (66 nm)]

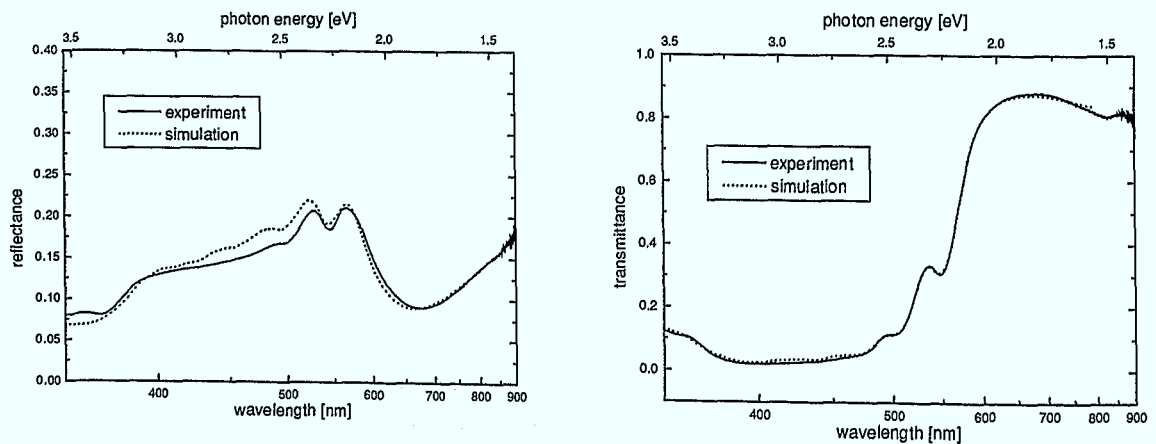


Abb. 4.20: Experimentell ermittelte optische Spektren eines 8T-Dünnsfilms auf Quarzsubstraten im Vergleich mit den simulierten Spektren
[U17_07N: Quarz / 8T (163 nm)] links: Reflexionsspektren, rechts: Transmissionsspektren

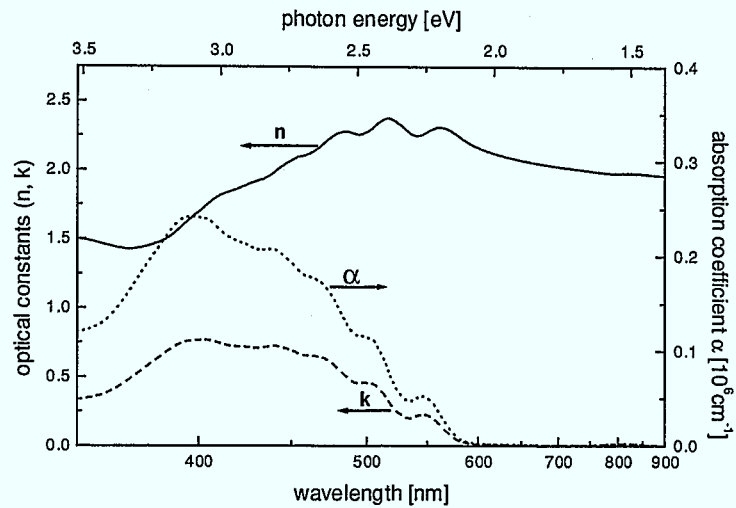


Abb. 4.21: Optische Materialkonstanten des 8T-Dünnsfilms aus Abb. 4.20
[U17_07N: Quarz / 8T (163 nm)]

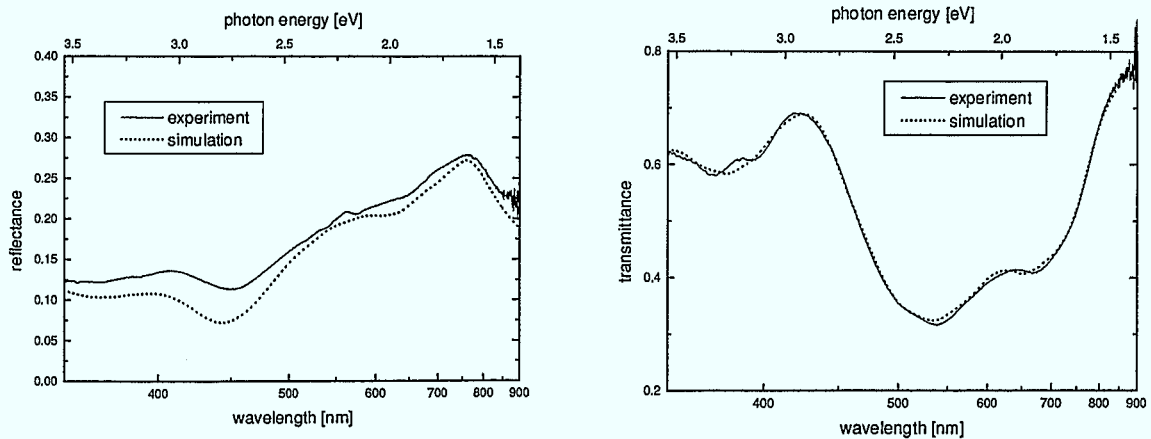


Abb. 4.22: Experimentell ermittelte optische Spektren eines PV-Dünnsfilms auf Quarzsubstraten im Vergleich mit den simulierten Spektren
[PV_001: Quarz / PV (66 nm)] a) Reflexionsspektren, b) Transmissionsspektren

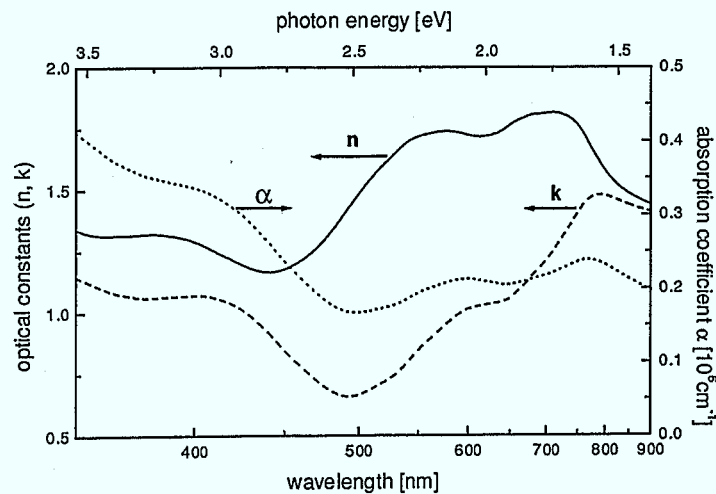


Abb. 4.23: Optische Materialkonstanten des PV-Dünnsfilms aus Abb. 4.22
[PV_001: Quarz / PV (66 nm)]

4.4 Strom/Spannungskennlinien

Die Messung der Strom-Spannungskennlinien organischer Solarzellen im Dunkeln und unter Beleuchtung ist zusammen mit der Messung der Photostromspektren eine der einfachsten aber zugleich auch aussagekräftigsten Untersuchungsmethoden zur Klärung elektrischer und optoelektronischer Prozesse. Anhand der experimentellen Kennlinien lassen sich beispielsweise Aussagen über das Gleichrichterverhalten von Kontakten und deren Position innerhalb des organischen Dünnschichtsystems machen. Ferner liefern die unter solarer oder monochromatischer Beleuchtung erhaltenen experimentellen Daten Erkenntnisse über die photovoltaische Aktivität der Probe und die Lage der aktiven Bereiche innerhalb der Probe. Im Hinblick auf die Bestimmung des Wirkungsgrades der untersuchten organischen Solarzellen kommt den unter solarer Beleuchtung gemessenen Kennlinien eine besondere Bedeutung zu.

In den nächsten beiden Abschnitten werden zunächst Dunkel- und Hellkennlinien vorgestellt, die an MPP/ZnPc erhalten worden sind. Für einige Kennlinien werden durch Fit der experimentellen Daten die Parameter der Elemente des Ersatzschaltbildes aus Abschnitt 2.3.4 bestimmt.

Das Unterkapitel schließt mit der Vorstellung von Strom-Spannungsmessungen an organischen Solarzellen basierend auf Octathiophen (8T) im Kontakt mit dem Perylenderivat PV.

4.4.1 Dunkelkennlinien von MPP/ZnPc-Systemen

Die Messung der Strom-Spannungscharakteristik nach der Herstellung dient in erster Linie zur Bewertung der Qualität der untersuchten Zelle. Für die späteren photostromspektroskopischen Untersuchungen sind nach Möglichkeit nur Zellen verwendet worden, deren Dunkelkennlinien ein eindeutiges gleichrichtendes Verhalten zeigen. Bei allen folgenden elektrischen und optoelektronischen Messungen sind die Proben derart kontaktiert worden, daß die in den Abbildungen angegebene Spannung die Potentialdifferenz zu der Metallrückelektrode gegenüber der ITO-Elektrode darstellt.

Die Dunkelkennlinien aus Abb. 4.24 sind an MPP/ZnPc-Kontakten bestimmt worden. Die Proben unterscheiden sich lediglich durch unterschiedlich dicke ZnPc-Schichten. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Kennlinien aus Abb. 4.24a in Abb. 4.24b halblogarithmisch dargestellt, was eine genauere Untersuchung der Sperrströme gestattet.

Alle untersuchten Systeme zeigen ein eindeutiges Diodenverhalten, das sich in dem Verhältnis des Stromes in Vorwärtsrichtung zu dem in Sperrichtung, dem sogenannten Gleichrichtungsverhältnis (GL) äußert. In Tab. 4.4 sind die GLs der in Abb. 4.24 vorgestellten Kennlinien tabelliert. Die Probe J22 mit der dicksten ZnPc-Schicht (220 nm) zeigt bei ± 0.5 V das größte Gleichrichtungsverhältnis von ungefähr 22. Die Probe J24 zeigt mit circa 4 das kleinste GL, was auf den sehr hohen Strom in Sperrichtung zurückzuführen ist. Unter Vorwärtspolarisation zeigt sich, daß die Steigung der Kennlinien mit abnehmender ZnPc-Schichtdicke zunimmt.

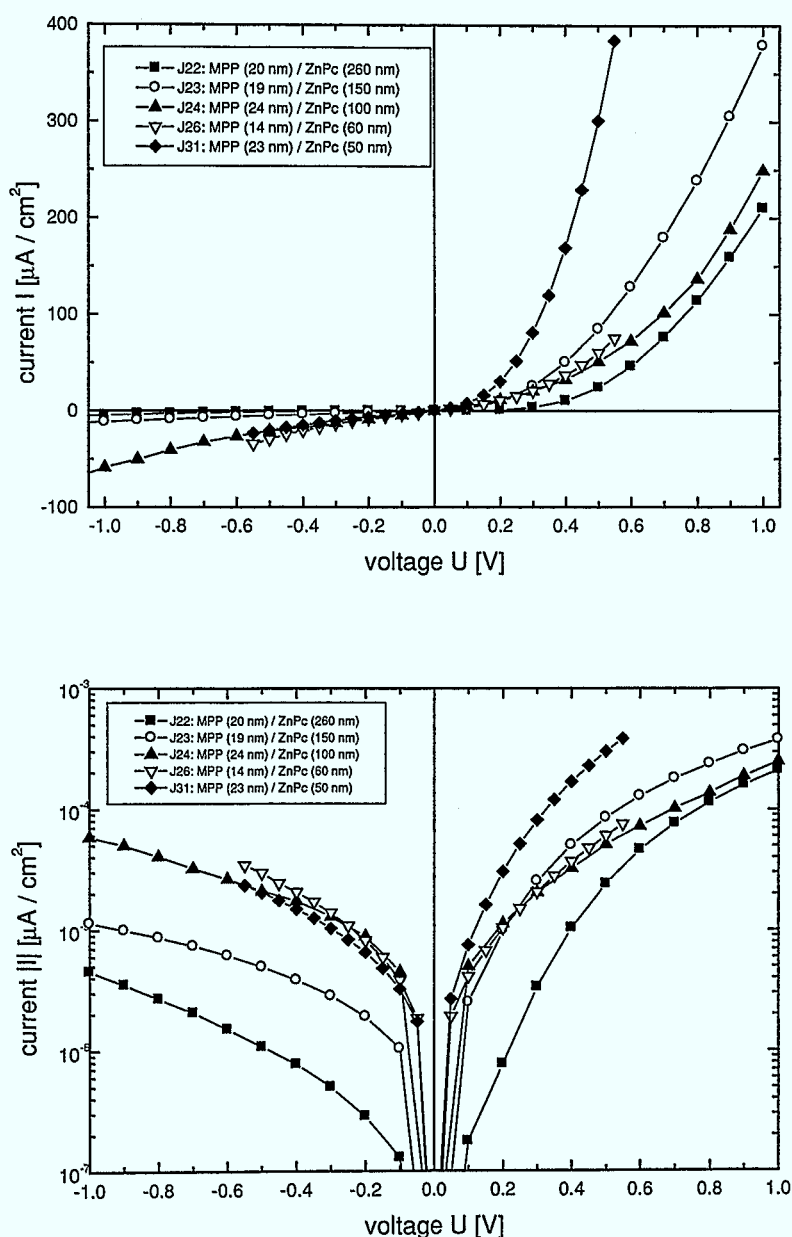


Abb. 4.24: Strom-Spannungskennlinien organischer Solarzellen basierend auf ITO (30 nm)/MPP/ZnPc/Au. Probenamen und Schichtdickenangaben siehe Abbildung.
oben: lineare Darstellung des Stroms I
unten: halblogarithmische Darstellung des Strombetrags $|I|$

Für die Zelle J22 mit der 260 nm dicken ZnPc-Schicht ist die Steigung am kleinsten und für die Probe J31 mit der nur 50 nm dicken Schicht ist sie am größten. Alle anderen Proben liegen entsprechend in der Reihenfolge ihrer Schichtdicken dazwischen. Lediglich die Probe J23 mit einer 150 nm dicken Phthalocyaninschicht weicht von dieser Systematik ab. Unter der Annahme, daß das Perylen n-leitende und das ZnPc p-leitend Eigenschaften besitzt, läßt sich die beobachtete Diodencharakteristik aufgrund der gewählten Polung der Probe nur unter Annahme eines gleichrichtenden p/n-Kontaktes an der Berührungsfläche der beiden organischen Materialien erklären. Gleichrichtende Kontakte an den Elektroden würden zu einem entgegengesetzten Diodenverhalten führen, d. h. Durchlaß- und Sperrbereich wären gegenüber der p/n-Diode vertauscht.

4. Ergebnisse

Die erhaltenen Dunkelkennlinien können mit Hilfe des in Kapitel 2 vorgestellten Ersatzschaltbildes quantitativ modelliert werden. Zur Bestimmung der Parameter der Elemente des Ersatzschaltbildes werden die Diodenparameter in der transcendente Gleichung (2.17) solange variiert, bis die Abweichung zwischen Experiment und Simulation über den gesamten gemessenen Spannungsbereich minimal ist.

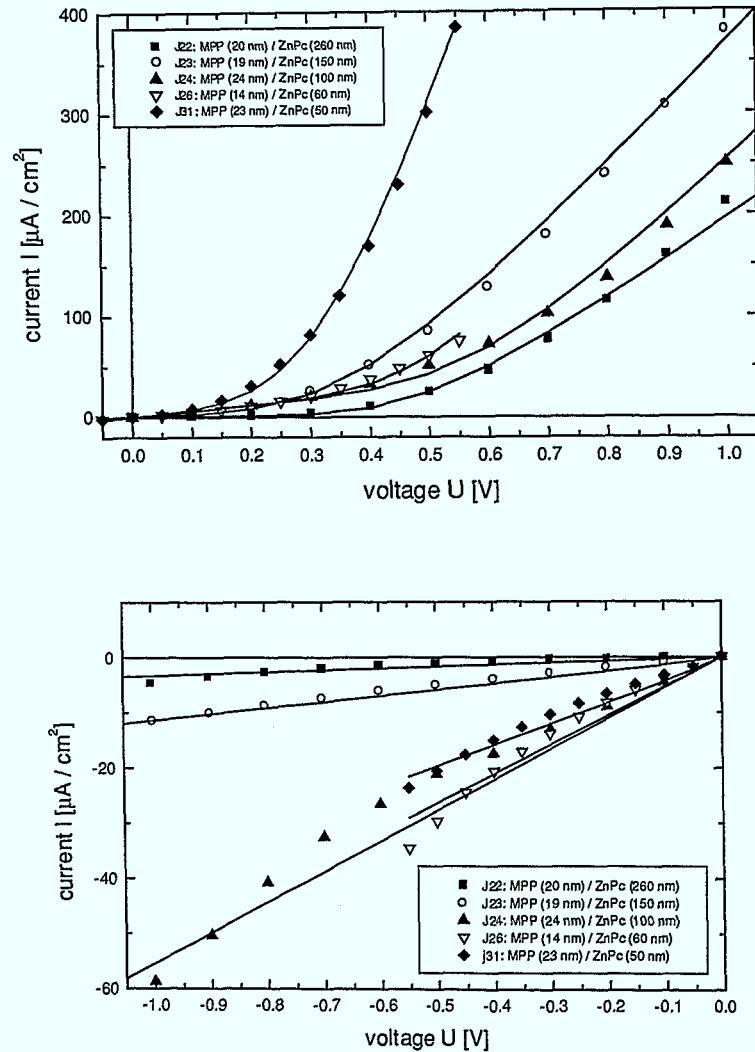


Abb. 4.25: Vergleich zwischen den experimentellen (vgl. Abb. 4.24) und simulierten I/U -Kennlinien. oben: Durchlaßbereich unten: Sperrbereich

In Abb. 4.25 sind die simulierten Daten den experimentell bestimmten Daten von I und U aus Abb. 4.24 gegenübergestellt, getrennt für Durchlaß- und Sperrbereich. Die durch die Simulation bestimmten Parameter der Elemente des Ersatzschaltbildes sind ebenfalls in Tabelle 4.4 festgehalten. Auf die Problematik der Verwendung der idealen Diodengleichung zur Ermittlung der Ströme im Sperrbereich für Idealitätsfaktoren größer als eins wird im Diskussionsteil näher eingegangen.

Der Zusammenhang zwischen ZnPC-Schichtdicke und den ermittelten Parametern für Serien- und Parallelwiderstand ist in Abb. 4.26 graphisch verdeutlicht. Mit zunehmender Schichtdicke nehmen sowohl R_{SH} als auch R_S zu. Im Falle des Serienwiderstandes ist dies auf die schlechte Leitfähigkeit des ZnPCs zurückzuführen, während der Parallelwiderstand aufgrund verminderter Kurzschlußbildung durch das aufgedampfte Metall des Rückkontaktes ansteigt.

Probe	d_{MPP} [nm]	d_{ZnPc} [nm]	GL (+/- 0.5V)	R_{SH} [k Ω]	R_S [k Ω]	n	I_0 [nA]
J22	20	220	22,2	298	2,2	2,5	19
J23	19	150	17,1	89	1,5	2,57	361
J24	24	100	4,1	17	1,6	2,51	20
J26	14	60	4,9	18	1,0	2,6	51
J31	23	50	14,7	26	0,5	2,21	714

Tab. 4.4: Schichtdicken (d_{MPP} und d_{ZnPc}), Gleichrichtungsverhältnis (GL) und Parameter der Elemente des Ersatzschaltbildes (R_{SH} , R_S , n , I_0) aus Abschnitt 2.3.4 im Dunkeln für die in Abb. 4.24 vorgestellten organischen Solarzellen.

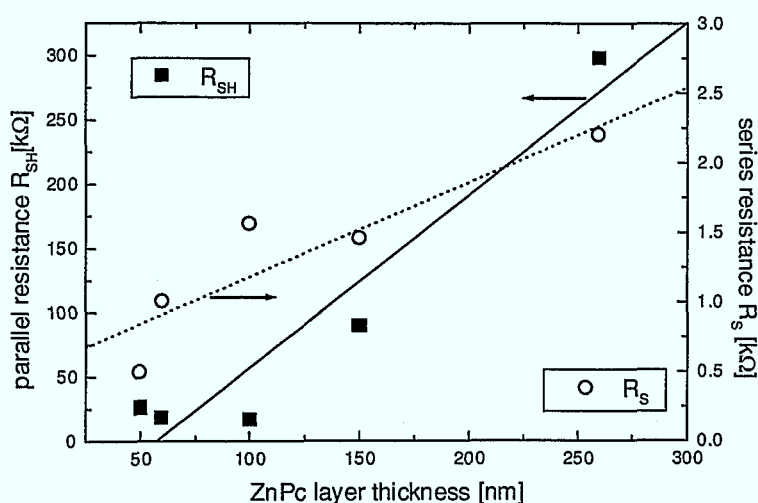


Abb. 4.26: Abhängigkeit der Parallel- und Serienwiderstände aus Tabelle 4.4 von der Dicke der ZnPc-Schicht.

Je dünner die Zinkphthalocyaninschicht gewählt worden ist, desto größer ist die Zahl der kurzgeschlossenen und damit für elektrische Untersuchungen unbrauchbaren Zellen geworden. Aber nicht nur die hohe Kurzschlußwahrscheinlichkeit bei dünneren Zellen macht es schwer, zu reproduzierbaren Ergebnissen zu kommen, sondern auch die Alterungseffekte der Zellen, die sich in fast allen untersuchten Systemen auch in den I/U-Kennlinien bemerkbar machten. In Abb. 4.27 wird die Alterung des Probensystems [ITO (30 nm)/MPP (30 nm)/ZnPc (220 nm)/Au (40 nm)] veranschaulicht. Zusätzlich zu den experimentell bestimmten Werten sind die simulierten Daten dargestellt. Die Parameter der Elemente des Ersatzschaltbildes sind zusammen mit dem Gleichrichtungsverhältnis der Tabelle 4.5 zu entnehmen.

Zeitpunkt	GL (+/- 0.5V)	R_{SH} / M Ω	R_S / k Ω	n	I_0 / nA
1 Tag	5,9	2,24	0,23	1	1,46
1 Woche	56,0	1,23	6,8	1,5	2,4
6 Monate	242	0,31	0,15	1,6	4

Tab. 4.5: Änderung der Parameter der Elemente des Ersatzschaltbildes im Laufe einer sechsmonatigen Lagerung der Probe in Umgebungsluft.

Am deutlichsten ist der Alterungseffekt am Gleichrichtungsverhältnis zu erkennen, welches nach sechs Monaten ca. 40 mal größer ist als einen Tag nach der Herstellung. Das Altern scheint daher, was das Diodenverhalten angeht, einen durchaus positiven Einfluß zu haben. Der Idealitätsfaktor steigt, beginnend mit eins, nach der Herstellung auf höhere Werte bei entsprechend langer Lagerung in normaler Atmosphäre. Dies könnte ein Hinweis auf zeitlich zunehmende Rekombinationsprozesse sein. Dieser Themenkomplex wird im Zusammenhang mit den Experimenten in definierten Gasatmosphären sowie im Diskussionsteil eingehender behandelt.

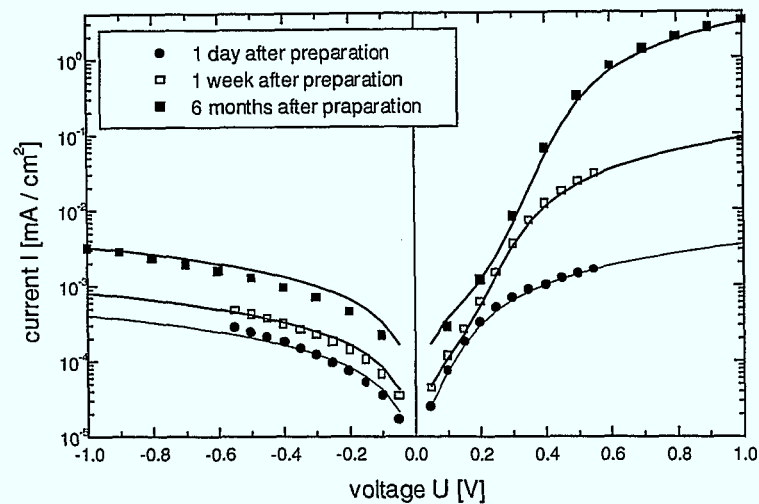


Abb. 4.27: Alterungseffekte durch eine sechsmonatige Lagerung in Umgebungsatmosphäre.
[J40: Glas / ITO (30 nm) / MPP (30 nm) / ZnPc (220 nm) / Au (40 nm)]

4.4.2 Hellkennlinien von MPP/ZnPc-Systemen

Die Strom-Spannungskennlinien unter Beleuchtung lassen sich mit Hilfe von Gl. (2.16) beschreiben. Zur Beschreibung der Diodencharakteristik im Dunkeln, ist vom Strom I der Photostrom I_{photo} zu subtrahieren. Bei einer idealen Diode, d. h. Serienwiderstand gleich null und Parallelwiderstand gleich unendlich, ist die Hellkennlinie lediglich um I_{photo} parallel zur Spannungsachse verschoben. Müssen hingegen die Widerstände berücksichtigt werden, so ändern sich aufgrund des um I_{photo} geänderten Stromflusses die Spannungsabfälle an dem Serienwiderstand, was daher ebenfalls eine Änderung des Spannungsabfalls über der Parallelschaltung aus Diode und Parallelwiderstand zur Folge hat (vgl. Ersatzschaltbild aus Abschnitt 2.3.4). Unter Beleuchtung kann daher die Strom/Spannungscharakteristik einer realen Diode eine ganz andere Form aufweisen als im Dunkeln. Hinzu kommt bei allen photoleitenden Materialkombinationen der Einfluß der Belichtung auf den Serienwiderstand, der zusätzlich vom Verhältnis von Schichtdicke zur Eindringtiefe des Lichtes abhängig ist.

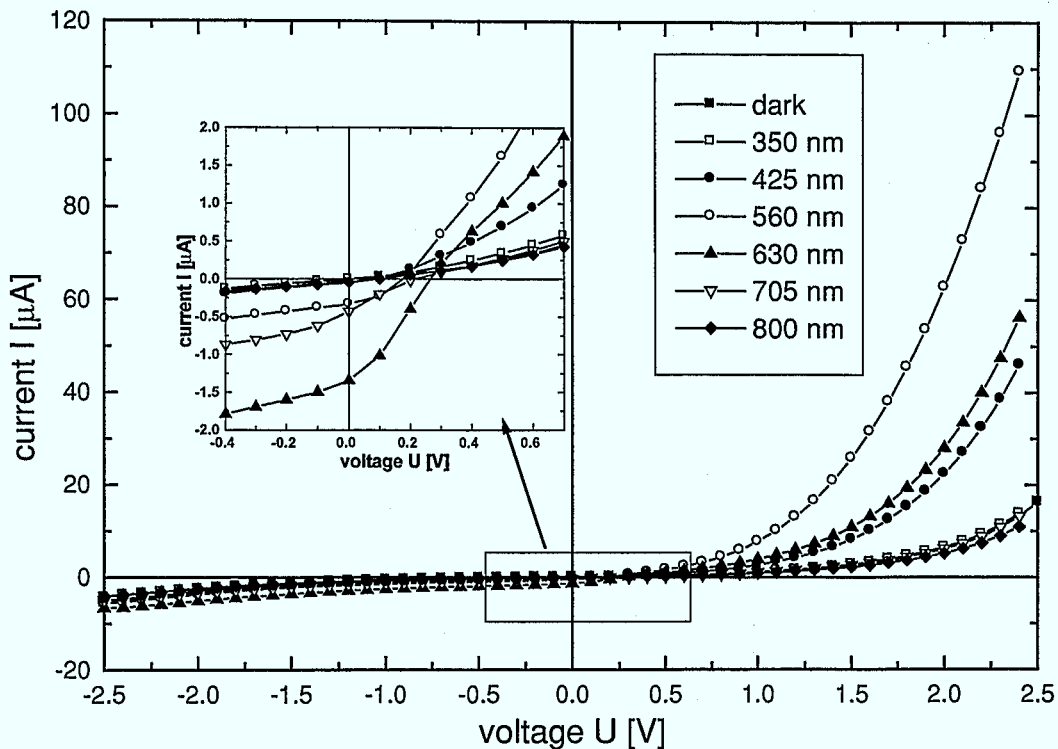


Abb. 4.28: Vergleich von Dunkel- und Hellkennlinien für verschiedene monochromatische Beleuchtungen.
 [U06_04J: Glas / ITO (30 nm) / MPP (170 nm) / ZnPc (295 nm) / Au (40 nm)]

Die Abb. 4.28 zeigt Kennlinien der Probe U06 im Dunkeln und für Beleuchtung mit verschiedenen Wellenlängen. Alle beleuchteten Proben zeigen einen deutlichen, wenn auch kleinen photovoltaischen Effekt. Der Kurzschlußphotostrom ist negativ, was unter der Annahme eines n -leitenden Charakters des MPPs und p -leitenden Charakters des ZnPcs und der gewählten Polung der Probe nur der Fall sein kann, wenn der Photostrom am Kontakt der beiden organischen Materialien generiert wird (vgl. Abschnitt 2.3). Die Kennlinien im Durchlaßbereich weisen deutlich unterschiedliche Steigungen auf. Dies ist mit einem unter Beleuchtung geänderten Serienwiderstand zu erklären. Dieser wellenlängenabhängige Effekt der Photoleitung in den organischen Materialien bewirkt eine Änderung der Steigung, die für die untersuchten Wellenlängen des Lichtes bei $\lambda = 560$ nm maximal ist. Im Kleinspannungsbereich, $|U| < 0,5$ V, überlagern sich die Einflüsse von primärem Photostrom (photovoltaischer Effekt) und Photoleitung (Verringerung des Serienwiderstandes der Probe unter Beleuchtung) auf die Diodencharakteristik. Bei sehr großer Vorwärtspolarisation der Diode sollte aber der Effekt des Photostroms gegenüber dem der Photoleitung zu vernachlässigen sein.

Die Photoleitung läßt sich, wie in Kapitel 5 geschildert wird, durch eine geänderte Majoritätsladungsträgerkonzentration unter Beleuchtung erklären. Aufgrund von Rekombinationsprozessen ist der Zusammenhang zwischen der Lichtintensität und der Photoleitung im allgemeinen nicht linear. Für einen reinen bimolekularen Rekombinationsprozeß, wie er in intrinsischen Halbleitern zu beobachten ist, hängt die Änderung der Leitfähigkeit unter Beleuchtung wurzelförmig von der Lichtintensität ab (vgl. Abschnitt 5.1.4 und [101]).

Zur Untersuchung des Photoleitungseffektes sind Kennlinien unter monochromatischer Beleuchtung an der bereits in Abb. 4.28 vorgestellten Probe bei verschiedenen Lichtintensitäten aufgenommen worden. Zur Ermittlung der Photoleitfähigkeit ist von der Leitfähigkeit dieser Kennlinien, der Steigung in jedem Punkt, die Leitfähigkeit im Dunkeln subtrahiert worden, d. h. der Anteil der differentiellen Photoleitung an der gesamten Leitfähigkeit ist somit

$$\sigma_{\text{Photo}} = \Delta\sigma = \sigma_{\text{hell}} - \sigma_{\text{dunkel}} = \left(\frac{dI}{dU} \right)_{\text{hell}} - \left(\frac{dI}{dU} \right)_{\text{dunkel}}. \quad (4.1)$$

Bei einer realen Diode ändern sich bei Änderung des Stromflusses aufgrund der Widerstandseffekte auch die Spannungsabfälle an der Diode, was zu einer Änderung der Diodencharakteristik und damit zu einem intensitätsabhängigen Anteil in σ_{Photo} führen kann. In den Spannungsbereichen, in denen der Strom eindeutig durch den Serienwiderstand und nicht mehr durch das Diodenverhalten bestimmt wird, sollte die Photoleitung σ_{Photo} nur noch durch den Volumenwiderstand bestimmt sein.

In Abb. 4.29 ist die nach Gl. 4.1 bestimmte Leitfähigkeit für die Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge 475 nm für verschiedene Spannungen dargestellt. Bei einer doppellogarithmischen Auftragung von Photoleitfähigkeit und Intensität sollte sich eine Gerade mit der Steigung γ , dem Exponenten der Intensitätsabhängigkeit, ergeben, wobei angenommen worden ist, das für den Zusammenhang zwischen Photoleitung und Lichtintensität, $\sigma_{\text{Photo}} \propto I_{\text{Licht}}^\gamma$ gilt. Der Intensitätsexponent liegt mit Ausnahme des Kurzschlußfalls zwischen 0,24 und 0,27, also weit entfernt von dem für bimolekulare Rekombination erwarteten Wert von 0,5 [101].

Ein intensitätsabhängiger Kurzschlußstrom einer idealen Diode ändert zwar den Schnittpunkt mit der Stromachse, jedoch nicht die Steigung unter der die Kennlinie die Stromachse schneidet, die bei einer idealen Diode nach Gl. (2.12) den Betrag eI_0/kT aufweist, und damit zu einem γ von null führen sollte. Bei einer realen Diode kann die Steigung der Kennlinie im Schnittpunkt mit der Stromachse vom Serienwiderstand und daher über dessen Intensitätsabhängigkeit von der Lichtintensität abhängen. Unter Kurzschlußbedingungen sollte γ um so stärker von null abweichen, je größer der Einfluß des Serienwiderstandes auf den Kurzschlußphotostrom wird.

In Abb. 4.30 sind die Intensitätsabhängigkeiten der photovoltaischen Kenngrößen Kurzschlußstrom und offene Klemmenspannung ebenfalls für eine monochromatische Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge 475 nm dargestellt. Der Kurzschlußstrom ist der Lichtintensität direkt proportional, $\gamma = 1$, während die offenen Klemmenspannung nicht, wie für eine ideale Diode erwartet, proportional zum Logarithmus der Lichtintensität ist.

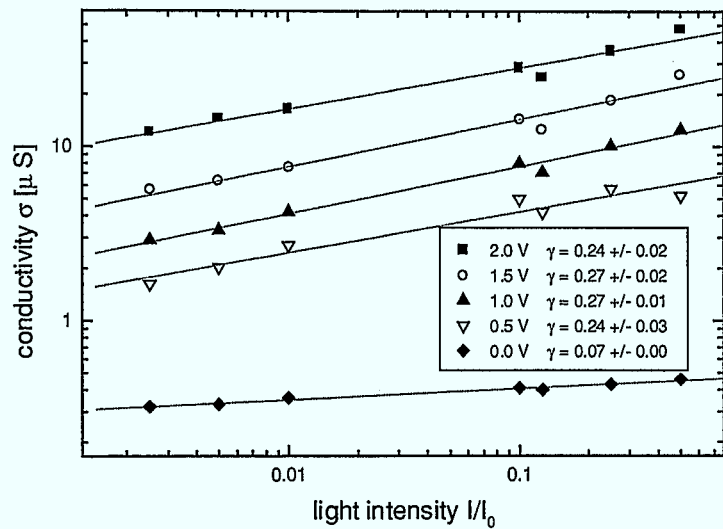


Abb. 4.29: Leitfähigkeit σ als Funktion der Lichtintensität für verschiedene angelegte Spannungen bei monochromatischer Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge 475 nm, ermittelt aus der Steigung der entsprechenden, bei unterschiedlichen Lichtintensitäten gemessenen Kennlinien.
[U06_04J: Glas / ITO (30 nm) / MPP (170 nm) / ZnPc (295 nm) / Au (40 nm)]

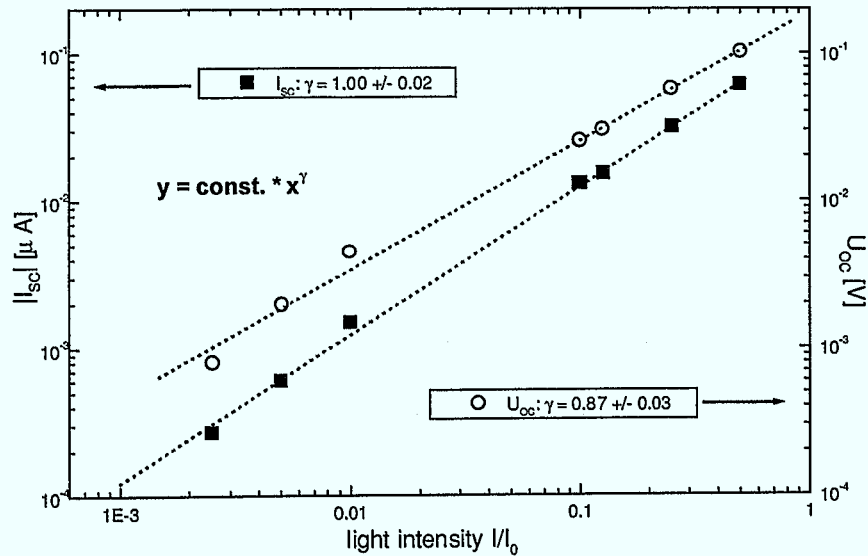


Abb. 4.30: I_{sc} und U_{oc} als Funktion der Lichtintensität für $\lambda = 475$ nm ermittelt aus der entsprechenden Kennlinie in der Abb. 4.28.
[U06_04J: Glas / ITO (30 nm) / MPP (170 nm) / ZnPc (295 nm) / Au (40 nm)]

Die gleichen Untersuchungen sind auch mit Licht der Wellenlängen 560 nm, Abb. 4.31 und Abb. 4.32, und 620 nm, Abb. 4.33 und Abb. 4.34, durchgeführt worden. In beiden Fällen lässt sich die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Lichtintensität, Abb. 4.31 und Abb. 4.33, in zwei Bereiche einteilen. Im Bereich höherer Lichtintensitäten, Bereich I, ergibt sich für beide Wellenlängen ein γ von ungefähr 0,5, wie es für einen bimolekularen Rekombinationseffekt zu erwarten wäre. Bei geringeren Lichtintensitäten, Bereich II, ermittelt man hingegen wieder

ein γ , das viel kleiner als 0,5 ist. Bei kleiner werdenen Lichtintensitäten sollte sich der Rekombinationsmechanismus von der bimolekularen hin zur monomolekularen Rekombination ändern, d. h. einen Anstieg von γ mit abnehmender Lichtintensität bewirken (vgl. Abschnitt 5.1.4 und [101]). Beobachtet wird jedoch ein entgegengesetztes Verhalten. Die Photoleitfähigkeit im Kurzschlußfall zeigt bei hohen Lichtintensitäten eine deutliche Lichtintensitätsabhängigkeit von z. B. $\gamma > 0,5$ bei 620 nm. In diesen Intensitätsbereichen scheint der Volumenwiderstand einen großen Einfluß auf die Steigung der Diodenkennlinie um 0 V zu haben. Bei kleineren Lichtintensitäten nimmt γ bis auf 0,08 ab. Aus den Abbildungen 4.32 und 4.34 wird ersichtlich, daß sich nicht nur die Photoleitung bei 0 V, sondern auch die Abhängigkeit des Kurzschlußphotostroms selbst ändert, von $\gamma = 0,98$ bei 560 nm zu $\gamma = 0,95$ bei 620 nm, während die offene Klemmenspannung für diese Wellenlängen keine eindeutige Intensitätsabhängigkeit zeigt.

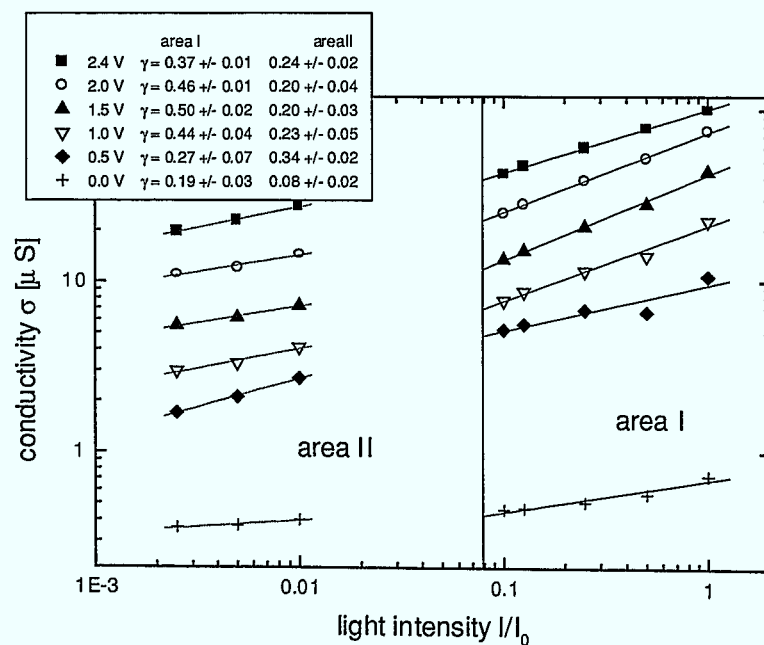


Abb. 4.31: Leitfähigkeit σ als Funktion der Lichtintensität für verschiedene angelegte Spannungen bei monochromatischer Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge 560 nm, ermittelt aus der Steigung der entsprechenden, bei unterschiedlichen Lichtintensitäten gemessenen Kennlinien.
[U06_04J: Glas/ITO (30 nm)/MPP (170 nm)/ZnPc (295 nm)/Au (40 nm)]

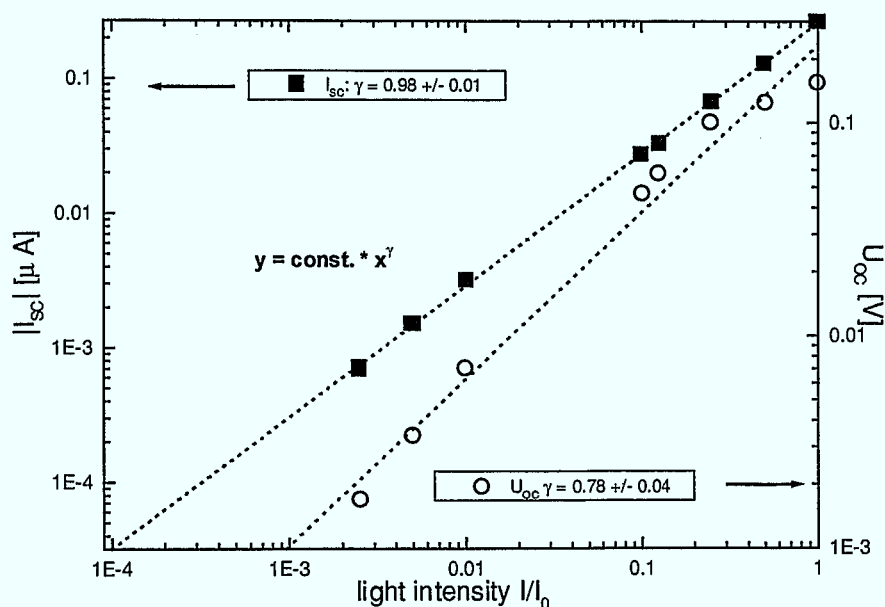


Abb. 4.32: I_{sc} und U_{oc} als Funktion der Lichtintensität für $\lambda = 560$ nm ermittelt aus der entsprechenden Kennlinie in der Abb. 4.28.
[U06_04J: Glas/ITO (30 nm)/MPP (170 nm)/ZnPc (295 nm)/Au (40 nm)]

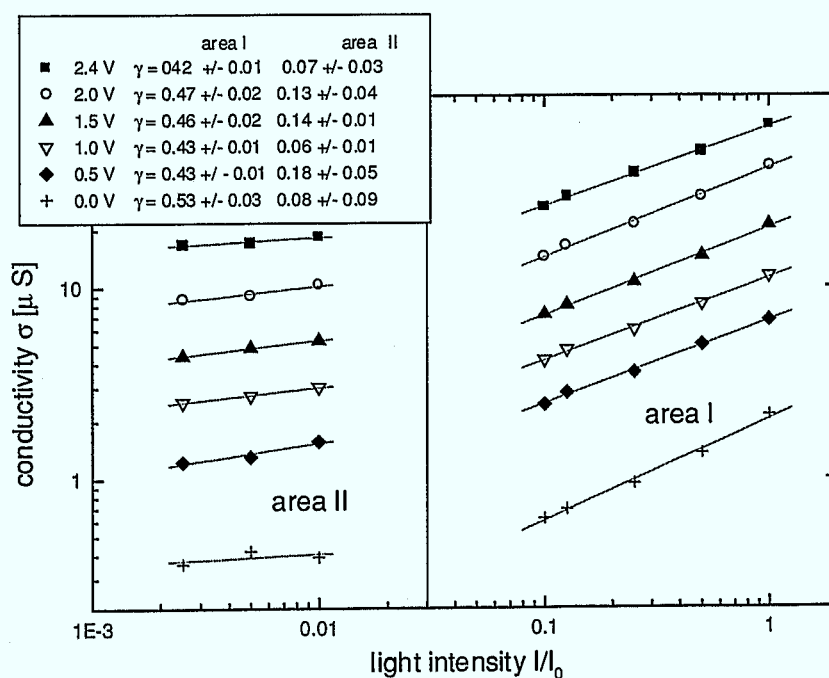


Abb. 4.33: Leitfähigkeit σ als Funktion der Lichtintensität für verschiedene angelegte Spannungen bei monochromatischer Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge 620 nm, ermittelt aus der Steigung der entsprechenden Kennlinie aus Abb. 4.28.
[U06_04J: Glas / ITO (30 nm) / MPP (170 nm) / ZnPc (295 nm) / Au (40 nm)]

4. Ergebnisse

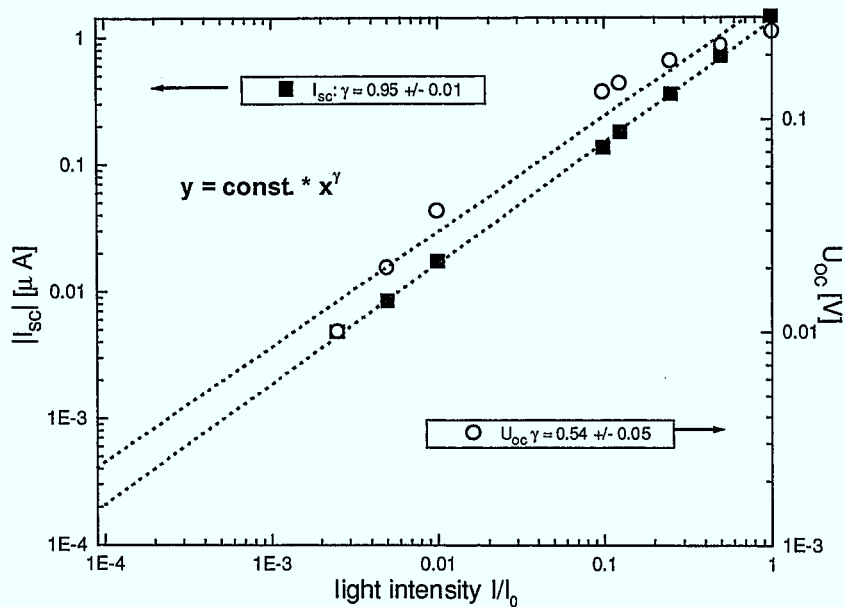


Abb. 4.34: I_{sc} und U_{oc} als Funktion der Lichtintensität für $\lambda = 620$ nm, ermittelt aus der Steigung der entsprechenden, bei unterschiedlichen Lichtintensitäten gemessenen Kennlinien.
[U06_04J: Glas/ITO (30 nm)/MPP (170 nm)/ZnPc (295 nm)/Au (40 nm)]

Zur Bestimmung des Wirkungsgrades sind die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten organischen Solarzellen auch polychromatisch mit dem Licht des Sonnensimulators beleuchtet worden. Durch Einfügen von Metallgittern zwischen Probe und Lichtquelle lässt sich die Intensität, die mit einer kalibrierten Solarzelle gemessen wird, variieren. In Abb. 4.35 sind die Kennlinien der schon in Abb. 4.24 vorgestellten Probe J22 unter AM 1,5 Beleuchtung für verschiedene Lichtintensitäten gezeigt.

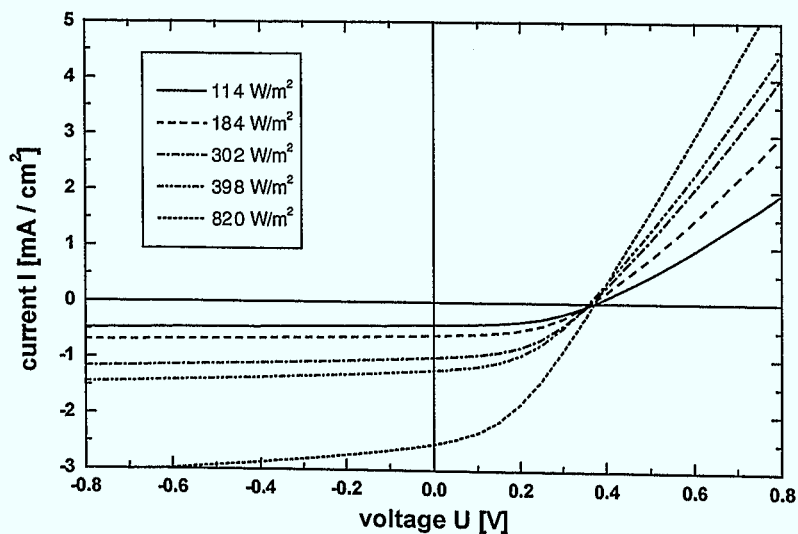


Abb. 4.35: I/U -Kennlinien einer organischen Solarzelle vom Typ ITO / MPP / ZnPc / Au unter AM 1,5-Beleuchtung mit verschiedenen Lichtintensitäten.
[J22: Glas / ITO (30 nm) / MPP (20 nm) / ZnPc (260 nm)]

Der Kurzschlußphotostrom I_{SC} und die Steigung der Kennlinien im Durchlaßbereich zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Lichtintensität, während die offene Klemmenspannung U_{OC} nahezu intensitätsunabhängig ist. Die Abb. 4.36 verdeutlicht den linearen Zusammenhang zwischen Lichtintensität und Kurzschlußstrom. Die Intensitätsabhängigkeit des Füllfaktors und des energetischen Wirkungsgrades sind in den Abb. 4.37 und 4.38 veranschaulicht. Da der Füllfaktor mit steigender Intensität sinkt, die offene Klemmenspannung konstant bleibt und der Kurzschlußphotostrom linear mit der Lichtintensität ansteigt, nimmt der energetische Wirkungsgrad dieser Solarzelle mit steigender Lichtintensität ab und liegt je nach verwendeter Lichtintensität zwischen 0,4 % und 0,6 %.

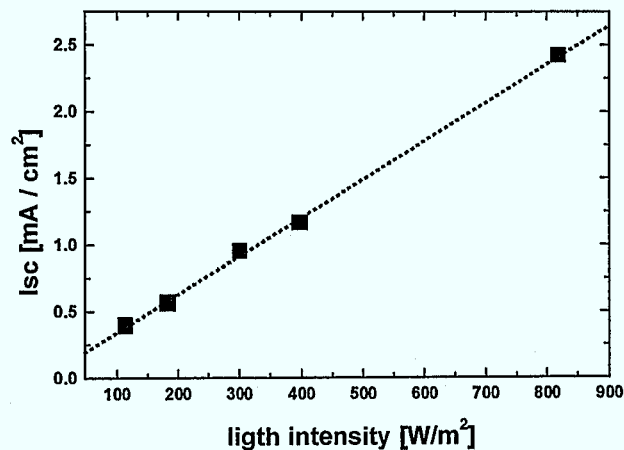


Abb. 4.36: Zusammenhang zwischen I_{SC} und der Lichtintensität, ermittelt aus den Kennlinien in Abb. 4.35. [J22: Glas / ITO (30 nm) / MPP (20 nm) / ZnPc (260 nm)]

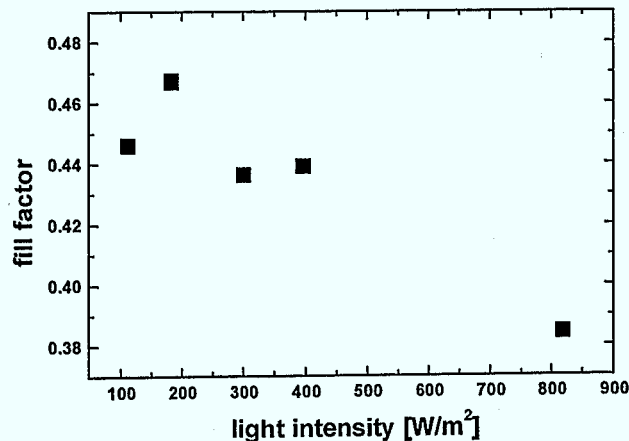


Abb. 4.37: Zusammenhang zwischen dem Füllfaktor und der Lichtintensität, ermittelt aus den Kennlinien in Abb. 4.35. [J22: Glas / ITO (30 nm) / MPP (20 nm) / ZnPc (260 nm)]

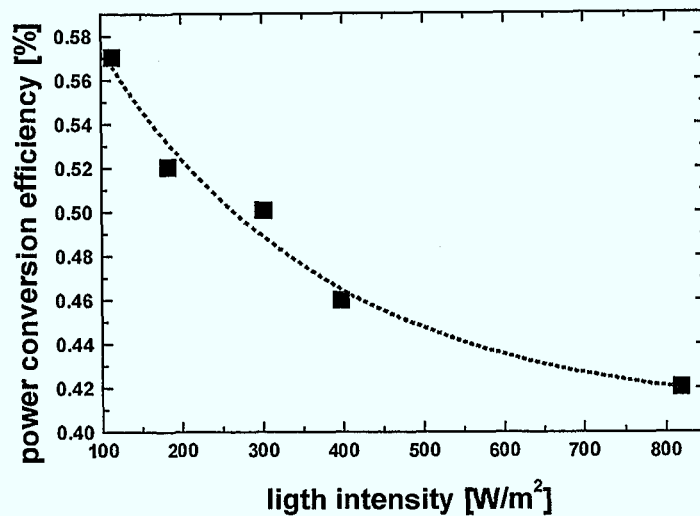


Abb. 4.38: Zusammenhang zwischen dem solaren Wirkungsgrad und der Lichtintensität, ermittelt aus den Kennlinien in Abb. 4.35.
[J22: Glas / ITO (30 nm) / MPP (20 nm) / ZnPc (260 nm)]

Die Parameter der Elemente des Ersatzschaltbildes aus Abschnitt 2.3.4 unter Berücksichtigung des Stromgenerators sind genau wie bei den Dunkelkennlinien durch Minimierung der Abweichung zwischen Experiment und Simulation gewonnen worden. Die Abb. 4.39 zeigt den Vergleich zwischen Experiment und Simulation für die bereits in Abb. 4.35 vorgestellte Kennlinie unter AM 1.5 (820 W/m²) Beleuchtungsbedingungen. Ein Vergleich der ebenfalls in Abb. 4.39 aufgelisteten Parameter mit den an der gleichen Probe im Dunkeln bestimmten Parametern zeigt zunächst, daß sich alle Parameter unter Beleuchtung geändert haben. Insbesondere nimmt der Serienwiderstand unter Beleuchtung sehr deutlich ab, was auf einen sehr großen Einfluß der Photoleitung zurückzuführen ist. Der Parallelwiderstand ändert sich ähnlich drastisch wie der Serienwiderstand. Auf die möglichen Ursachen für diese anscheinende Intensitätsabhängigkeit des Parallelwiderstandes wird im Diskussionsteil näher eingegangen.

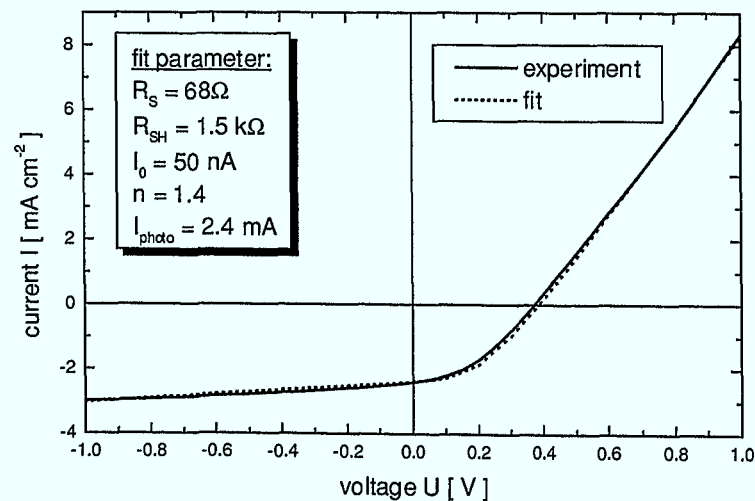


Abb. 4.39: Vergleich zwischen experimenteller und simulierter I/U-Kennlinie aus Abb. 4.35 für eine AM 1,5-Lichtintensität von 820 W/m² nach dem Ersatzschaltbild aus Abschnitt 2.3.4.
[J22: Glas / ITO (30 nm) / MPP (20 nm) / ZnPc (260 nm)]

Die Abb. 4.40 zeigt I/U-Kennlinien der Probe J40, deren Dunkelkennlinien bereits in Abb. 4.27 im Zusammenhang mit den beobachteten Alterungseffekten präsentiert worden sind. Der Kurzschlußphotostrom ist auch bei dieser Probe direkt proportional zur Lichtintensität. Aber auch die offene Klemmenspannung zeigt die Intensitätsabhängigkeit, die bei einer idealen Diode zu erwarten wäre: Die offene Klemmenspannung ist proportional zum Logarithmus der Lichtintensität (vgl. Abb. 4.41).

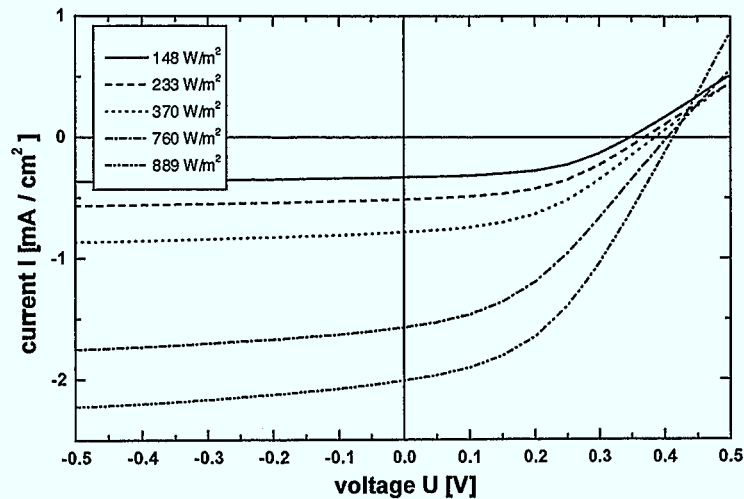


Abb. 4.40: I/U-Kennlinien einer organischen Solarzelle vom Typ ITO / MPP / ZnPc / Au unter AM 1,5-Beleuchtung mit verschiedenen Lichtintensitäten.
[J40_4b: Glas / ITO (30 nm) / MPP (30 nm) / ZnPc (220 nm)]

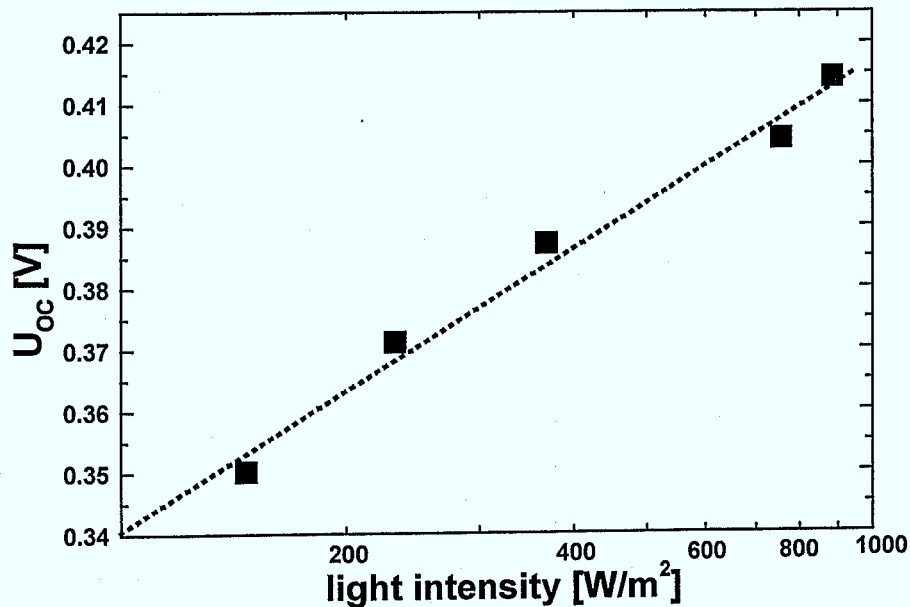


Abb. 4.41: Zusammenhang zwischen U_{OC} und der Lichtintensität, ermittelt aus den Kennlinien in Abb. 4.35. [J40_4b: Glas / ITO (30 nm) / MPP (30 nm) / ZnPc (220 nm)]

4.4.3 Strom/Spannungskennlinien alternativer organischer p/n-Dioden

In diesem Abschnitt werden einige Beispiele vorgestellt, in denen anstatt des p-leitenden Zinkphthalocyanin Octathiophen (8T) eingesetzt worden ist.

Die Abb. 4.42 zeigt zunächst eine Hell- und Dunkelkennlinie einer MPP/8T-Probe. Im Dunkeln ist ein deutliches Gleichrichtungsverhalten zu erkennen. Die Diode wird in Durchlaßrichtung betrieben, wenn der Goldrückkontakt positiv polarisiert ist. Für n-leitende Eigenschaften des MPP's und p-leitende Eigenschaften des 8T's ist dies der Fall für einen gleichrichtenden Kontakt zwischen den beiden organischen Materialien. Der Serienwiderstand der Probe ist aufgrund der sehr hohen Gesamtschichtdicke der Probe, ca. 300 nm, sehr groß.

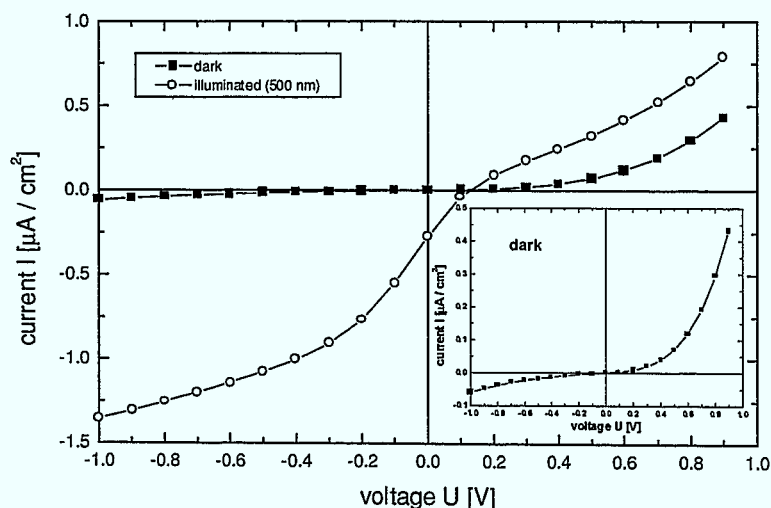


Abb. 4.42: Hell- und Dunkelkennlinie einer MPP/8T-Doppelzelle.
[U17_04J: Glas / ITO (30 nm) / MPP (108 nm) / 8T (191 nm)]

Unter Beleuchtung ist ein merklicher photovoltaischer Effekt erkennbar. Der zu beobachtende negative Kurzschlußphotostrom ist ein weiteres Indiz für einen gleichrichtenden und photovoltaisch aktiven MPP/8T-Kontakt. Mit dem bislang verwendeten Ersatzschaltbild läßt sich das s-förmige Verhalten der Hellkennlinie nicht erklären. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden weitere Kennlinien vorgestellt, die sich ebenfalls nicht mit dem in Abschnitt 2.3.4 vorgestellten Ersatzschaltbild deuten lassen. Die Diskussion der elektrischen Eigenschaften der organischen Solarzelle wird sich mit diesem Problem eingehender befassen und Erweiterungen zum Ersatzschaltbild vorschlagen.

Über Strom/Spannungskennlinien basierend auf dem Perylenderivat PV und 8T ist bereits berichtet worden [76]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es jedoch nicht gelungen, diese Ergebnisse zu reproduzieren. Alle hergestellten Proben zeigten Strom-Spannungscharakteristika, die kein gleichrichtendes Verhalten aufweisen. In Abb. 4.43 sind Hell- und Dunkelkennlinie einer PV/8T-Probe gezeigt. Trotz des Fehlens der für eine Diode zu erwartenden Unsymmetrie der Kennlinie zeigt die Probe einen ganz eindeutigen photovoltaischen Effekt, der aufgrund der Stromrichtung von dem Kontakt der beiden organischen Materialien stammt.

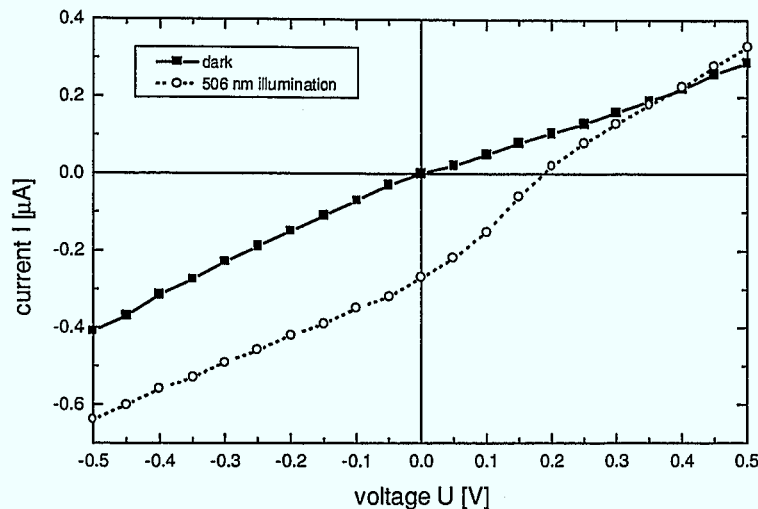


Abb. 4.43: Hell- und Dunkelkennlinie einer PV/8T-Doppelzelle.
[PV8T_1: Glas / ITO (30 nm) / PV (55 nm) / 8T (97 nm) / Au(25 nm)]

4.5 Photostromspektroskopie

Die Photostromspektroskopie ermöglicht einen Einblick in die Ladungsträgergenerations- und -transportmechanismen im Inneren der organischen Materialien. Aus dem Vergleich von experimentell ermittelten Kurzschlußstromspektren und den, mit Hilfe der im Theorieteil vorgestellten Modelle, simulierten Daten lassen sich Aussagen über Art und Position eines photovoltaisch aktiven Bereichs innerhalb des Farbstoffdünnschichtsystems treffen.

Dieser Abschnitt beschäftigt sich wiederum zunächst mit dem Materialsystem MPP/ZnPc. Zu dieser Kombination werden Photostromspektren, Intensitätsabhängigkeit, zeitliche Änderungen und simulierte Spektren vorgestellt. Im letzten Teil werden Photostromspektren von organischen p/n-Solarzellen, basierend auf dem Octithiophen als p-leitendem Material, präsentiert.

4.5.1 Experimentelle Photostromspektren von MPP/ZnPc-Systemen

In Abbildung 4.24 sind die I/U-Kennlinien einer Reihe von Proben vorgestellt worden, die sich nur durch eine unterschiedlich dicke ZnPc-Schicht unterscheiden. Für diese Proben soll nun der Kurzschlußphotostrom (I_{SC}) eingehender analysiert werden. Photostromspektren wurden sowohl für Beleuchtung durchs ITO als auch für Beleuchtung durch den semitransparenten Goldrückkontakt aufgenommen (Abb. 4.44).

Für beide Beleuchtungsrichtungen folgt der Photostrom hauptsächlich dem Absorptionskoeffizienten α der hinteren, nicht zuerst beleuchteten Farbstoffschicht. Bereits hieraus kann geschlossen werden, daß der Photostrom in der Nähe des Kontaktes der beiden organischen Materialien generiert wird. Wenn auch weit entfernt vom Kontakt absorbierte Photonen zum Photostrom beitragen würden, so ergäbe sich ein Kurzschlußstromspektrum,

4. Ergebnisse

das dem Absorptionsspektrum beider Materialien folgen würde. Ferner wäre die spektrale Form der Spektren nahezu unabhängig von der Beleuchtungsrichtung.

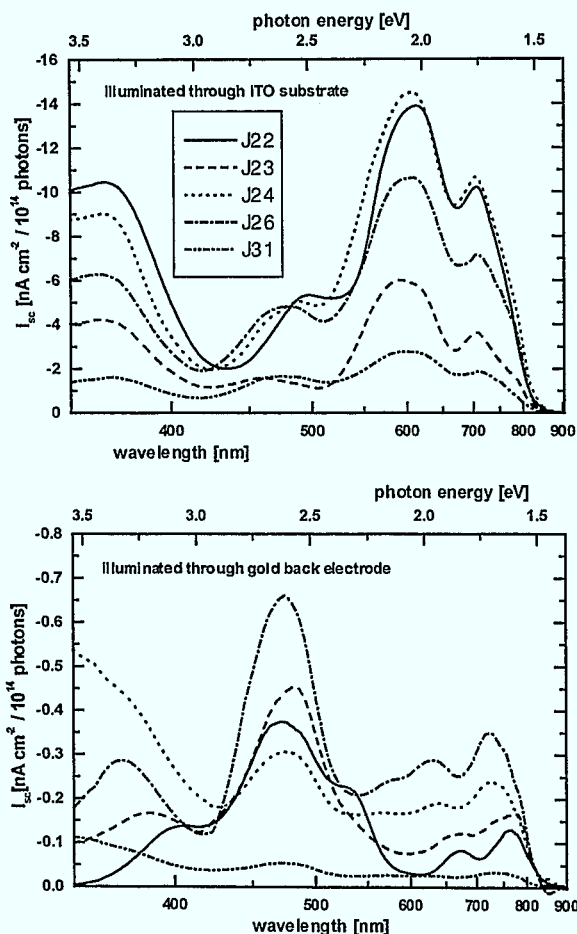


Abb. 4.44: Spektraler Verlauf des Kurzschlußstrom I_{SC} für unterschiedliche MPP/ZnPc-Dünnschichtsysteme bei Beleuchtung durch das ITO beschichtete Substrat (oben) und durch den Goldkontakt (unten). [Schichtdicken siehe Tabelle 4.4, S. 65]

Die spektrale Struktur der Proben ist sehr ähnlich, aber integral sehr unterschiedlich, obwohl die Perylschichten in allen Fällen ungefähr gleich dick sind. Wegen der unterschiedlich dicken ZnPc-Schichten kann sich eine unterschiedliche Beeinflussung durch Interferenzeffekte (vgl. Abschnitt 5.2) oder durch eindiffundierendes Gold von der aufgedampften Rückelektrode ergeben.

Im vorigen Abschnitt ist der Einfluß der Alterung auf die I/U-Kennlinien der Probe J40 erläutert worden. Dieser Alterungseffekt macht sich auch im Hinblick auf den generierten Photostrom bemerkbar (Abb. 4.45). Der Photostrom im spektralen Bereich der Q-Bande des Phthalocyanins nimmt in den ersten drei Tagen nach der Herstellung kontinuierlich zu, bevor er nach fünf Tagen wieder leicht abfällt. Nach 24 Stunden ist bei ungefähr 580 nm eine eindeutige Schulter zu erkennen, deren Lage mit der des langwelligeren, relativen Absorptionsmaximums des Perylenpigmentes übereinstimmt. Die Ausprägung dieser Schulter nimmt im weiteren zeitlichen Verlauf ab, der relative Anteil des Photostroms, der im MPP generiert wird, sinkt. Der Photostrom im Bereich von 450 nm – 500 nm bleibt innerhalb der ersten drei Tage nahezu zeitlich konstant.

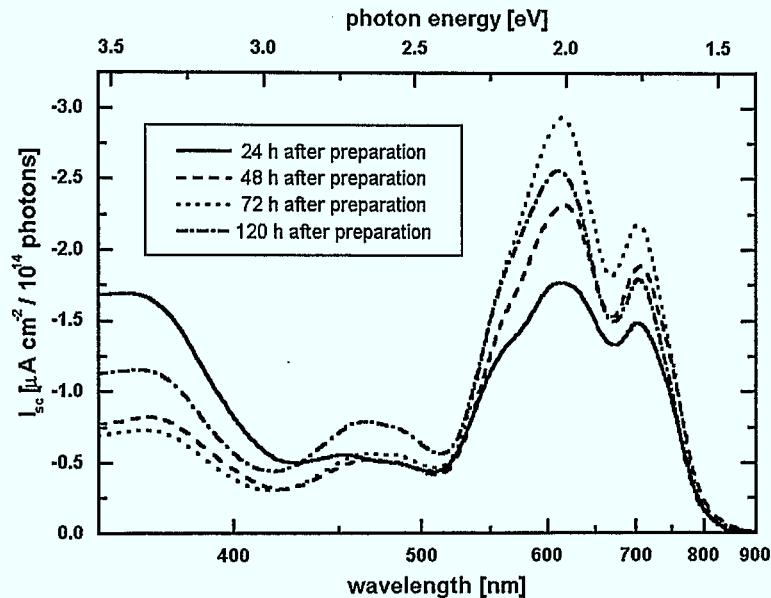


Abb. 4.45: Zeitliche Entwicklung des spektralen Photostroms (I_{sc}) nach der Präparation bei Beleuchtung durch das ITO-beschichtete Substrat.
[J40: Glas / ITO (30 nm) / MPP (30 nm) / ZnPc (220 nm) / Au (40 nm)]

In Abb. 4.46 sind die Photostromspektren der Probe J45 dargestellt. In diesem Farbstoffsystem ist die Farbstoffreihenfolge vertauscht worden (Glas/ITO/ZnPc/MPP/Au). Hier ergibt sich eine spektrale Struktur des Photostroms, die durch die Lichtabsorption in der primär beleuchteten Schicht bestimmt wird. Obwohl bei der Beleuchtung durch das ITO bereits sehr viel Licht im ZnPc-Volumen vor Erreichen des Kontakts absorbiert wird, ist der Beitrag des ZnPc zum Photostrom größer als der des MPPs. Dies ist ein Hinweis auf die deutlich höhere photovoltaische Aktivität des ZnPcs. Aus den weiter unten vorgestellten Simulationen wird sich diese höhere photovoltaische Aktivität mit der Annahme breiterer Raumladungszonen im ZnPc erklären lassen.

Alle vorgestellten Photostromspektren sind auf die Lichtintensität normiert worden. Dies ist unter Annahme strikter Proportionalität zwischen Photostrom und Lichtintensität vorgenommen worden. Die zur Beleuchtung benutzte Xenonbogenlampe besitzt viele stark ausgeprägte relative Emissionsmaxima, die auch im unnormierten Photostromspektren auftreten. Da in allen gezeigten Spektren keine Lampenemissionsmaxima mehr zu erkennen sind, ist die Annahme der Proportionalität zwischen Photostrom und Lichtintensität gerechtfertigt. Für die Probe J22 ist die Lichtintensitätsabhängigkeit des Photostroms eingehender untersucht worden (Abb. 4.47). Die Lichtintensität ist hierbei in mehreren Schritten um insgesamt eine Größenordnung variiert worden. Folgt der Photostrom dem Gesetz $I_{sc} \propto N^{\gamma}$, wobei N die einfallende Zahl der Photonen ist, so ergibt sich in einer doppeltlogarithmischen Auftragung von Photostrom und Zahl der Photonen eine Gerade mit der Steigung γ und einer Standardabweichung, die auf statistischen Fehlern beruht.

4. Ergebnisse

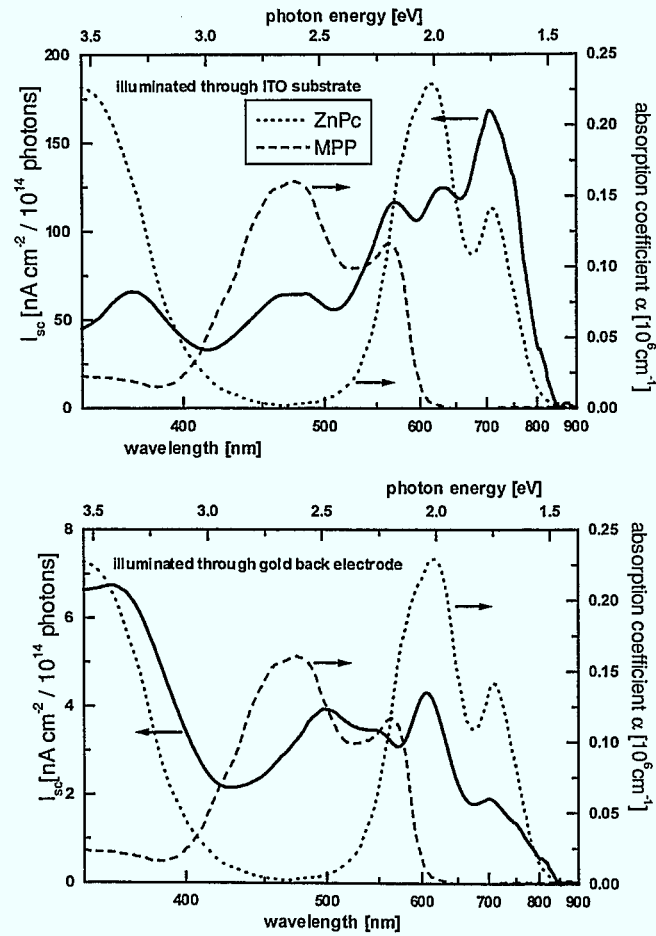


Abb. 4.46: Spektraler Verlauf des Kurzschlußstroms I_{sc} für ein ZnPc/MPP-Dünnschichtsystem bei Beleuchtung durch das ITO-beschichtete Substrat (oben) und durch den Goldkontakt (unten). [J45: Glas / ITO (30 nm) / ZnPc (100 nm) / MPP (50 nm) / Au (40 nm)]

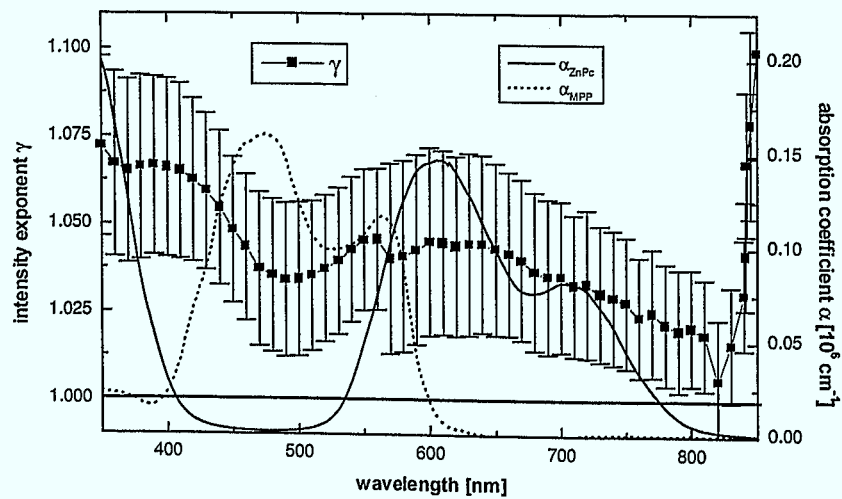


Abb. 4.47: Exponent der Intensitätsabhängigkeit γ als Funktion der Wellenlänge ($I_{\text{Photo}} \propto N_{\text{Photonen}}^\gamma$) [J22: Glas / ITO (30 nm) / MPP (20 nm) / ZnPc (260 nm)]

In Abb. 4.47 ist nun der Exponent γ als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Die Exponenten liegen im gesamten Spektrum oberhalb von eins, im Mittel bei ungefähr 1,05. Ob die beobachtete Abweichung von der exakten Linearität auf Zweiphotonenprozesse, verursacht durch Defektzustände in der Bandlücke [101], oder auf eine experimentelle Meßungenauigkeiten der verwendeten Meßtemperaturen zurückzuführen ist, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden.

4.5.2 Simulation von Photostromspektren der MPP/ZnPc-Systeme

Mit Hilfe des im Theorieteil vorgestellten Formalismusses zur Berechnung der absorbierten Photonen im Inneren eines Mehrschichtsystems und dem zunächst als Arbeitshypothese dienenden Kastenmodell (Abb. 2.20) werden die Dicken der photovoltaisch aktiven Bereiche im Perylenpigment (L_{MPP}) und im Zinkphthalocyanin (L_{ZnPc}) bestimmt.

Mit den Schichtdicken und den an der Probe bestimmten optischen Konstanten werden zunächst die Intensitäts- und Absorptionsprofile unter Verwendung von Gl. (2.46) und Gl. (2.49) berechnet.

Für die Probe J22 mit dem Schichtaufbau ITO (30 nm)/MPP (20 nm)/ZnPc (220 nm)/Au (40 nm) ist das Ergebnis einer solchen Berechnung in Abb. 4. 48 bei Beleuchtung durch das ITO und in Abb. 4.49 bei der Beleuchtung durch die Goldelektrode für fünf verschiedene Wellenlängen dargestellt. In der Zinkphthalocyaninschicht machen sich insbesondere bei Wellenlängen mit mittleren bis kleinen Absorptionskoeffizienten Interferenzeffekte deutlich bemerkbar. In diesen Spektralbereichen würde eine Berechnung der Intensität mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes (Gl. 2.47) zu einer unkorrekten Intensitätsverteilung und damit auch zu einer unkorrekten Berechnung der Zahl der absorbierten Photonen führen.

Zur Ermittlung von L_{MPP} und L_{ZnPc} werden diese solange variiert, bis sich eine optimale Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Photostromspektren ergibt. Die Abb. 4.50 zeigt die Photostromspektren der Probe J22 (Abb. 4.44) zusammen mit dem Ergebnis der Simulation. Eine optimale Übereinstimmung ergibt sich für $L_{MPP} = 1$ nm und $L_{ZnPc} = 5$ nm.

Für die Beleuchtung durch das ITO wird die spektrale Struktur des Photostroms durch die Simulation besonders im Spektralbereich der Q-Bande gut angepaßt. Im höher energetischen Teil des Spektrums werden die Abweichungen größer. Diese Abweichung wurde bei fast allen untersuchten Proben beobachtet und ist auch bereits in [7] berichtet worden.

Die Qualität der Simulation für die Beleuchtung durch das Gold hängt ganz entscheidend von der korrekten Berechnung der Goldschichtdicke und der Gültigkeit der verwendeten optischen Konstanten ab. Für die unten aufgeführten Dicken der aktiven Bereiche der anderen Proben aus Abb. 4.44 sind daher nur die Spektren für die Beleuchtung durch das ITO verwendet worden.

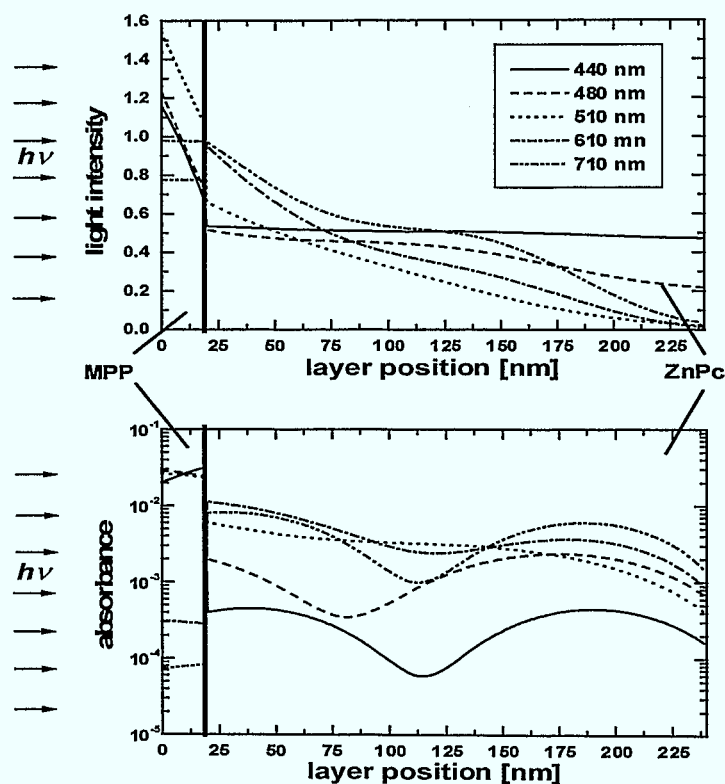


Abb. 4.48: Verlauf der Lichtintensität (oben) und der Lichtabsorption (unten) im Inneren eines MPP/ZnPc-Dünnschichtsystems bei Beleuchtung durch das ITO-Substrat.
Schichtsystem: (Glas / ITO (30 nm) / MPP (20 nm) / ZnPc (220 nm) / Au (40 nm))

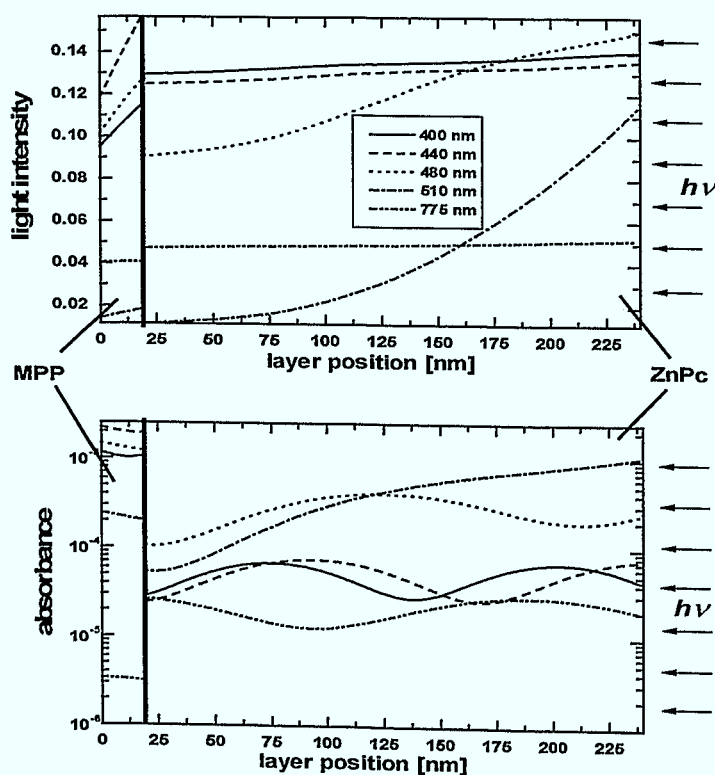


Abb. 4.49: Verlauf der Lichtintensität (oben) und der Lichtabsorption (unten) im Inneren eines MPP/ZnPc-Dünnschichtsystems bei Beleuchtung durch den Goldkontakt.
Schichtsystem: (Glas / ITO (30 nm) / MPP (20 nm) / ZnPc (220 nm) / Au (40 nm))

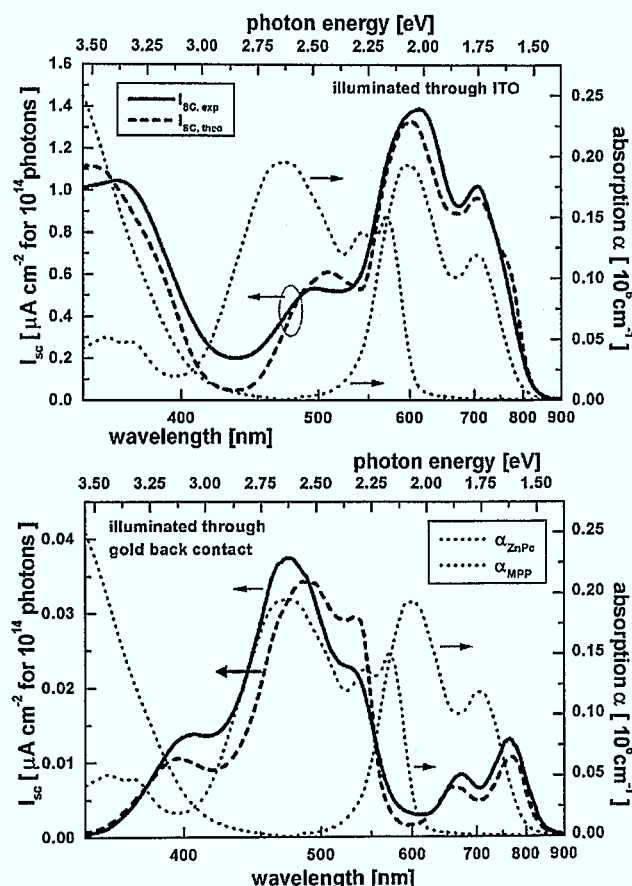


Abb. 4.50: Vergleich zwischen den experimentellen ($I_{SC,exp}$) und den im Kastenmodell simulierten ($I_{SC,theo}$) Kurzschlußphotostrom. Fitparameter: $L_{MPP} = 1$ nm und $L_{ZnPc} = 5$ nm.
[J22: Glas / ITO (30 nm) / MPP (20 nm) / ZnPc (220 nm) / Au (40 nm)]

Als wichtiges Ergebnis ist festzustellen, daß, die Bereiche, in denen die absorbierten Photonen einen Strom generieren, der als Photostrom gemessen wird, im Vergleich zur Gesamtschichtdicke sehr klein sind. Der größte Teil der Photonen wird im nicht photovoltaisch aktiven Volumen absorbiert und trägt nicht zu I_{SC} sondern höchstens zur Photoleitung bei. Im Maximum des Photostroms bei 600 nm beträgt die monochromatische Quantenausbeute IPCE, generierte und im äußeren Stromkreis fließende Ladungen pro einfallendem Photon, daher nur ungefähr 9%.

Die Dicke des photovoltaisch aktiven Bereichs sollte für alle in Abb. 4.44 vorgestellten Farbstoffsysteme gleich sein, da unterschiedliche ZnPc-Schichtdicken keinen Einfluß auf die Ausbildung des Kontaktes haben sollten.

<i>Probe</i>	d_{MPP} [nm]	d_{ZnPc} [nm]	L_{MPP} [nm]	L_{ZnPc} [nm]
J22	20	220	1,05	4,9
J23	19	124	0,6	2,6
J24	24	73	0,95	4,4
J26	14	54	0,8	2,95
J31	23	47	0,3	0,6

Tab. 4.6: Simulationsparameter des Kastenmodells, L_{MPP} und L_{ZnPc} für die in Abb. 4.44 vorgestellten Proben

In Tab. 4.6 sind die aus dem Vergleich von experimentellen und simulierten Daten gewonnenen Dicken der aktiven Bereiche der Proben aus Abb. 4.44 tabelliert. Die angenommene primäre Quantenausbeute ist eins, d. h. alle im photovoltaisch aktiven Bereich absorbierten Photonen generieren mit der Wahrscheinlichkeit eins ein Elektron-Lochpaar, das im äußeren Stromkreis zum Photostrom beiträgt.

Neben dem Kastenmodell ist im Theorieteil auch ein auf ein Zweischichtsystem verallgemeinertes Diffusionsmodell vorgestellt worden. Im Rahmen dieses Modells lassen sich die Photostromspektren ebenfalls deuten. Das Modell hat jedoch im Gegensatz zum Kastenmodell mehr freie Parameter, da für intrinsische Größen wie Beweglichkeit, Diffusionslängen bzw. Lebensdauern der Exzitonen des Perylenpigmentes und des Zinkphthalocyanins keine verlässlichen Werte vorliegen. Diese müssen daher als freie Parameter in der Simulation verbleiben. Zunächst müssen die Diffusionsgleichung (Gl. (2.53) und Gl. (2.54)) gelöst werden. Aus dem erhaltenen Exzitonendichteprofil (Abb. 4.51) läßt sich über Gl. (2.56) der durch die Exzitonendissoziation hervorgerufene Strom I_{Photo} berechnen. Das Ergebnis der Simulation im Rahmen dieses Diffusionsmodells ist in Abb. 4.52 erneut für die Probe J22 zusammen mit den experimentellen Daten aus Abb. 4.44 dargestellt. Die Lebensdauer der angeregten Zustände wurde in beiden Farbstoffen mit $\tau_{\text{MPP}} = \tau_{\text{ZnPc}} = 1$ ns abgeschätzt [21]. Für die Diffusionslängen sind $L_{\text{MPP}} = 1,2$ nm und $L_{\text{ZnPc}} = 5,5$ nm ermittelt worden. Die experimentellen und simulierten Daten zeigen für beide Beleuchtungsrichtungen die beste Übereinstimmung im Spektralbereich der Q-Bande. Im höherenergetischen Bereich werden die Abweichung wie bei den Simulationen im Kastenmodell wieder größer.

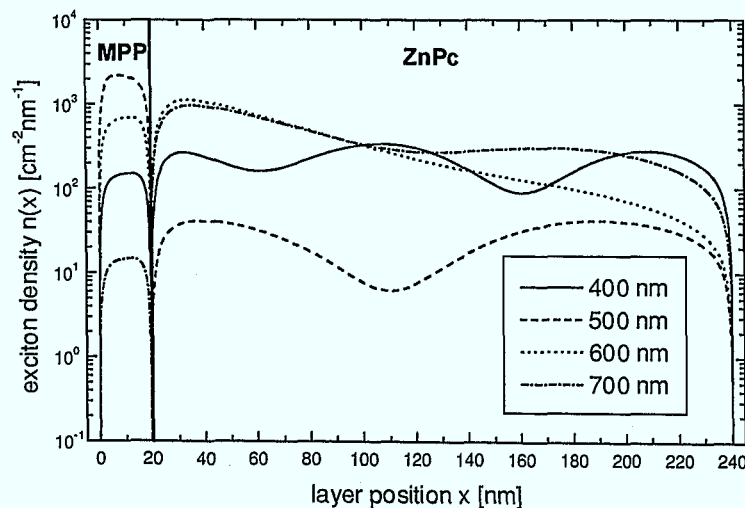


Abb. 4.51: Verlauf der Exzitonendichte im Inneren eines MPP/ZnPc-Dünnschichtsystems bei Beleuchtung des ITO's berechnet nach dem erweiterten Exzitonendiffusionsmodell aus Abschnitt 2.5.2. Schichtsystem: (Glas / ITO (30 nm)/MPP (20 nm)/ZnPc (220 nm)/Au (40 nm))

Beide verwendeten Simulationsmodelle sind also in der Lage, die experimentellen Photostromspektren quantitativ zu deuten. Unter der Annahme vollständiger Exzitonendissoziation an den Grenzschichten und kleinen Diffusionslängen ist das Diffusionsmodell jedoch nicht mehr vom Kastenmodell unterscheidbar. Die Unterschiede zwischen den Modellen müßten bei weit ausgedehnten photovoltaischen Bereichen (> 50 nm) sehr groß werden, da die Ladungsträger je nach verwendetem Modell in unterschiedlichen Bereichen des Farbstoffs generiert werden, was sich spektral insbesondere durch den großen Einfluß der Interferenzen bemerkbar machen würde. Insofern könnte die Übereinstimmung

der Ergebnisse beider Simulationsmodelle ein weiteres Indiz für extrem dünne photovoltaisch aktive Bereiche sein.

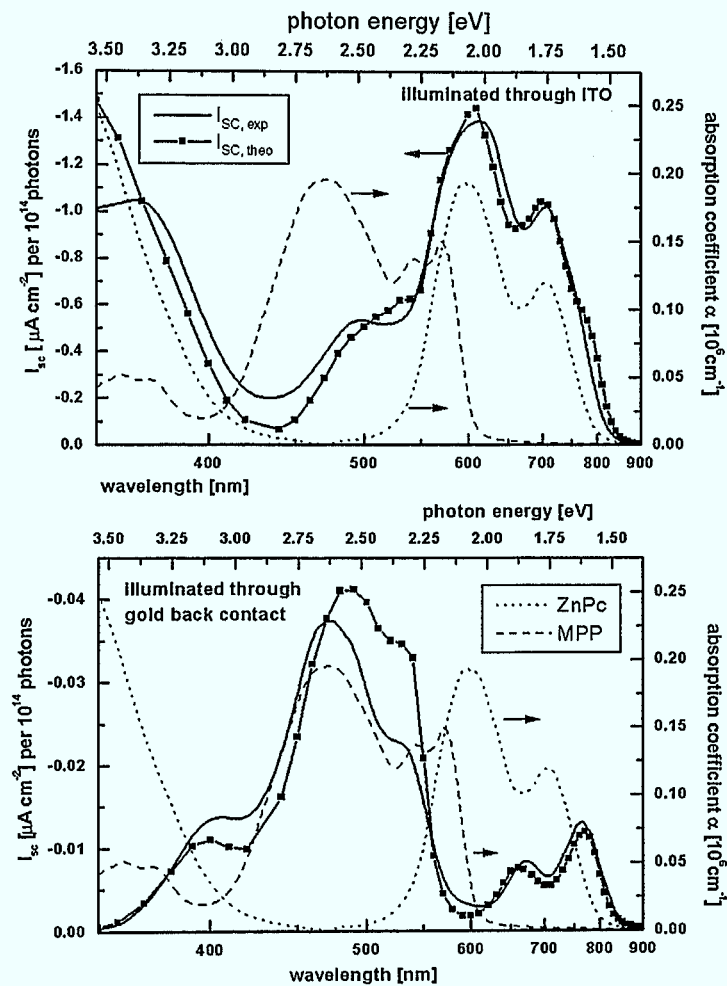


Abb. 4.52: Vergleich zwischen den experimentellen ($I_{SC,exp}$) und den im Diffusionsmodell simulierten ($I_{SC,theo}$) Daten des Kurzschlußphotostroms.

Fitparameter: $L_{MPP} = 1,2 \text{ nm}$, $L_{ZnPc} = 5,5 \text{ nm}$ und $\tau_{MPP} = \tau_{ZnPc} = 10^{-9} \text{ s}$.

[J22: Glas / ITO (30 nm) / MPP (20 nm) / ZnPc (220 nm) / Au (40 nm)]

4.5.3 Experimentelle Photostromspektren alternativer organischer p/n-Dioden

In diesem Abschnitt werden für die Probe, deren Kennlinien in Abb. 4.4.3 vorgestellt worden ist, die experimentellen den simulierten Daten gegenübergestellt. Für die Simulation ist das Kastenmodell verwendet worden.

Abb. 4.53 zeigt die Photostromspektren einer PV/8T-Probe. Auch bei diesem Probensystem wird die spektrale Struktur erneut maßgeblich durch den Filtereffekt bestimmt. Die Photostromspektren folgen daher der Absorption der zweiten nicht primär beleuchteten Farbstoffschicht. Der photovoltaisch aktive Bereich muß sich auch in diesem Materialpaar unmittelbar am Kontakt der beiden organischen Materialien befinden.

Die Anwendung des Kastenmodells auf dieses Schichtsystem liefert die beste Übereinstimmung mit dem Experiment für $L_{PV} = 2,5 \text{ nm}$ und $L_{8T} = 4,0 \text{ nm}$ (Abb. 4.53).

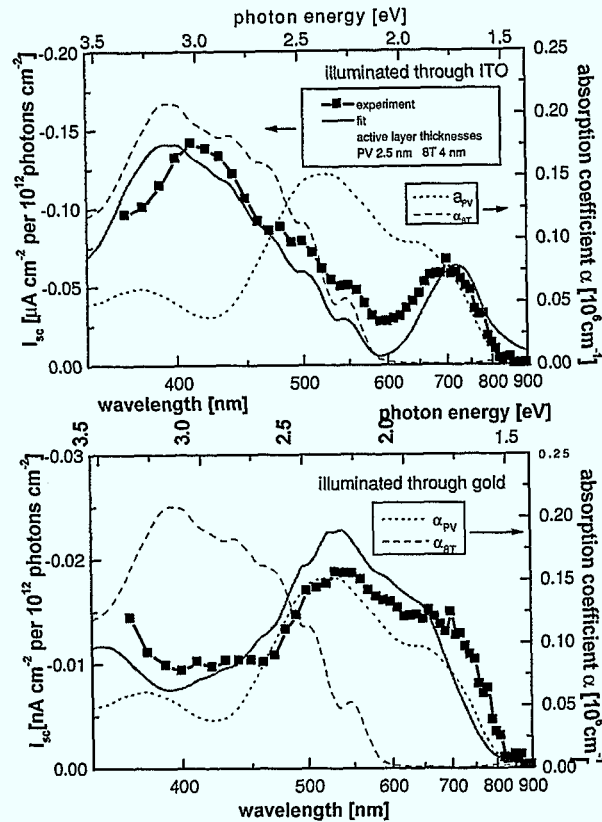


Abb. 4.53: Experimenteller, spektraler Kurzschlußphotostrom einer PV/8T-Doppelzelle im Vergleich zu einer im Kastenmodell durchgeführten Simulationsrechnung.
Fitparameter: $L_{PV} = 1,2 \text{ nm}$ und $L_{8T} = 5,5 \text{ nm}$
[PV8T_001: Glas / ITO (30 nm) / PV (55 nm) / 8T (97 nm) / Au (25 nm)]

4.6 Lumineszenzspektroskopie

Die Messung der Lumineszenz organischer Farbstoffe liefert einen Einblick in das strahlende Rekombinationsverhalten dieser Materialien. Von der Messung der Lumineszenz an organischen p/n-Solarzellen ist bereits berichtet worden [7].

Das Lumineszenzsignal läßt sich durch Anlegen eines elektrischen Feldes an die Probe beeinflussen. Das elektrische Feld im Inneren der Probe erhöht die Wahrscheinlichkeit, daß ein generiertes Elektron-Lochpaar getrennt wird, bevor es strahlend rekombiniert. Die Erhöhung eines elektrischen Feldes im Inneren der Probe bewirkt daher eine Minderung des Lumineszenzsignals. Diese Lumineszenzlöschung sollte proportional zum Quadrat des angelegten elektrischen Feldes sein [90].

In [7] ist die Spannungsabhängigkeit dieser Lumineszenzlöschung in einem größeren Spannungsbereich an einer organischen Solarzelle basierend auf MPP und ZnPc untersucht worden. Das Lumineszenzsignal der Doppelzelle stellt sich dabei als Addition der Signale der einzelnen Schichten dar. Die Ergebnisse zeigen, daß in einem Spannungsbereich von $2\text{V} < |U| < 10\text{V}$ die Lumineszenzlöschung wie in [90] gefordert proportional zum Quadrat der angelegten Spannung ist.

Die Lumineszenzlöschung im oben erwähnten Spannungsbereich ist an einer MPP (20 nm) / ZnPc (50 nm)-Doppelzelle untersucht worden. Die Anregungsenergie ist zu 2,54 eV gewählt worden und liegt in der Absorptionsbande des Perylens (Abb. 4.54). Die Probe wurde durch

das MPP beleuchtet. Die Lumineszenzspektren sind in Reflexionsgeometrie auf der Beleuchtungsseite mit dem Parallelspektrometer für unterschiedliche angelegte Spannungen detektiert worden (vgl. Abb. 3.12).

Die Abb. 4.54 zeigt die Lumineszenzspektren für zwei unterschiedliche angelegte Spannungen. Die Lumineszenzintensität im Maximum bei ca. 1,8 eV ist in Abb. 4. 55 als Funktion der von außen angelegten Spannung dargestellt. Die deutliche Spannungsabhängigkeit der Lumineszenzintensität wird im Diskussionsteil mit Hilfe einer spannungsabhängigen Dicke einer Raumladungszone am Kontakt der beiden organischen Materialien gedeutet.

Der spektrale Verlauf des Lumineszenzsignal in Abb. 4.54 stammt zum überwiegenden Teil vom MPP. Dies läßt sich aus einem Vergleich des Lumineszenzsignals mit dem einer reinen MPP-Schicht feststellen [91].

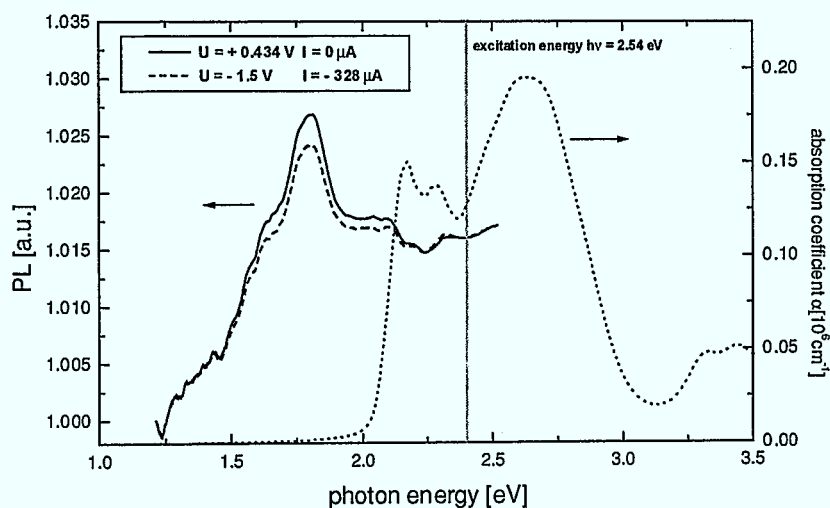


Abb. 4.54: Lumineszenzsignal eines MPP/ZnPc-Schichtsystems für zwei unterschiedliche an die Probe angelegte Spannungen.

[J28: Glas / ITO (30 nm) / MPP (20 nm) / ZnPc (50 nm) / Au (40 nm)]

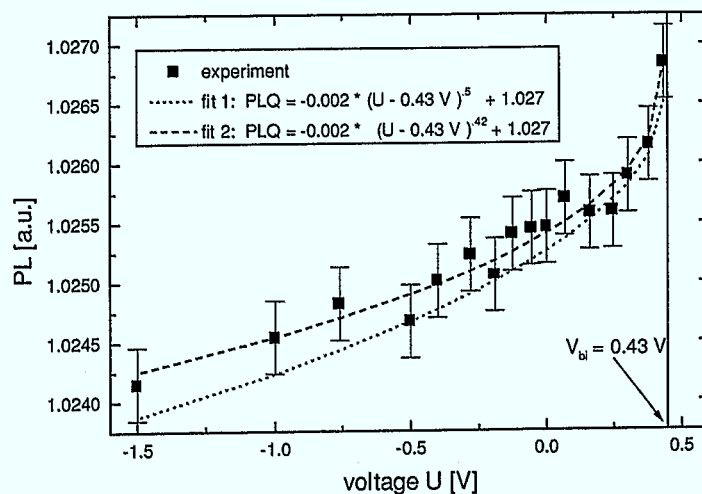


Abb. 4.55: Lumineszenzsignal im Maximum des Spektrums (Abb. 4.54) eines MPP/ZnPc-Schichtsystems als Funktion der angelegten Spannung und zweier Fitfunktionen zur Beschreibung der Signalspannungsabhängigkeit (vgl. Kap. 5).

[J28: Glas / ITO (30 nm) / MPP (20 nm) / ZnPc (50 nm) / Au (40 nm)]

4.7 Elektroabsorptionsspektroskopie

Die Messung der Elektroabsorption (EA) an organischen p/n-Solarzellen kann zur direkten Untersuchung der elektrischen Felder im Inneren der organischen Schichten verwendet werden. Das Elektroabsorptionssignal (EA), das mit der Frequenz der angelegten Wechselspannung moduliert ist, ist direkt proportional zur Amplitude des Gleichspannungsfeldes (vgl. Gl. (2.59)). Dieses mit (1f) bezeichnete Signal verschwindet daher bei Abwesenheit eines Gleichspannungsfeldes. Das EA-Signal, das mit der zweiten Harmonischen moduliert wird, (2f)-Signal, ist hingegen unabhängig von allen Gleichspannungsfeldern (vgl. Gl. (2.59)).

Das 1f-EA-Signal der Doppelzelle wird Beiträge sowohl vom ZnPc als auch vom MPP aufweisen. Um diese unterschiedlichen Anteile unterscheiden zu können, sind auch EA-Spektren an Einzelschichten bestimmt worden. Der Zeitmittelwert, des 2f-EA-Signals von MPP- und ZnPc-Einzelschichten (Abb. 4.56) sollte nach Gl. (2.57) proportional zum Differentialquotienten ($d\alpha/d\lambda$) sein. Ein Vergleich der Quotienten mit den experimentellen EA-Daten der Farbstoffeinzelschichten zeigt eine grobe spektrale Ähnlichkeit (Abb. 4.56). Eine genaue Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und dem Differentialquotienten konnte nicht erhalten werden, da aufgrund der Detektion des modulierten Lichtes in Reflexionsgeometrie das EA-Signal noch mit einem unbekannten Elektroreflexionssignal gefaltet ist.

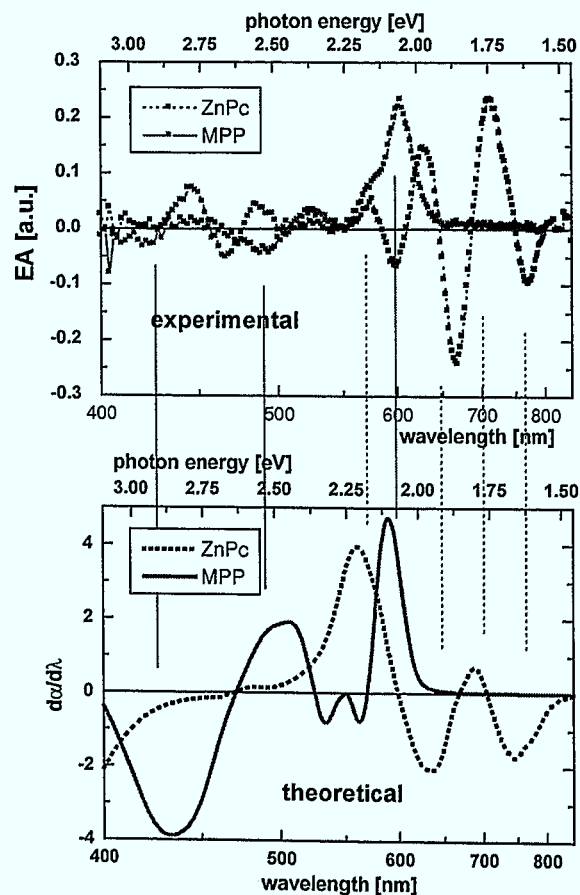


Abb. 4.56: Elektroabsorptionssignal (1f) von MPP- und ZnPc-Einzelschichtsystemen (oben) und Differentialquotient des Absorptionskoeffizienten der einzelnen Farbstoffe (unten) als Funktion der Wellenlänge.
 [M17: Glas / ITO (30 nm) / MPP (300 nm) / Au (40 nm)]
 [J19: Glas / ITO (30 nm) / ZnPc (350 nm) / Au (40 nm)]

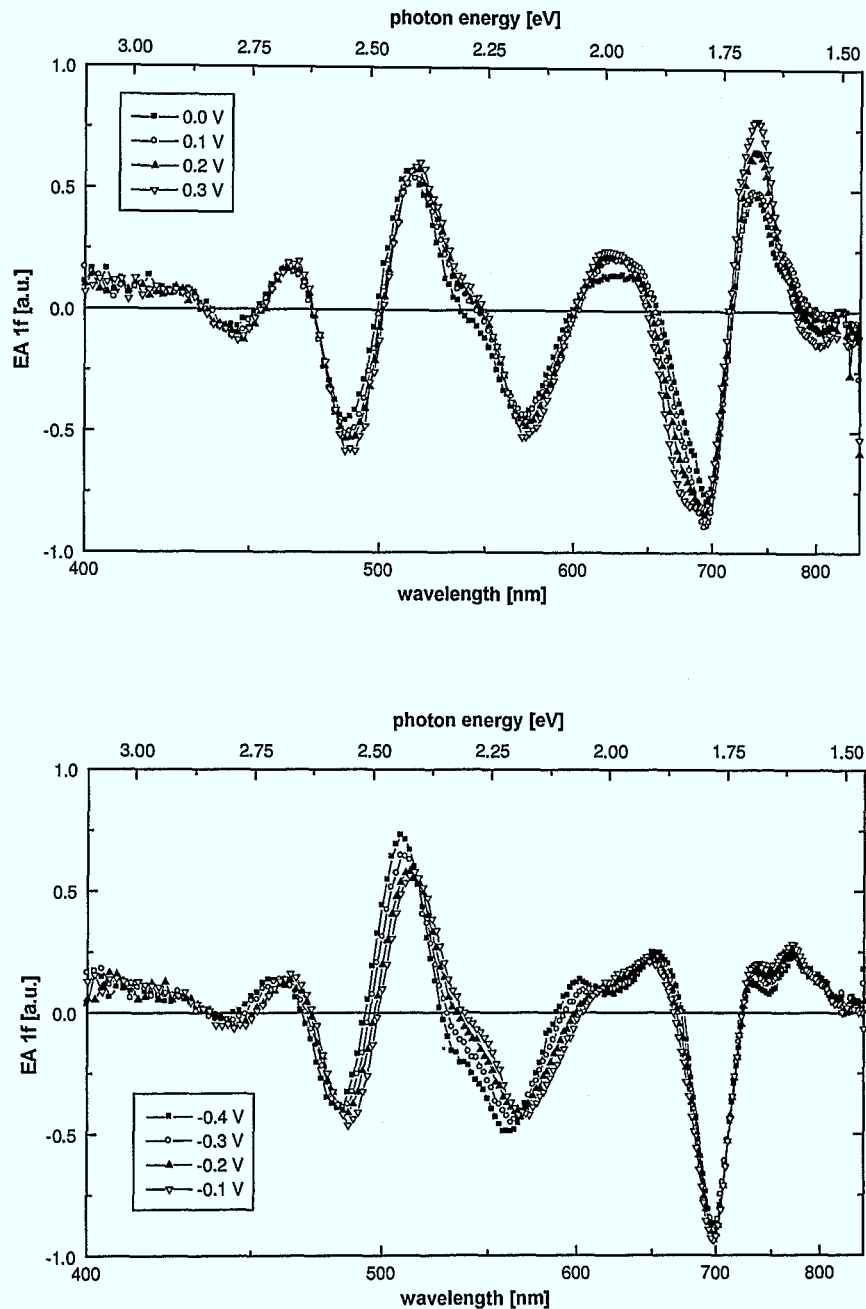


Abb. 4.57: Elektroabsorptionssignal (1f) einer Doppelzelle als Funktion der Wellenlänge für verschiedene angelegte Gleichspannungen oben: 0,3 V - 0,0 V unten: -0,1 V - -0,4 V
[J45: Glas / ITO (30 nm) / ZnPc (100 nm) / MPP (50 nm) / Au (40 nm)]

Die 1f-EA-Spektren einer ZnPc/MPP-Doppelzelle zeigen, wie nach Gl. (2.59) erwartet eine deutliche Abhängigkeit von der äußeren angelegten Gleichspannung (U_{GL}) (Abb. 4.57). Im Wellenlängenbereich um 700 nm, wo nach den Spektren aus Abb. 4.56 nur ein EA-Signal des Zinkphthalocyanins zu erwarten ist, lassen sich deutlich die Polarisationsrichtungen unterscheiden. Bei Polarisation der Probe in Sperrichtung, positive Spannungen, ist die Änderung der Elektroabsorption größer als bei Polarisation der Probe in Durchlaßrichtung. Die Farbstoffreihenfolge ist bei dieser Probe vertauscht worden. Daher ist diese Diode bei negativer Polarisation der Goldelektrode gegenüber der ITO-Elektrode in Durchlaßrichtung geschaltet.

Wird das EA-Signal um 500 nm dem MPP zugeordnet, so ergibt sich hier für die Signaländerung in Durchlaßrichtung eine stärkere Abhängigkeit von der angelegten Gleichspannung.

Diese Antisymmetrie der EA bezüglich der angelegten Gleichspannung wird für das Signal bei der Wellenlänge 585 nm genauer untersucht (Abb. 4.58). Der Zusammenhang zwischen EA und U_{GL} ist strikt linear, wenn die Probe in Durchlaßrichtung betrieben wird. Bei Polarisation in Sperrichtung zeigt sich ein ebenfalls fast lineares Wachstum mit einer allerdings viel kleineren Steigung.

Ein linearer Potentialabfall über der ganzen Schicht sollte unabhängig von der Polarisationsrichtung sein. In Anwesenheit einer Raumladungszone wird die Symmetrie jedoch gebrochen. Im vorigen Abschnitt ist bereits erläutert worden, daß eine Erhöhung der Spannung bei Polarisation in Sperrichtung nicht nur zu einer Erhöhung der Feldstärke im Inneren der Probe führt, sondern auch die Dicke der Raumladungszone vergrößert, bis diese die gesamte Schicht erfaßt hat.

Unter der Annahme einer Raumladungszone läßt sich die Unsymmetrie des Elektroabsorptionssignals (Abb. 4.58) verstehen. Stammt das EA-Signal bei 585 nm maßgeblich vom Perylen, so fällt die von außen angelegte Spannung bei Polarisation in Durchlaßrichtung vorwiegend über dem größeren MPP-Schichtwiderstand ab. In diesem Spannungsbereich führt eine lineare Änderung des Stromflusses zu einer linearen Änderung des Spannungsabfalls über dem Widerstand und damit zu einer linearen Änderung der Elektroabsorption. In Sperrichtung fällt die Spannung nur in der Raumladungszone, die im ZnPc viel größer als im MPP ist, ab. Die Änderungen der Ausdehnung der Raumladungszone im MPP ist also sehr klein, was durch die Beobachtung in Abb. 4.58 belegt wird.

Zur Interpretation der experimentellen Daten aus Abb. 4.58 wird im Diskussionsteil ein Modell entwickelt, das wie im Falle der Interpretation der Lumineszenzdaten die Bildung einer Raumladungszone am Kontakt der organischen Materialien verlangt.

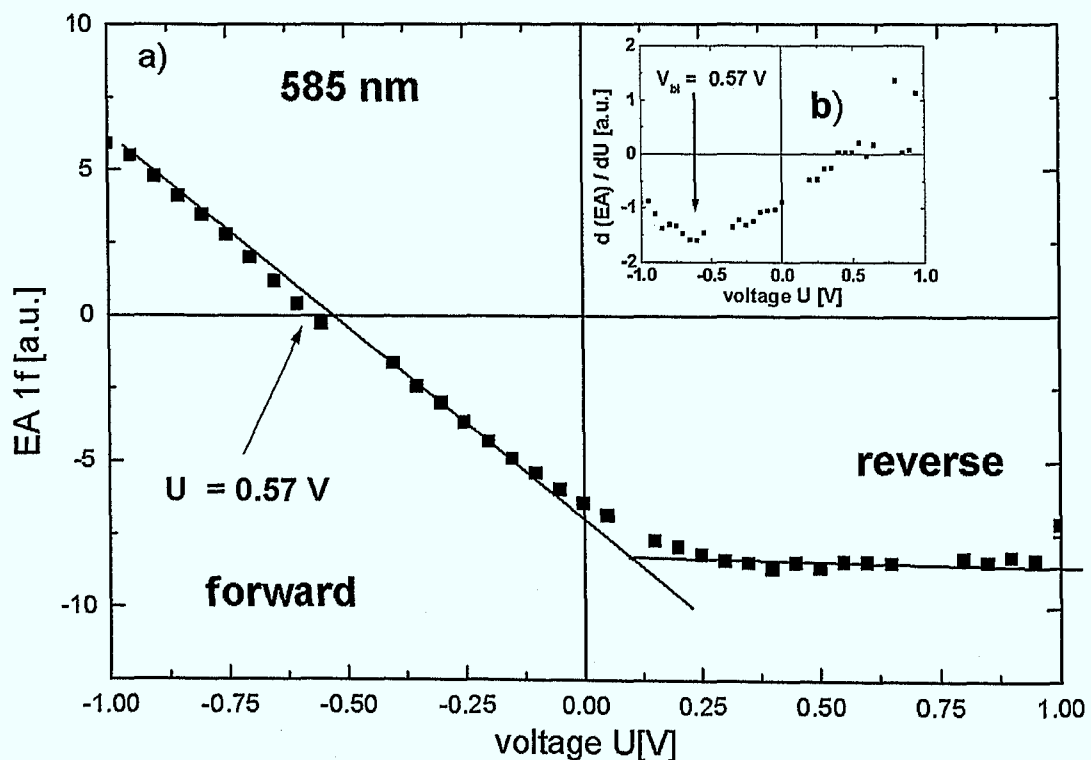


Abb. 4.58: Abhängigkeit des Elektroabsorptionssignals ($1f$), $EA(1f)$, (Abb. a)) und des Differentialquotientens $d(EA(1f))/dU$ (Abb. b)) von der angelegten Gleichspannung (U) unter monochromatischer Beleuchtung ($\lambda = 585$ nm).
[J45: Glas / ITO (30 nm) / ZnPc (100 nm) / MPP (50 nm) / Au (40 nm)]

4.8 Photoleitungsspektroskopie

Die Doppelschichtsysteme, in denen eine dicke ZnPc-Schicht ($d_{\text{ZnPc}} > 200 \text{ nm}$) auf eine dünne MPP-Schicht ($d_{\text{MPP}} \approx 20 \text{ nm}$) aufgedampft worden ist, zeigen das höchste Gleichrichtungsverhältnis (Tabelle 4.4 und 4.5) und den höchsten Wirkungsgrad (Abb. 4.38). Um den Einfluß eines möglichen Photoleitungseffektes auf diese Doppelzellen abschätzen zu können, sind Photoleitungsspektren einer 215 nm dicken ZnPc Schicht in der Konfiguration Quarzsubstrat/Au (40 nm)/ZnPc (215 nm)/Au (40 nm) untersucht worden. Durch die Verwendung zweier semitransparenter Goldelektroden sollte die Bildung von Schottky-Kontakten verhindert werden.

Der zeitliche Verlauf des Stroms durch die Probe bei positiver Polarisation mit +0,1 V ist in Abb. 4.59 dargestellt. Zu verschiedenen Zeiten ist die Probe mit Licht der Wellenlänge 500 nm beleuchtet worden. Unter Beleuchtung steigt der Strom um mehr als das vierfache seines Dunkelwertes an, wobei er direkt nach dem Einschalten seinen höchsten Wert erreicht hat und danach langsam abklingt. Dieses Abklingen des Stroms läßt sich durch eine Exponentialfunktion mit einer Zeitkonstanten von ungefähr $1/40 \text{ s}^{-1}$ beschreiben (Abb. 4.59). Beim Abschalten der Beleuchtung wird erneut ein Abklingen des Stroms beobachtet, das sich durch Addition zweier exponentiell abklingender Funktionen beschreiben läßt.

Bei der Messung der Photoleitungsspektren muß daher sichergestellt sein, daß der Strom unter Beleuchtung einen konstanten Wert erreicht hat und sich nicht mehr in einem der exponentiell abklingenden Bereiche befindet. Damit der Strom unter Beleuchtung auf mindestens fünf Prozent stabil ist, ist es nötig, an jedem Meßpunkt mindestens zwei Minuten zu warten, bis ein stationärer Wert erreicht ist.

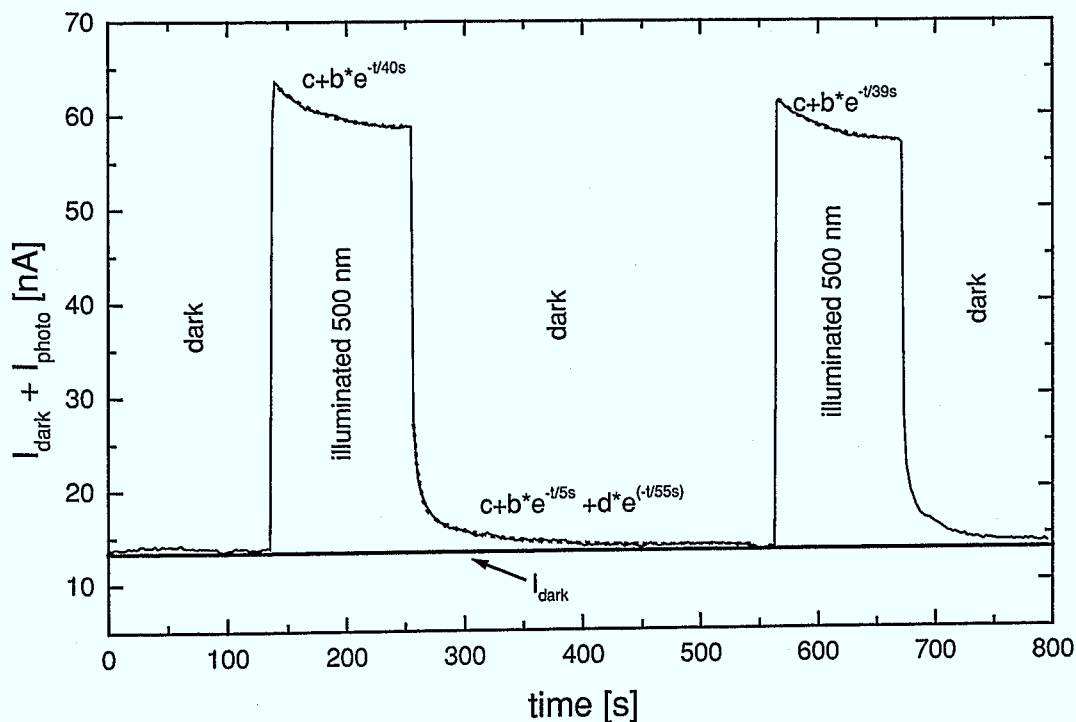


Abb. 4.59: Zeittransienten des Gesamtstroms, $I_{\text{photo}} + I_{\text{dark}}$, beim Übergang vom Dunkeln zur substratseitigen Beleuchtung mit monochromatischem Licht ($\lambda = 500 \text{ nm}$) bei einer angelegten Spannung von $U = 0,1 \text{ V}$.
[j19: Quarz / Au (40 nm) / ZnPc (215 nm) / Au (40 nm)]

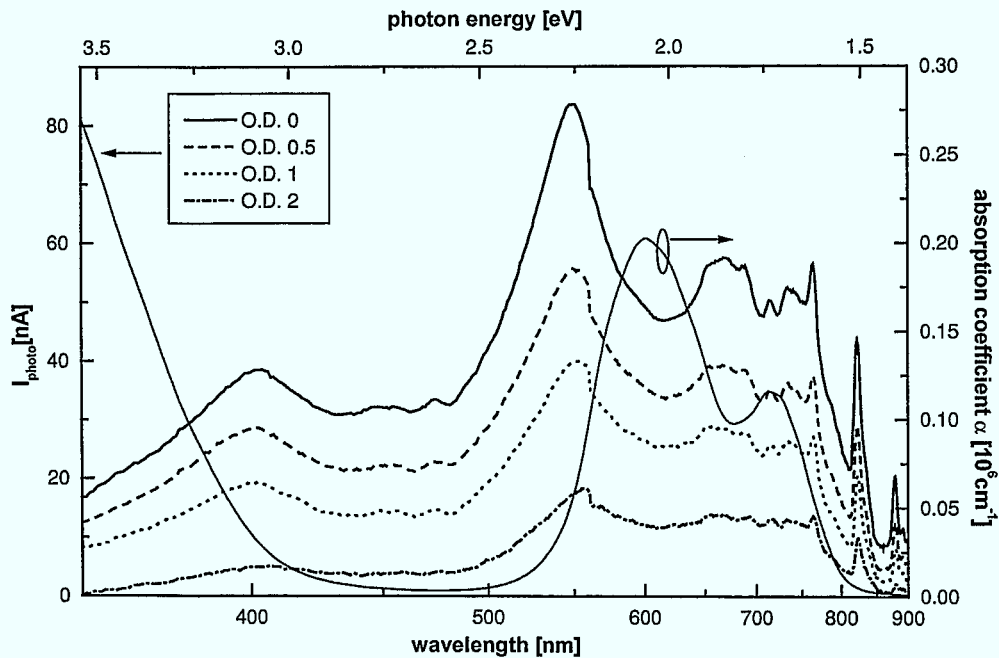


Abb. 4.60: Photoleitungsspektren ($I_{\text{photo}}(\lambda)$) einer ZnPc-Einzelschicht zwischen zwei Goldkontakten bei einer angelegten Spannung von $-0,1$ V und Beleuchtung durch das Substrat. Der Dunkelstrom ist bereits vom Gesamtstrom subtrahiert worden.
[j19: Quarz / Au (40 nm) / ZnPc (215 nm) / Au (40 nm)]

Die Photoleitungsspektren in Abb. 4.60 für unterschiedliche Lichtintensitäten sind unter Verwendung verschiedener Graufilter erhalten worden. Der Dunkelstrom, ca. 20 nA, ist bereits vom gemessenen Gesamtstrom subtrahiert worden. Dem Photoleitungsspektrum der Probe ist auch das Lampenspektrum überlagert, auf das nicht normiert wurde, da diese Versuche erst dazu dienen sollten, die exakte Intensitätsabhängigkeit des Photoleitungsmechanismus zu bestimmen.

Maxima in den Photoleitungsspektren treten an den Flanken des Absorptionskoeffizienten des Zinkphthalocyanins auf. Für diese Werte des Absorptionskoeffizienten wird die Schicht gleichmäßiger ausgeleuchtet als im Absorptionsmaximum. Die Funktion, die den Gesamt Widerstand der Schicht beschreibt (vgl. Abschnitt 5.1.4), wird minimiert.

Die Intensitätsabhängigkeit des Photoleitungseffektes erlaubt es, Rückschlüsse auf den Rekombinationsmechanismus zu ziehen. Aus den Photoleitungsspektren ist nun unter Zuhilfenahme der Beziehung, $I_{\text{photo}} \propto N_{\text{Abs}}^\gamma$, der Exponent der Intensitätsabhängigkeit γ aus den Photoleitungsspektren für verschiedene Wellenlängen bestimmt worden (Abb. 4.61). Der Exponent γ beträgt im Mittel ca. 0,35, ist somit wesentlich kleiner als der für einen bimolekularen Rekombinationsmechanismus geforderte Exponent von 0,5. Ferner zeigt der Exponent eine deutliche Wellenlängenabhängigkeit mit Minima an den Absorptionsmaxima der Q-Bande des ZnPc's und einem deutlich ausgeprägten Maximum im Bereich minimaler Absorption. Die Wellenlängenabhängigkeit von γ wird im Diskussionsteil auf die geometrische Anordnung bzw. das Meßprinzip zurückgeführt und mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen.

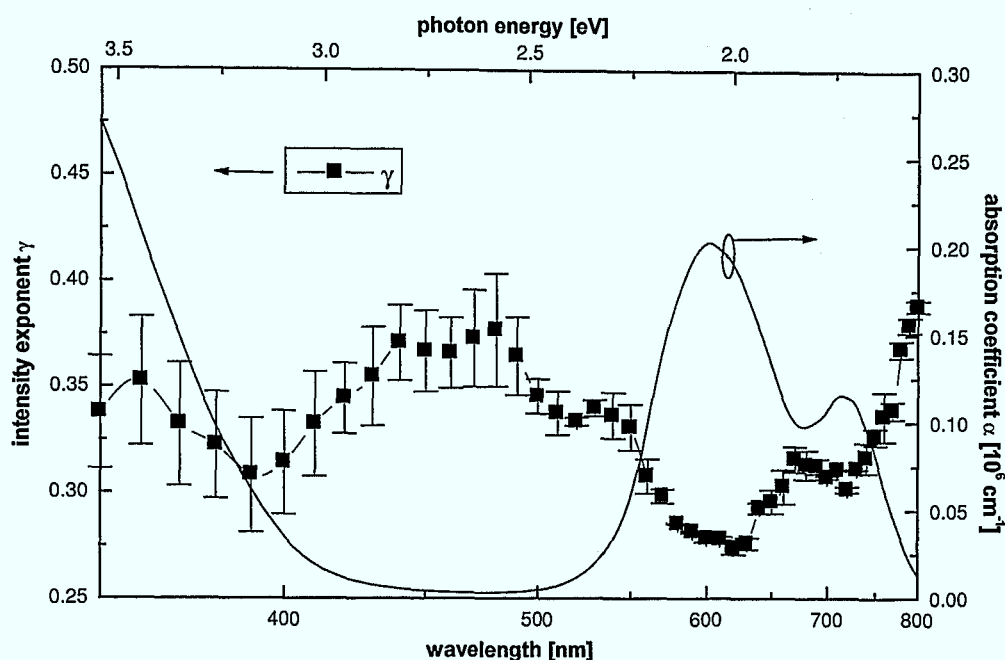


Abb. 4.61: Spektrale Abhängigkeit des Exponenten der Intensitätsabhängigkeit γ , $I_{\text{Photo}} \propto N_{\text{Photonen}}^{\gamma}$ ermittelt aus den Photoleitungsspektren in Abb. 4.60. [j19: Quarz / Au (40 nm) / ZnPc (215 nm) / Au (40 nm)]

4.9 Gaseinflüsse

In den vorigen Abschnitten sind Kennlinien (Abb. 4.27) und Photostromspektren (Abb. 4.45) einer MPP/ZnPc-Zelle zu verschiedenen Zeitpunkten aufgenommen worden. Es ist beobachtet worden, daß sich sowohl das Gleichrichterverhalten der Diode als auch der Photostrom durch die Lagerung an der Umgebungsatmosphäre vergrößert. Einige der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Hellkennlinien organischer Solarzellen zeigten eine drastische Änderung ihres Diodenverhaltens, die durch die Lagerung bewirkt worden ist. Die drastischen Änderungen sollen an diese Stelle noch an einem weiteren Beispiel (Abb. 4.62) erläutert werden.

Einen Tag nach der Probenherstellung ist das Gleichrichtungsverhältnis (GL) im Dunkeln sehr klein, $GL \approx 5$. Durch die Lagerung steigt GL im Laufe einer Woche um das 21fache, auf nun $GL \approx 105$, an. Einen möglichen Hinweis auf die Ursache dieser starken Erhöhung des Gleichrichtungsverhaltens liefert die Analyse der Strom-Spannungskennlinie unter monochromatischer Beleuchtung (Abb. 4.62). Einen Tag nach der Herstellung weist die Kennlinie eine S-förmige Gestalt auf. Der Strom bei Polarisation in Durchlaßrichtung, positive Spannungen, knickt deutlich noch vor Erreichen der Photospannung ab. Dieses Abknicken der Kennlinie und die in Vorwärtspolarisation im Bereich positiver Ströme zu beobachtende sehr kleine Steigung der Kennlinie scheinen in diesem Spannungsbereich den Strom zu begrenzen.

Nach einwöchiger Lagerung der Probe in Umgebungsatmosphäre ist der Effekt, der den Strom in Vorwärtsrichtung anfänglich zu begrenzen scheint, verschwunden. Die Kennlinie zeigt einen Verlauf, wie er für eine beleuchtete Diode nach dem Ersatzschaltbild aus Abschnitt 2.3.4 und nach Gl. (2.17) zu erwarten ist.

4. Ergebnisse

Die S-förmige Gestalt läßt sich jedoch nicht im Rahmen dieses Ersatzschaltbildes deuten. Auf mögliche Erweiterungen zum Ersatzschaltbild wird im Verlauf der Diskussion noch genauer eingegangen.

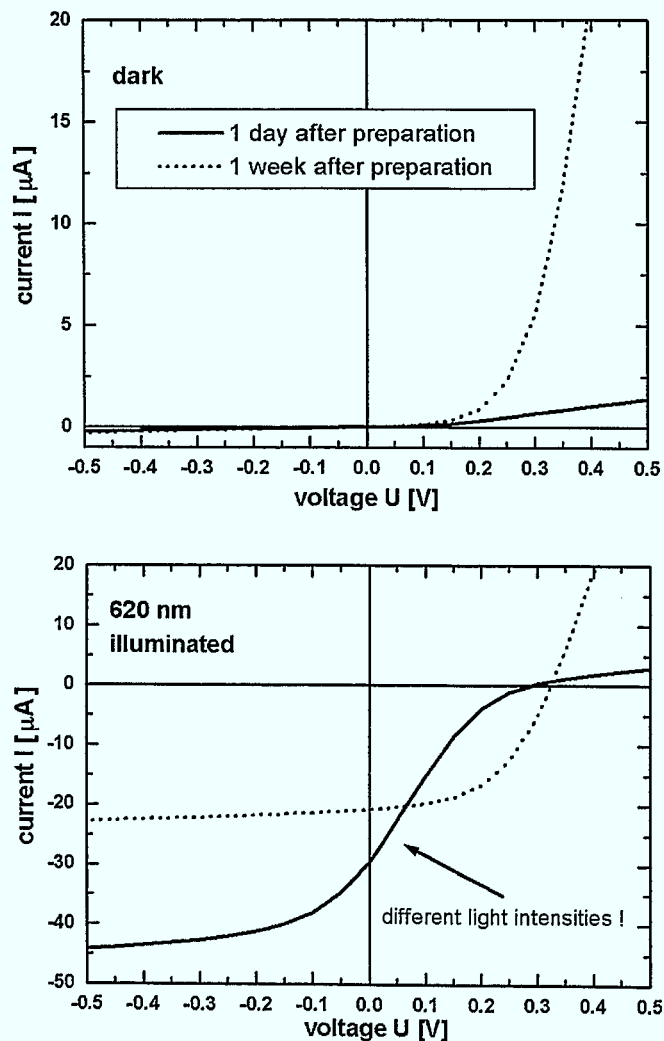


Abb. 4.62: Auswirkung der Lagerung einer organischen p/n-Diode in Umgebungsatmosphäre
oben: Dunkelkennlinien unten: Hellkennlinien ($\lambda = 620 \text{ nm}$)
[J40: Glas / ITO (30 nm) / MPP (30 nm) / ZnPc (200 nm) / Au (40 nm)]

Die nun folgenden Untersuchungen, die zum Teil im Rahmen einer Diplomarbeit [82] durchgeführt worden sind, sollten klären, inwieweit die beobachtbaren Alterungseffekte durch Atmosphärendämpfe, hier speziell Sauerstoff und Wasserdampf, verursacht werden. Zunächst wird der Einfluß von Sauerstoff auf eine MPP/ZnPc-Doppelzelle untersucht, gefolgt von der Untersuchung des Einflusses von Wasserdampf auf das photovoltaische Verhalten einer Doppelzelle und einer auf MPP basierenden Schottkydiode. Die zur Untersuchung verwendeten Proben sind in der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen UHV-Anlage hergestellt und in situ-elektrisch und opto-elektrisch charakterisiert worden, ohne daß die Proben zwischenzeitlich mit der Umgebungsatmosphäre in Kontakt gekommen sind.

4.9.1 Sauerstoffeinfluß

Der Einfluß von Sauerstoff auf die photovoltaischen Eigenschaften eines Doppelschichtsystems sind an einer Zelle mit der Struktur, ITO (30 nm) / MPP (200 nm) / ZnPc (100 nm) / Au (40 nm), untersucht worden.

Nach der Herstellung im UHV sind die Proben in situ-elektrisch und opto-elektronisch charakterisiert worden. Durch kontrolliertes Einleiten von Sauerstoff über ein Feindosierventil konnte der Sauerstoffpartialdruck in der Kammer sukzessiv erhöht werden. Vor jeder Änderung des Sauerstoffpartialdruckes sind Kennlinien und Photostromspektren aufgenommen worden.

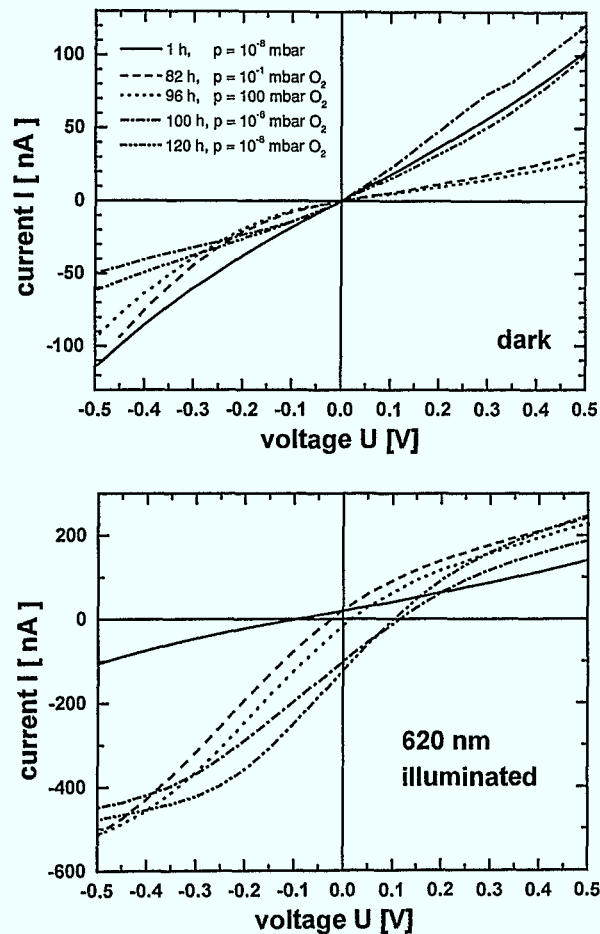


Abb. 4.63: Einfluß von Sauerstoff auf die insitu gemessenen I/U-Kennlinien einer MPP/ZnPc-Dopellzelle.
a) Dunkelkennlinien b) Hellkennlinien ($\lambda = 620$ nm)
[U19: Glas / ITO (30 nm) / MPP (200 nm) / ZnPc (100 nm) / Au (40 nm)]

Die Dunkelkennlinien, Abb. 4.63 oben, zeigen für alle untersuchten Sauerstoffpartialdrücke kaum gleichrichtendes Verhalten. Unter Beleuchtung, Abb. 4.63 unten, wird ein Verhalten beobachtet, das dem bereits in Abb. 4.62 geschilderten entspricht. In diesem Fall wird der Strom ebenfalls im Durchlaßbereich begrenzt und zeigt nicht den nach der Diodengleichung zu erwartenden exponentiellen bzw., bei großen Serienwiderständen, linearen Anstieg. Die untersuchte Probe zeigte bereits direkt nach der Herstellung einen deutlichen photovoltaischen Effekt, dessen Zeit- und Sauerstoffdruckabhängigkeit für monochromatische Beleuchtung der Probe mit Licht der Wellenlänge 620 nm in Abb. 4.64 festgehalten worden ist. Direkt nach der Herstellung ist der Photostrom positiv und nimmt mit steigendem Sauerstoffpartialdruck nur langsam ab. Erst ab einem Druck von 100 mbar ändert sich der Photostrom drastisch. Wenige Minuten nach dem Einleiten des Sauerstoffes ist der

Photostrom auf Null zurück gegangen, ändert das Vorzeichen und steigt wieder an. Nach ca. 18 h in 100 mbar Sauerstoff ist der Photostrom bei geänderter Stromrichtung dreimal so groß wie zu Beginn der Messung. Eine Reduzierung des Sauerstoffpartialdruckes auf 10^{-8} mbar, erreicht durch Evakuieren der UHV-Kammer, kann den anscheinend durch Sauerstoff bewirkten Effekt auf den Photostrom nicht mehr umkehren. Der Photostrom bleibt über drei Tage lang in diesem Druckbereich nahezu konstant.

An der gleichen Probe sind ebenfalls Photostromspektren bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen aufgenommen worden (Abb. 4.65). Nicht nur bei 620 nm, sondern im gesamten untersuchten Spektralbereich bewirkt der Sauerstoff bei kleinen Partialdrücken eine langsame Verkleinerung des Photostroms sowie bei weiterer Druckerhöhung eine Änderung des Vorzeichens, gefolgt von einem erneuten Anstieg des Photostroms in negative Richtung.

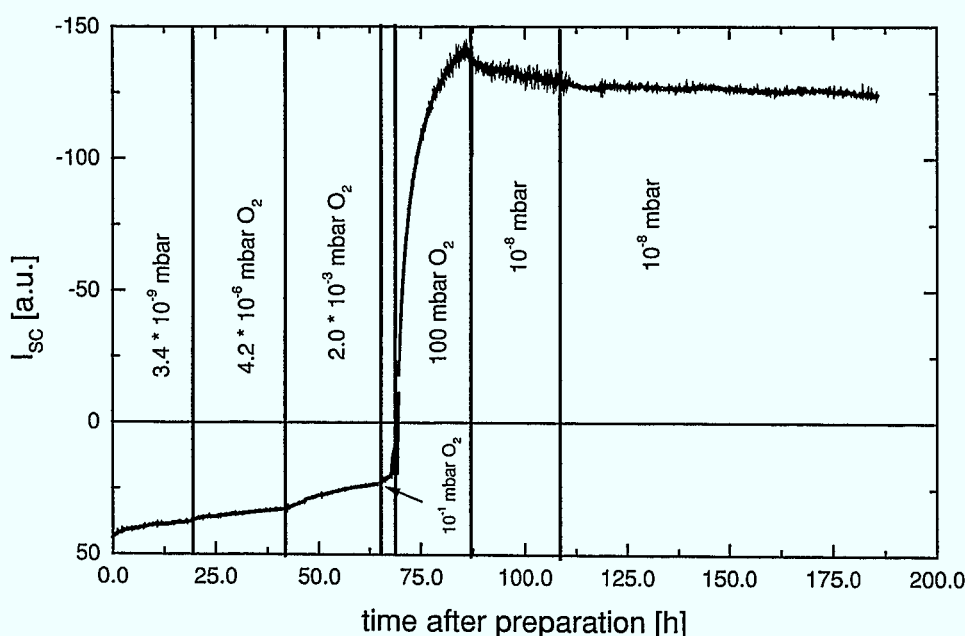


Abb. 4.64: Zeitlicher Verlauf des Kurzschlußphotostroms (I_{sc}) bei monochromatischer Beleuchtung durch das Substrat ($\lambda = 620$ nm) während der Änderung des Sauerstoffpartialdrucks.
[U19: Glas / ITO (30 nm) / MPP (200 nm) / ZnPc (100 nm) / Au (40 nm)]

Der negative Photostrom, der nach der Sauerstoffbehandlung zu beobachten ist, entspricht der Stromrichtung, wie sie auch bei allen anderen Proben der Struktur ITO / MPP / ZnPc / Au festgestellt worden ist. Ein positiver Photostrom, der in Abwesenheit von Sauerstoff beobachtet wurde, läßt den Rückschluß zu, daß der Sauerstoff einen ganz maßgeblichen Einfluß auf die Kontaktausbildung und damit auf die elektro-optischen Eigenschaften eines organisch-organischen Heterokontaktes hat. Die Form der Strom-Spannungskennlinie ändert sich jedoch unter Sauerstoffeinfluß kaum, der Strom bei Polarisation in Vorwärtsrichtung bleibt weiterhin begrenzt.

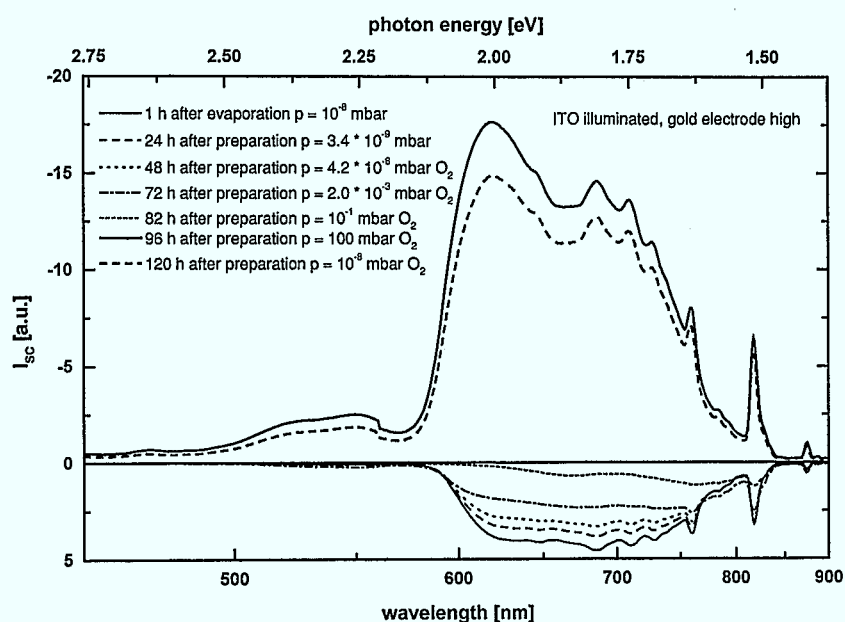


Abb. 4.65: Sauerstoffeinfluß auf den spektralen Photostrom ($I_{sc}(\lambda)$) einer MPP/ZnPc-Doppelzelle bei Beleuchtung durch das Substrat.
[U19: Glas / ITO (30 nm) / MPP (200 nm) / ZnPc (100 nm) / Au (40 nm)]

Der Exponent der Intensitätsabhängigkeit γ für Licht der Wellenlänge 620 nm weicht für alle untersuchten Sauerstoffpartialdrücke deutlich vom Idealwert eins ab (Abb. 4. 66). Wie in Abschnitt 5.1.1 geschildert werden wird, kann ein zu hoher Serienwiderstand den Photostrom beeinflussen. Insbesondere der Serienwiderstand kann daher, über dessen Intensitätsabhängigkeit, eine scheinbare Intensitätsabhängigkeit des Photostroms hervorrufen. Es ist an dieser Stelle jedoch nicht auszuschließen, daß auch die physikalischen Prozesse, die zur Entstehung des Photostroms führen, in Abwesenheit von Sauerstoff andere sind als in dessen Anwesenheit. Auch durch diesen Effekt könnte der Exponent der Intensitätsabhängigkeit beeinflusst werden.

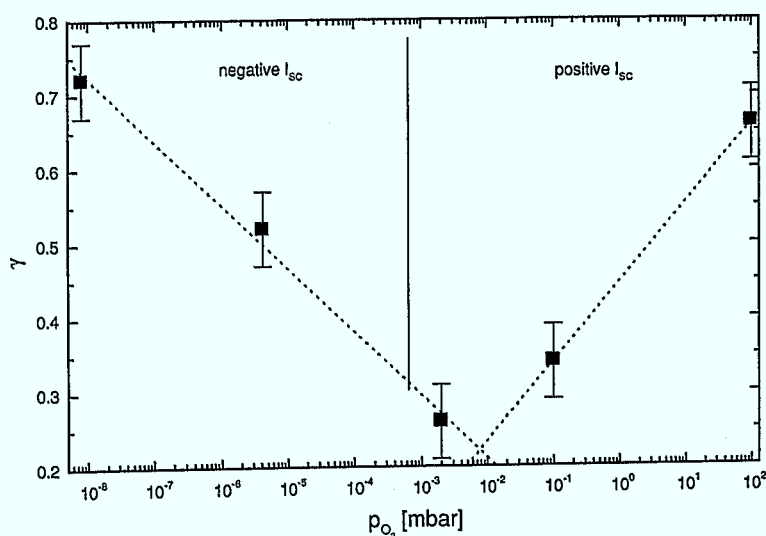


Abb. 4.66: Intensitätsabhängigkeit des Kurzschlußphotostroms γ als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes.
[U19: Glas / ITO (30 nm) / MPP (200 nm) / ZnPc (100 nm) / Au (40 nm)]

4.9.2 Wasserdampfeinfluß

Neben dem oben untersuchten Sauerstoff können aber auch andere Atmosphärgase wie Stickstoff und Wasserdampf Auswirkungen auf die elektrischen und opto-elektronischen Eigenschaften organischer Solarzellen haben. Zur eingehenderen Untersuchung eines möglichen Einflusses dieser Gase ist eine in der UHV-Kammer hergestellte MPP/ZnPc-Doppelschicht zum einen in einer Stickstoff- und zum anderen in einer wasserdampfgesättigten Stickstoffatmosphäre untersucht worden [82].

In Abb. 4.67 sind zunächst die Photostromspektren einer MPP/ZnPc-Doppelschicht, MPP (145 nm)/ZnPc (140 nm) in einer reinen und einer mit wasserdampfgesättigten Stickstoffatmosphäre ($p = 1000$ mbar) dargestellt. Der Photostrom in Anwesenheit von Wasserdampf ist komplett negativ, während der Photostrom in einer reinen Stickstoffatmosphäre erneut das Vorzeichen wechselt. Die Vorzeichen des Photostroms wechseln in diesem Beispiel innerhalb eines Spektrums, während sich im vorigen Beispiel unter Sauerstoffeinfluß das Vorzeichen im gesamten Spektralbereich änderte.

In der reinen Stickstoffatmosphäre scheint der Photostrom dem Absorptionsspektrum des Perylens und nach dem Vorzeichenwechsel dem des Phthalocyanins zu folgen. Für einen Photostrom, der in der Nähe des Kontaktes der beiden organischen Materialien generiert wird, folgt der Photostrom, nach allen bislang erhaltenen experimentellen Ergebnissen, dem Absorptionsspektrum der zweiten nicht primär beleuchteten Farbstoffschicht, bei Beleuchtung durch das ITO also der Absorption des Zinkphthalocyanins. Ein möglicher photovoltaisch aktiver Kontakt am ITO/MPP-Kontakt würde einen Photostrom generieren, der dem Absorptionsspektrum des MPP's folgt und dem Strom des p/n-Übergangs entgegengesetzt ist. Im Bereich hoher Absorptionskoeffizienten des MPP's kann der am Frontkontakt generierte Photostrom größer werden als der Strom des p/n-Kontaktes; die Summe der Photoströme ist positiv. In Spektralbereichen, in denen die Absorption des MPPs klein, die des ZnPc's aber groß ist, überwiegt der am p/n-Kontakt generierte Photostrom; die Summe der Photoströme ist negativ.

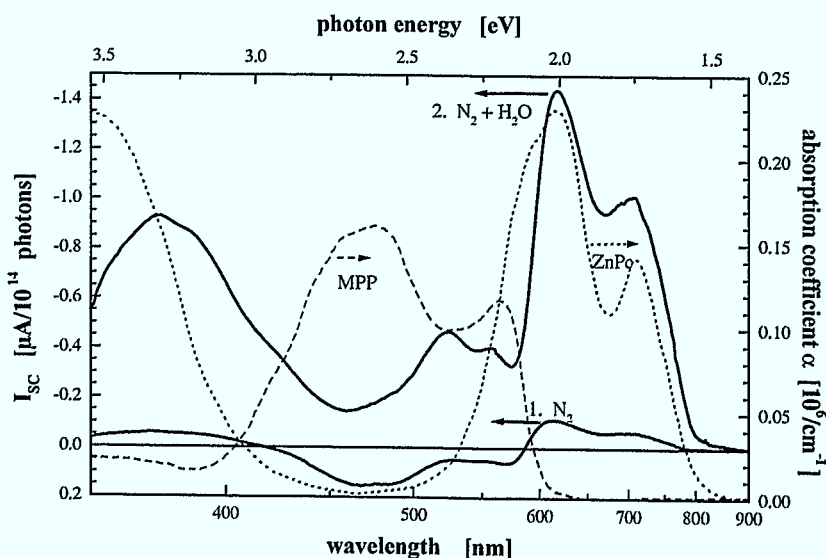


Abb. 4.67: Einfluß von Wasserdampf auf die insitu-Kurzschlußphotostromspektren einer MPP/ZnPc-Doppelschicht bei Beleuchtung durch das Substrat.
[U15: Glas / ITO (30 nm) / MPP (145 nm) / ZnPc (140 nm) / Au (40 nm)]

In Anwesenheit von Wasserdampf ist der Photostrom im gesamten Spektralbereich negativ und folgt nicht der Absorption des Perylens.

Das relative Photostrommaximum liegt in diesem Spektralbereich dort, wo der Absorptionskoeffizient ein lokales Minimum besitzt, während der Photostrom im Absorptionsmaximum des Perylens ein lokales Minimum besitzt.

Im Spektralbereich der Absorptionsbanden des ZnPc's folgt der Photostrom wiederum der Absorption des Phthalocyanins. Dieses Verhalten des Photostrom entspricht dem Verhalten, das erwartet wird, wenn der Photostrom nur in der Nähe des Kontaktes der beiden organischen Materialien generiert wird.

Der Wasserdampf scheint also primär einen Einfluß auf die photovoltaische Aktivität eines möglichen Frontkontaktes zu haben.

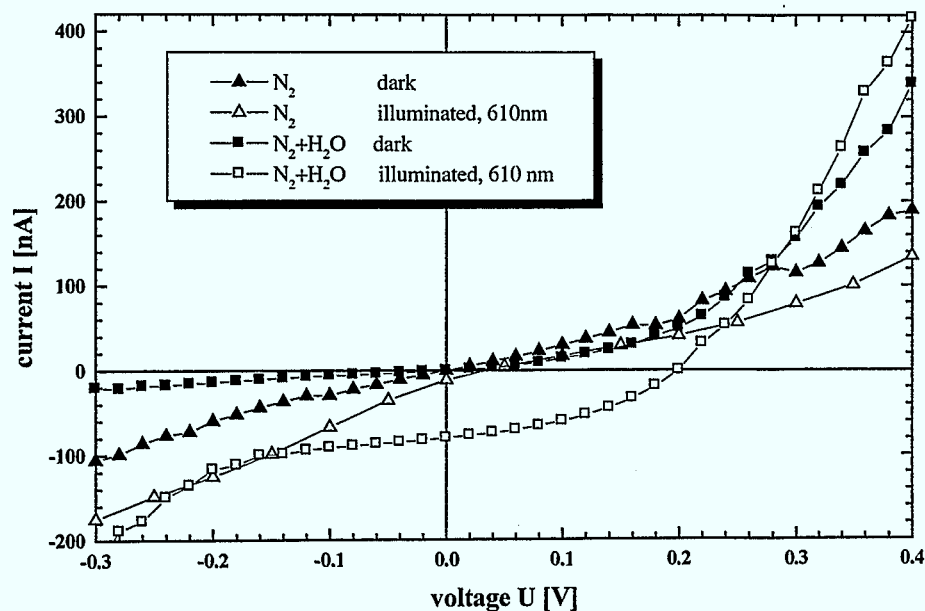


Abb. 4.68: Einfluß von Wasserdampf auf die insitu gemessenen Hell- und Dunkelkennlinien einer MPP/ZnPc-Doppelzelle. Die Hellkennlinien sind durch das Substrat beleuchtet worden. [U15: Glas / ITO (30 nm) / MPP (145 nm) / ZnPc (140 nm) / Au (40 nm)]

Der Einfluß von Wasserdampf auf die Hell- und Dunkelkennlinien dieser Probe ist ebenfalls untersucht worden (Abb. 4.68). Im Dunkeln beträgt das Gleichrichtungsverhältnis bei $\pm 0,3$ V in der reinen Stickstoffatmosphäre ungefähr eins. Unter dem Einfluß von Wasserdampf steigt er auf GL ($\pm 0,3$ V) ≈ 18 . Der Wasserdampf bewirkt eine Verbesserung der gleichrichtenden Eigenschaften der p/n-Diode. Der Strom in Sperrichtung nimmt ab und der in Durchlaßrichtung zu.

Die durch den Wasserdampf verbesserten gleichrichtenden Eigenschaften der Probe machen sich auch unter monochromatischer Beleuchtung (610 nm) bemerkbar. Die Beträge von Photostrom und Photospannung sind um ein Vielfaches gestiegen.

Der Vorzeichenwechsel des Photostroms in Abb. 4. 67, die Erhöhung des Photostroms und der Photospannung in Abb. 4. 68 lassen sich mithilfe eines Rückganges des Einflusses eines photovoltaisch aktiven Frontkontaktes deuten. Der Rückgang des Sperrstroms in Abb. 4.68 läßt sich hingegen nur mit einem durch Wasserdampf verbesserten Sperrverhalten des p/n-Kontaktes erklären.

Um eine Trennung von Frontkontakteffekten und p/n-Kontakteffekten zu ermöglichen, sind Untersuchungen an ITO/MPP/Au-Systemen durchgeführt worden. In [7] ist über das sperrende Verhalten eines MPP/Au-Kontaktes berichtet worden, das aufgrund der Lage der

Austrittsarbeiten (Abb. 2.6) des Perylens und des Goldes erwartet wird. In Abb. 4.69 ist der Einfluß von Wasserdampf auf ein solches System verdeutlicht. Die Probe wurde in der UHV-Kammer hergestellt und ist vor der Untersuchung nicht mit Atmosphärgasen in Berührung gekommen. In einer reinen Stickstoffatmosphäre werden keine gleichrichtenden Eigenschaften der Probe beobachtet. Unter dem Einfluß von Wasserdampf zeigt sich eine deutliche Gleichrichtung mit einem GL von über 400, die aufgrund der gewählten Polung vom MPP/Au-Kontakt verursacht wird. Nicht nur das Gleichrichtungsverhältnis steigt drastisch an, sondern auch die absoluten Werte der Ströme in Vorwärtsrichtung steigen um den Faktor 30 an.

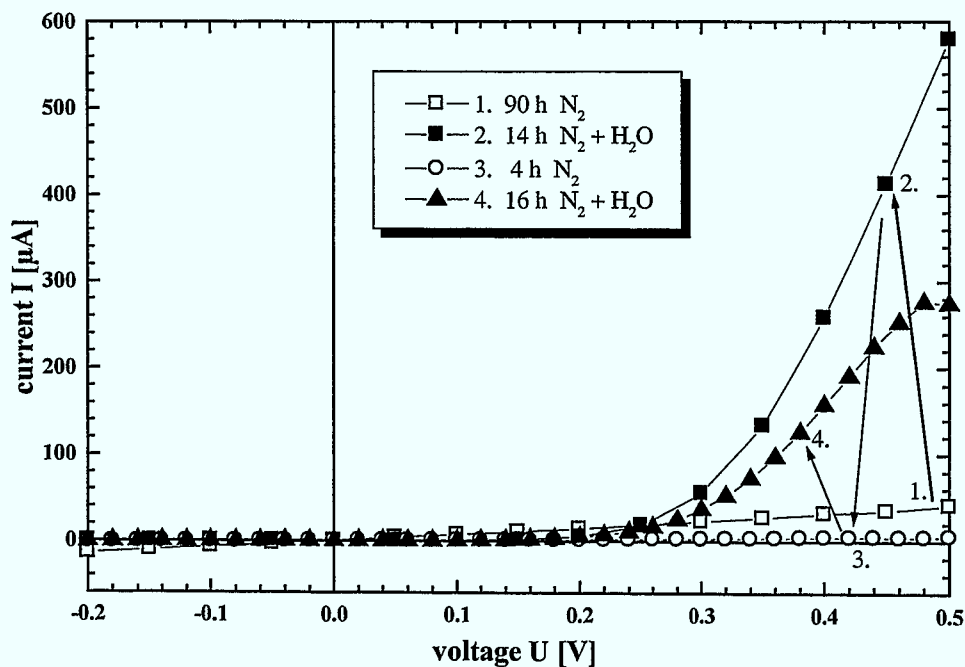


Abb. 4.69: Einfluß von Wasserdampf auf die Strom-Spannungskennlinie einer MPP-Einzelschicht. Durch den Wasserdampf läßt sich die Kennlinie gezielt und reversibel beeinflussen.
[U15_03A: Glas / ITO (30 nm) / MPP (340 nm) / Au (40 nm)]

Dieser Effekt des Wasserdampfes ist reversibel, d. h. ein Entfernen des Wasserdampfes bewirkt einen Rückgang des gleichrichtenden Verhaltens und ein Sinken der Ströme bei Polarisation der Probe in Durchlaßrichtung des MPP/Au-Kontaktes. Eine erneute Addition von Wasserdampf führt wiederum zu einem deutlichen gleichrichtenden Verhalten und dem Ansteigen der Ströme in Vorwärtsrichtung.

Dieses Verhalten läßt sich unter Annahme einer wasserempfindlichen Kontaktdiode am ITO/MPP-Kontakt deuten. In reiner Stickstoffatmosphäre existieren an beiden Elektroden Kontaktdioden, die einander entgegengeschaltet sind. Unter Polarisation fließt daher im Idealfall maximal der Sättigungsstrom, der in Sperrichtung geschalteten Diode. Unter dem Einfluß von Wasserdampf wird aus dem vorher gleichrichtenden ITO/MPP-Kontakt ein ohmscher Kontakt. Die Strom-Spannungscharakteristik wird nun lediglich durch die MPP/Au-K Kontaktdiode bestimmt.

4.10 Beeinflussung der photovoltaischen Eigenschaften

In diesem Abschnitt wird über experimentelle Ergebnisse berichtet, in denen durch gezielte Beeinflussung des aktiven Kontaktbereichs durch Inkorporation von Metallclustern in die Raumladungszone eines ZnPc/Metall-Schottky-Kontaktes bzw. von C_{60} -Molekülen in die Raumladungszone eines p/n-Überganges die photovoltaischen Eigenschaften geändert worden sind.

4.10.1 Metallcluster im aktiven Bereich eines Schottky-Kontaktes

Das optische Verhalten kleiner Metallteilchen mit dem Radius R wird im wesentlichen durch die resonante Dipolapproximation bestimmt, wenn $2R \ll \lambda$ ist [92,83]. Im Rahmen einer Diplomarbeit [83] ist der Einfluß dieser resonanzartigen Absorption kleiner Silberpartikel, die in die Raumladungszone eines Schottky-Kontaktes eingebracht werden, auf den photovoltaischen Effekt am Beispiel eines ITO/ZnPc/Ag Schichtsystems untersucht worden. Bei der Untersuchung eines ITO/ZnPc/Ag-Schichtsystems ohne eingelagerte Silberpartikel konnte festgestellt werden, daß sich am ITO/ZnPc ein photovoltaisch aktiver Schottky-Kontakt ausbildet. Die photovoltaischen Eigenschaften dieses aktiven Bereiches sollen nun in Gegenwart der Metallteilchen charakterisiert werden.

Auf ein ITO Substrat wird zunächst ein dünner Metallfilm ($d_{Ag} \approx 2 \text{ nm} - 20 \text{ nm}$) aufgedampft. Dieses ITO/Ag-Schichtsystem wird daraufhin ca. 10 Minuten in einem Vakuumofen bei 180°C getempert. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist die Struktur des Silbers vor und nach dem Tempervorgang beobachtet worden (Abb. 4.70).

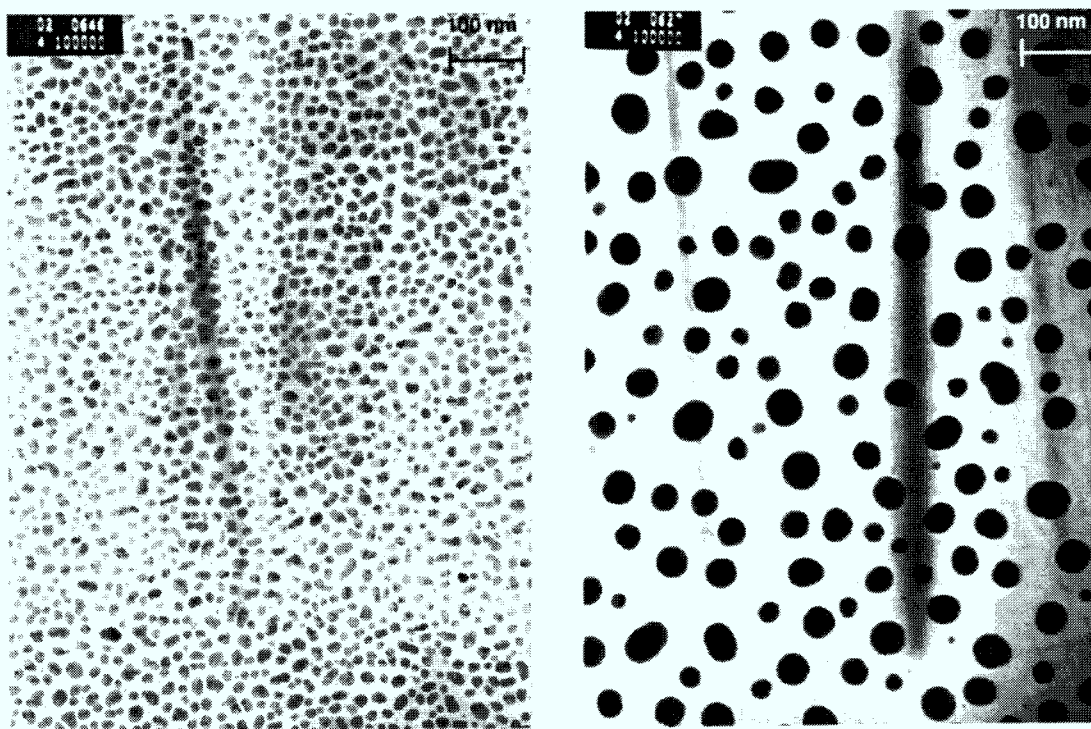


Abb. 4.70: Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen einer Silberschicht mit einer effektiven Schichtdicke von 4 nm nach der Herstellung (links) und nach zehn Minuten Tempern der Schicht bei 180°C im Vakuumofen (rechts).

Vor dem Tempervorgang besteht die Silberschicht aus dicht gepackten 10 nm - 20 nm großen Inseln, die aufgrund ihres schlechten Kontrastes sehr abgeflacht sein müssen. Die zehnminütige Temperung des Schichtsystems im Vakuumofen bewirkt ein Zusammenlaufen der Inseln zu größeren Teilchen, die nun einen mittleren Durchmesser von ungefähr 36 nm aufweisen. Der Kontrast hat sich wesentlich verbessert, woraus zu schließen ist, daß die Teilchen nicht mehr so stark abgeflacht sind wie vor der Temperung. Da der Einfluß des Tempervorgangs auf die sich ausbildende Schichtmorphologie vom Substrattyp abhängen könnte, gibt die Morphologie der Silberteilechen auf der Kohlenstoffschicht des TEM-Netzes nur einen Hinweis auf die wahre Morphologie des Silbers auf dem ITO.

Die Änderung, die durch das Tempern bewirkt wird, wirkt sich auch auf die optischen Eigenschaften des Schichtsystems aus (Abb. 4.71). Das optische Extinktionsspektrum der ungetemperten Schicht weist ein sehr breites Extinktionsmaximum um 2,4 eV nm auf. Durch den Tempervorgang nimmt die Halbwertsbreite dieses Extinktionsmaximums von ca. 0,6 eV auf ca. 0,3 eV ab und erscheint um 0,7 eV blauverschoben. Das Maximum der Extinktion liegt nach dem Tempervorgang bei ungefähr 3,1 eV.

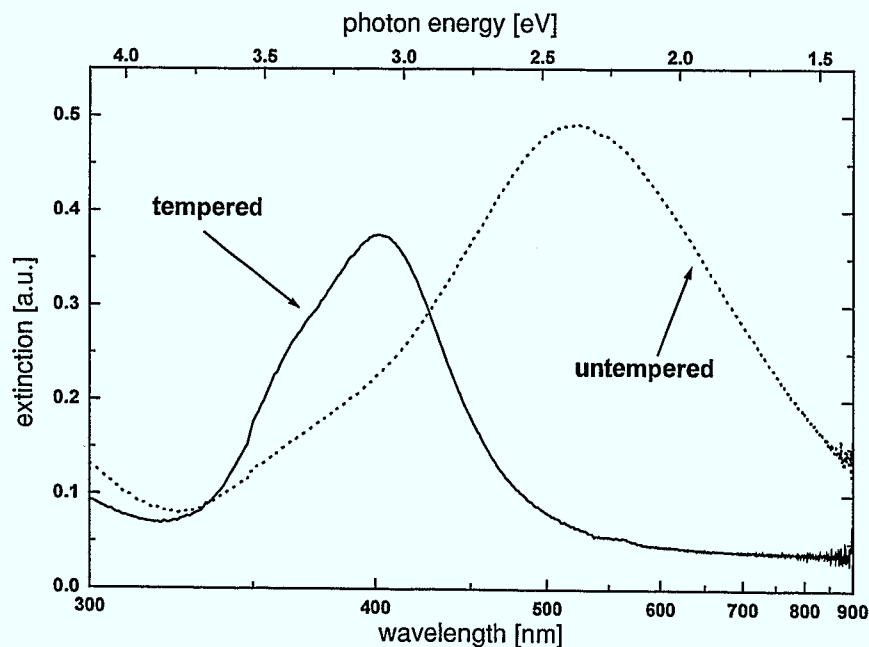


Abb. 4.71: Extinktionsspektren von Silberinselschichten mit einer effektiven Schichtdicke von 8 nm auf einem Quarzsubstrat vor und nach dem Tempervorgang.
[M59_6: Quarz / Silberinselschicht (8 nm) ungetempert]
[M59_4: Quarz / Silberinselschicht (8 nm) getempert]

Auf dieses ITO/Silberteilechen-Substrat wird nun eine ZnPc-Farbstoffschicht aufgedampft, die mit dem ITO einen Schottky-Kontakt bilden soll. Die Silberinseln befinden sich in der Raumladungszone dieses Schottky-Kontaktes.

In Abb. 4.72 ist das optische Extinktionsspektrum des ITO/ZnPc-Systems mit und ohne Silberteilechen an der ITO/ZnPc-Grenzfläche dargestellt. Die ZnPc-Schicht sollte in beiden Systemen identisch sein, da der Farbstoff in dem selben Aufdampfvorgang auf die Substrate sublimiert wurde. Im gesamten Spektralbereich ist ein Unterschied in der Extinktion zu erkennen, der zum einen auf eine erhöhte Lichtreflexion an der ITO/Farbstoffschicht in Anwesenheit der Silberteilechen zurückzuführen ist. Zum anderen können sich aufgrund des unterschiedlichen Substratuntergrunds die optischen Konstanten des Zinkphthalocyanins ändern, was zu einer geänderten Absorption und damit auch zu einer Änderung im Extinktionsspektrum führen kann.

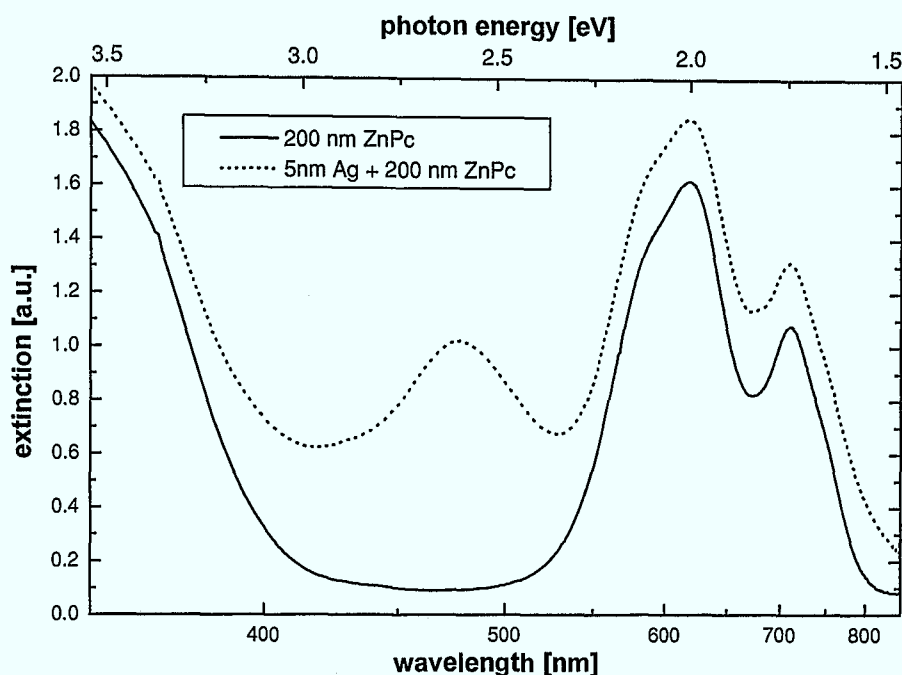


Abb. 4.72: Einfluß der Silberinseln auf das optische Extinktionsspektren einer ZnPc-Schicht.
 [M11_3a: Glas / ITO (30 nm) / Silberinseln (5 nm) / ZnPc (200 nm)]
 [M11_3b: Glas / ITO (30 nm) / ZnPc (200 nm)]

Das Extinktionsspektrum aus Abb. 4.72 mit den Silberteilen kann im Rahmen eines Effektivmediummodells simuliert werden. Hierzu wird angenommen, daß die kleinen sphärischen Silberteilen auf dem ITO-Substrat vom Farbstoff umgeben sind (Abb. 4.73). Zur Berechnung der optischen Konstanten dieser Mischschicht ist die Maxwell-Garnett-Effektivmediumtheorie [93, 58, 115] verwendet worden. Auf dieser Mischschicht befindet sich eine reine ZnPc-Schicht. In der Simulationsrechnung werden nun der Volumenfüllfaktor des Silbers in der Mischschicht, die Schichtdicken von Mischschicht und Farbstoffschicht sowie die optischen Konstanten des ZnPcs in der Mischschicht variiert. Die optischen Konstanten des Silbers wurden der Literatur entnommen [94]. Aus der Simulation ergibt sich eine Gesamtschichtdicke des Systems von 165 nm anstelle der im Aufdampfprozeß mit der Quarzwaage bestimmten Schichtdicke von 200 nm.

Bei Einlagerung der Silberteilen im Bereich des ITO/ZnPc-Kontaktes bleiben die gleichrichtenden Eigenschaften dieses Kontaktes erhalten, d. h. das Photostromspektrum bei Beleuchtung durch das ITO/Silberinselsubstrat folgt weiterhin im wesentlichen dem Absorptionsspektrum des Phthalocyanins (Abb. 4.74). In dem Spektralbereich, in dem die Silberteilen absorbieren, besitzt das Phthalocyanin ein Absorptionsminimum. Das Photostromspektrum ohne die Silberteilen besitzt daher in diesem Spektralbereich ebenfalls ein Minimum. In Gegenwart der Silberteilen zeigt der Photostrom in diesem Bereich eine deutliche Strukturierung, die mit der Absorption der Silberinseln in diesem Bereich korreliert. In Abb. 4.74 sind die Photostromspektren für zwei verschiedene Proben mit Silberinseln einem Spektrum ohne Silberinseln gegenübergestellt.

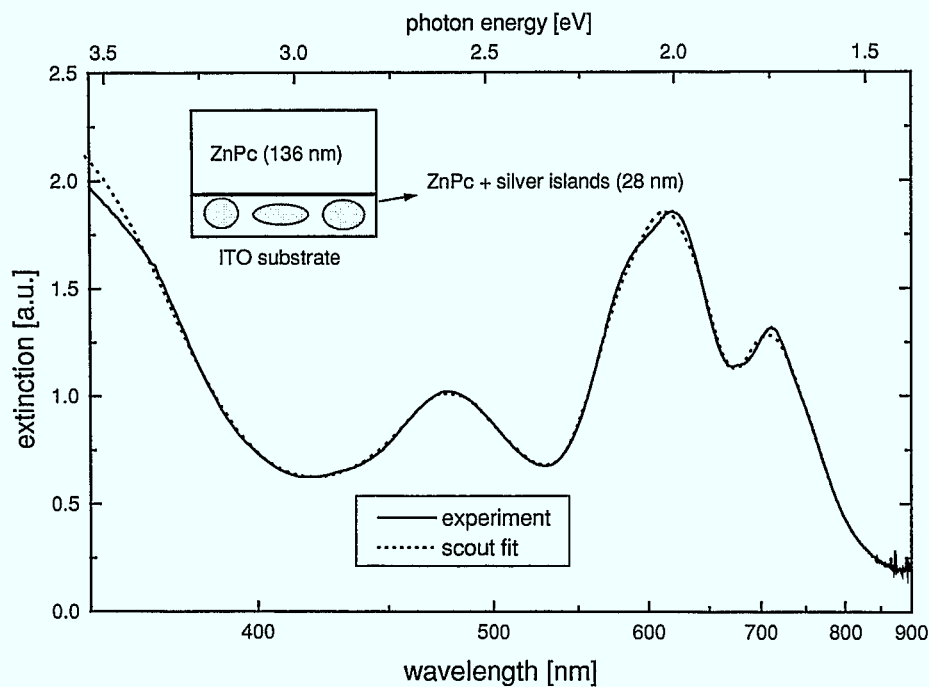


Abb. 4.73: Vergleich der experimentellen Extinktion der Silberinseln/ZnPc-Schicht aus Abb. 4.72 mit einer Simulationsrechnung. Für die Simulationsrechnung wird die Schicht zweigeteilt (siehe Skizze). Die Silberinseln/ZnPc-Mischschicht wird im Rahmen der Maxwell-Garnett-Effektivmediumtheorie beschrieben.

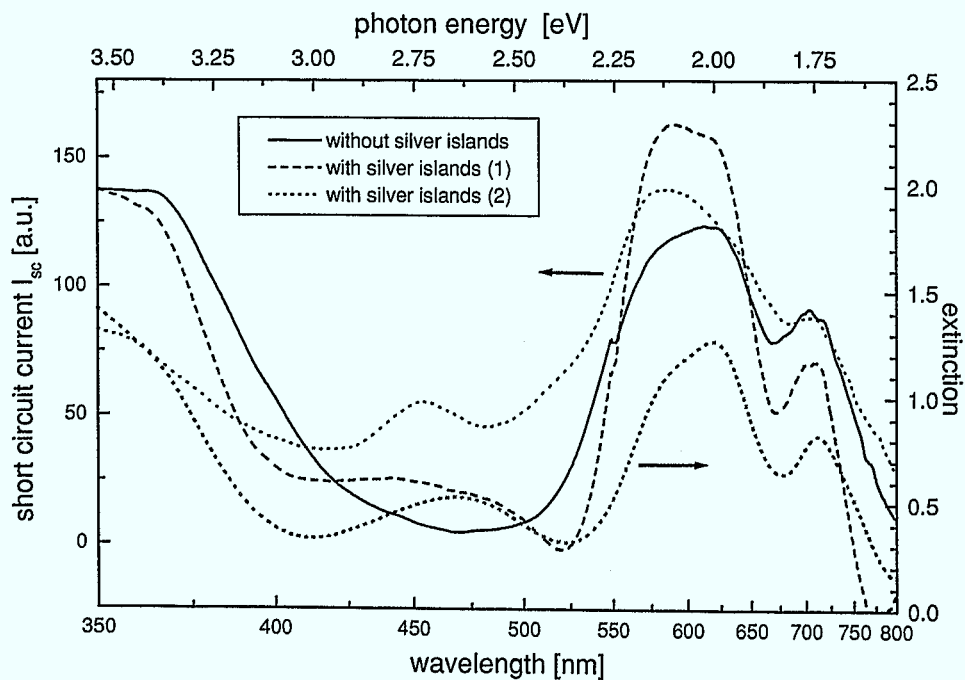


Abb. 4.74: Einfluß der Silberinseln auf den Kurzschlußstrom (I_{sc}).
 [M11_3b: Glas / ITO (30 nm) / ZnPc (200 nm)]
 (1) [M42_8b: Glas / ITO (30 nm) / Silberinseln (4 nm) / ZnPc (200 nm) / Ag (50 nm)]
 (2) [M11_3a: Glas / ITO (30 nm) / Silberinseln (4 nm) / ZnPc (200 nm) / Ag (50 nm)]

4.10.2 C_{60} -Moleküle im aktiven Bereich

Über die Erhöhung der Photoleitfähigkeit von leitfähigen Polymeren und einer Reihe unterschiedlicher Phthalocyanine durch das Dotieren mit C_{60} ist bereits berichtet worden [95-100]. Für die Photoleitung ist hier die Erhöhung der Majoritätsladungsträgerkonzentration sowie der Ladungsträgerbeweglichkeit unter Beleuchtung der Schlüsselprozeß.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte nun untersucht werden, welchen Effekt C_{60} -Moleküle in der Raumladungszone eines organischen p/n-Kontaktes auf den Photostrom und damit auf die Minoritätsladungsträgerkonzentration und deren Beweglichkeit ausüben.

Zur experimentellen Realisation eines solchen C_{60} dotierten p/n-Überganges ist das C_{60} mit dem Phthalocyanin zusammen aufgedampft worden. Durch Variation der Ratenverhältnisse von C_{60} und Phthalocyanin konnten beliebige C_{60} -Massenkonzentrationen in der ZnPc- C_{60} -Mischschicht eingestellt werden.

In dem System ITO (30 nm)/MPP (30 nm)/ZnPc- C_{60} -Mischschicht (165 nm)/Au wurde die C_{60} -Massenkonzentration in mehreren Schritten von 0 % auf bis zu ca. 66 % erhöht.

Die Strom/Spannungskennlinien im Dunkeln und unter Beleuchtung erfahren durch die Dotierung deutliche Änderungen (Abb. 4.75). Im Dunkeln nimmt der Strom bei Polarisierung des Systems in Vorwärtsrichtung mit steigender C_{60} -Konzentration ab, d. h. der Serienwiderstand nimmt zu. Ein besonders deutlicher Rückgang der Leitfähigkeit ist bei einer Fullerenmassenkonzentration von 66 % erkennbar, der sich bei den Hellkennlinien gleichermaßen bemerkbar macht (Abb. 4.75).

Den Hellkennlinien ist zu entnehmen, daß sich der Kurzschlußphotostrom I_{SC} bis zu einer C_{60} -Massenkonzentration von ca. 10 % kaum ändert. Bei einer Konzentration von ungefähr 30 % ist er jedoch bereits mehr als verdoppelt worden. Das Maximum wird für eine Konzentration von ca. 50 % erreicht, bevor I_{SC} bei höheren Konzentrationen wieder absinkt. Die offene Klemmenspannung steigt ebenfalls zunächst mit der Konzentration an und erreicht ebenfalls ein Maximum bei einer C_{60} -Massenkonzentration von 50 % und fällt bei der höheren Konzentration wieder leicht ab.

Die Einlagerung von Fullerenen in den aktiven Bereich der Solarzelle hat einen positiven Einfluß auf den Kurzschlußstrom. Dies ist sehr deutlich in den Photostromspektren (Abb. 4.76) zu erkennen, insbesondere im Spektralbereich der Absorption der Q-Bande und der Soret-Bande des Phthalocyanins. In den Photostromspektren tritt eine deutliche Erhöhung des Photostroms für Konzentrationen größer als 30 % auf. In dem Bereich der Absorption des Perylenpigmentes tritt ebenfalls eine Erhöhung des Photostroms durch die C_{60} -Einlagerung auf. Die Änderungen sind jedoch nicht so systematisch wie im Bereich der Absorption des ZnPc's. Durch die Einlagerung ändern sich die optischen Konstanten der Mischschicht, was sich auch auf die Interferenzen in diesem Schichtsystem auswirkt, und daher über geänderte Fresnelkoeffizienten an der MPP/ZnPc-Grenzfläche zu einer Beeinflussung des Photostroms im Bereich des MPPs führen kann.

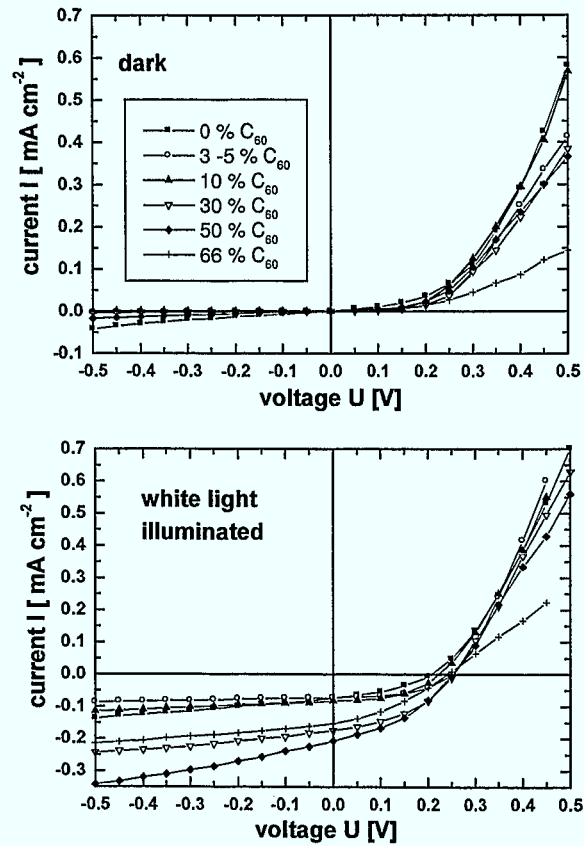


Abb. 4.75: Dunkel- (oben) und Hellkennlinien (unten) einer MPP/ZnPc-Doppelzelle, in der die ZnPc-Schicht mit C_{60} in unterschiedlichen Massenkonzentrationen dotiert ist.
Glas / ITO (30 nm) / MPP (20 nm) / ZnPc + C_{60} -Mischschicht (165 nm) / Au (40 nm)

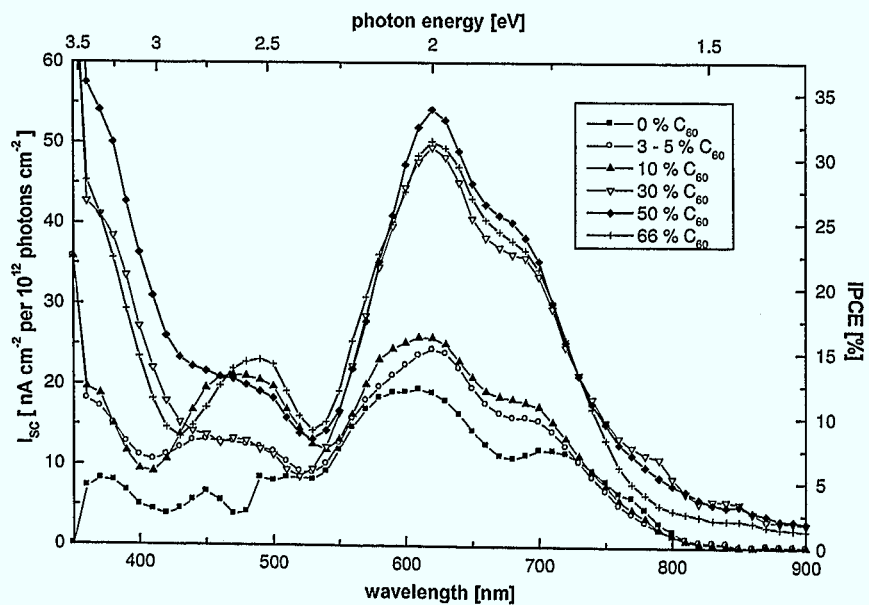


Abb. 4.76: Photostrom einer MPP/ZnPc-Doppelzelle, in der die ZnPc-Schicht mit C_{60} in unterschiedlichen Massenkonzentrationen dotiert ist.
Glas / ITO (30 nm) / MPP (20 nm) / ZnPc + C_{60} -Mischschicht (165 nm) / Au (40 nm)

Durch Verringern der Dicke der Mischschicht läßt sich prüfen, welche Dicke der photovoltaisch aktive Bereich hat. In Abb. 4.77 ist neben den bereits in Abb. 4.76 dargestellten I/U-Kennlinien auch die Kennlinien einer Probe dargestellt, bei der die Dicke der Mischschicht nur 30 nm beträgt. Die C_{60} -Massenkonzentration in der Kompositschicht beträgt bei beiden Proben ca. 50 %. Zur Verhinderung von Kurzschlüssen ist die Probe noch mit einer 90 nm dicken ZnPc-Schicht geschützt worden. Die Dunkelkennlinie der Probe mit der dünneren Mischschicht weist eine deutlich höhere Leitfähigkeit unter Vorwärtspolarisation auf. Unter Beleuchtung zeigt sich, daß sich sowohl der Photostrom als auch die offene Klemmenspannung beider Proben nicht unterscheiden. Aufgrund der besseren Leitfähigkeit ist lediglich der Füllfaktor bei der Probe mit der dünneren Mischschicht etwas größer geworden.

Der Photostrom, der in der 30 nm dicken C_{60} -ZnPc-Kompositschicht generiert wird, ist genauso groß wie der in der 165 nm dicken Mischschicht generierte. Daher kann vermutet werden, daß die Ladungsträgergeneration, die zum Photostrom beiträgt, nur in einem Bereich kleiner oder gleich 30 nm stattfindet.

Zur Untersuchung dieser Hypothese sind weitere Proben hergestellt worden, die nur Mischschichtdicken von 20 nm bzw. 10 nm Dicke aufweisen. Eine Gegenüberstellung der Photostromspektren (Abb. 4.78) zeigt, daß der integrale Photostrom bei einer Mischschichtdicke von 20 nm und 10 nm deutlich kleiner ist, als bei der Probe, die eine 30 nm dicke Kompositschicht besitzt.

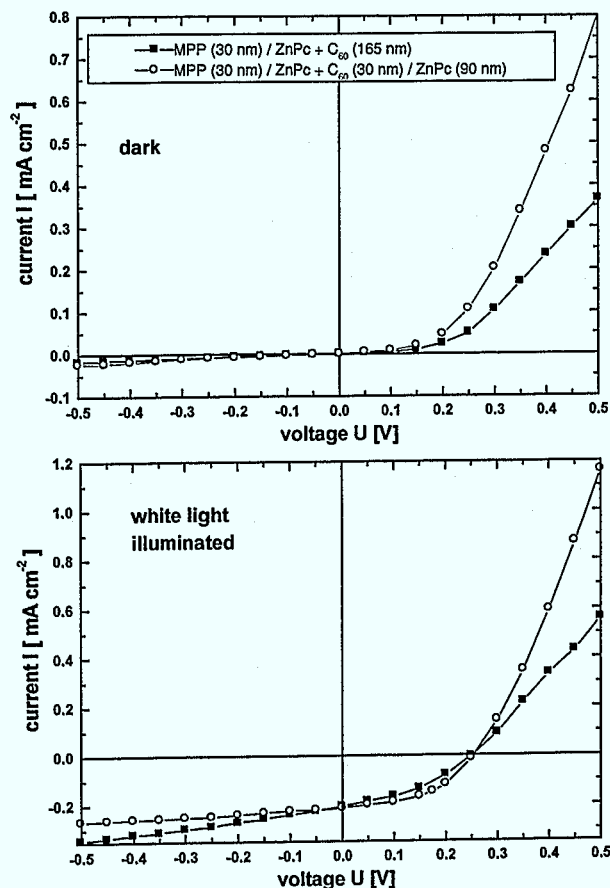


Abb. 4.77: Einfluß einer Verringerung der Mischschichtdicke auf die Hell- (oben) und Dunkelkennlinien (unten). Die Mischschicht enthält 50 % C_{60} . Substrat: Glas / ITO (30 nm), Rückkontakt: Au (40 nm)

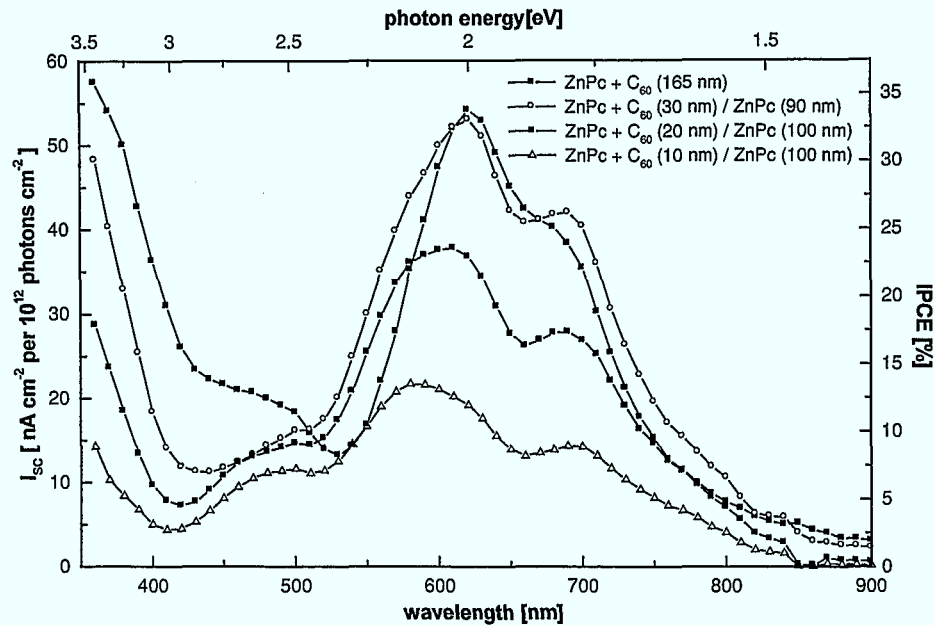


Abb. 4.78: Auswirkungen einer Variation der Mischschichtdicke auf die Photostromspektren. Die Mischschichten enthalten 50 % C₆₀. Schichtaufbau: Glas / ITO (30 nm) / MPP (20 nm) / Mischschicht / ZnPc / Au (40 nm)

Nach den Ergebnissen aus den Abbildungen 4.77 und 4.78 muß der Bereich, aus dem die generierten Ladungsträger stammen, zwischen 20 nm und 30 nm dick sein. Zum Erreichen eines möglichst hohen Photostroms sind nun die Dicken, der als Serienwiderstand wirkenden MPP und ZnPc-Schichten, verkleinert worden. Berichtet wird im folgenden über das Probensystem ITO (30 nm)/MPP (20 nm)/ZnPc/C₆₀-Mischschicht (30 nm)/ZnPc (50 nm)/Au. Die C₆₀-Massen-konzentration in der Kompositschicht beträgt 50 %. Die Photoströme dieses Probensystems sind noch einmal etwas höher als die in Abb. 4.78 dargestellten. Die Quantenausbeute IPCE ist in Abb. 4.79 zusammen mit der spektralen Photonendichte des AM 1,5 (820 W/m²)-Sonnenspektrums präsentiert. Im Maximum des Photostroms beträgt die Quantenausbeute nun fast 40 %.

Die Kennlinien dieser Probe im Dunkeln (Abb. 4.80) weist ein Gleichrichtungsverhältnis von ungefähr 35 auf. Unter dem Sonnensimulator bei einer AM 1,5 (860 W/m²)-Beleuchtung ergibt sich eine sehr hohe Kurzschlußstromdichte von 5,26 mA/cm². Zusammen mit der offenen Klemmenspannung von 390 mV und einem Füllfaktor von 45 % berechnet sich der solare Energiewirkungsgrad zu 1,05 %.

Sowohl die Kurzschlußstromdichte als auch der Wirkungsgrad gehören zu den höchsten jemals für organische Solarzellen erhaltenen Werten.

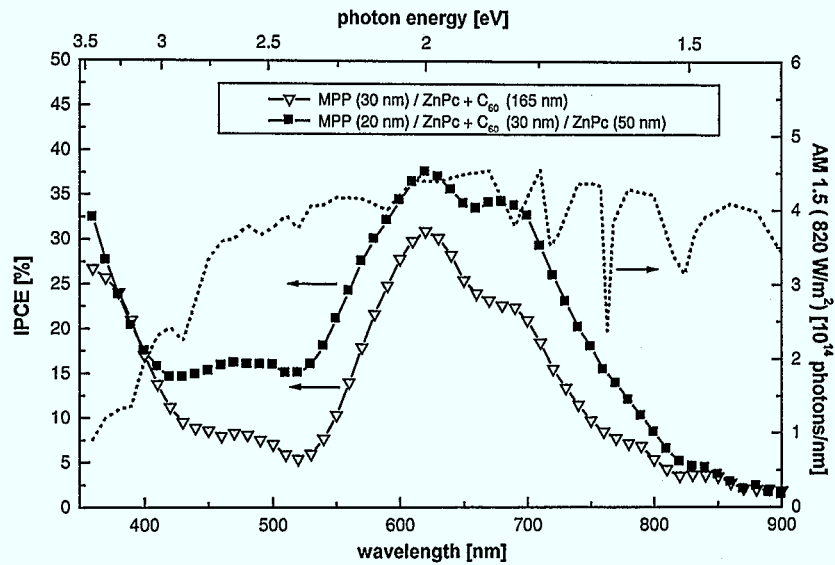


Abb. 4.79: Optimierung von Mischschichtdicken und ZnPc-Schichtdicke zur Maximierung des integralen Photostroms. Die Mischschichten enthalten 50 % C₆₀. IPCE für zwei Proben (siehe Abbildung) im Vergleich mit dem spektralaufgelösten AM1,5 Sonnenspektrum. Substrat: Glas / ITO (30 nm), Rückkontakt: Au (40 nm)

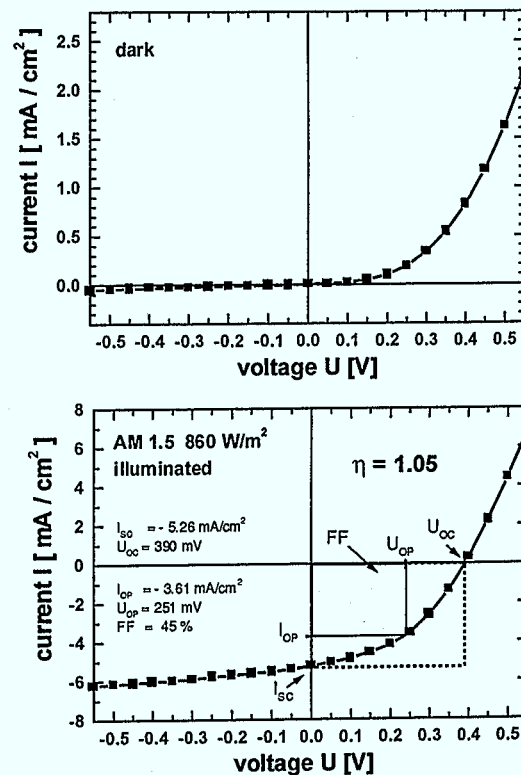


Abb. 4.80: Strom-Spannungskennlinien im Dunkeln (oben) und unter AM 1.5 (860 W/m²)-Beleuchtung (unten) der optimierten Zelle aus Abb. 4.79. Der maximal erreichte solare Wirkungsgrad dieser Probe beträgt 1,05%. [C₆₀ZnPc_9_1: Glas/ITO (30 nm)/MPP (20 nm)/C₆₀-ZnPc-Mischschicht (30 nm)/ZnPc (65 nm)/Au (40 nm)]. Die Mischschicht enthält 50% C₆₀

5. Diskussion

Ein zentrales Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Klärung der Ursache für die bislang bestimmten kleinen Wirkungsgrade organischer Solarzellen. Frühere Untersuchungen [7, 8] sowie die Ergebnisse dieser Arbeit machen deutlich, daß der Wirkungsgrad hauptsächlich durch sehr kleine Kurzschlußstromdichten bzw. kleine externe Quantenausbeuten, aber auch durch zu hohe Serienwiderstände limitiert wird.

Aus dem Vergleich von experimentellen und simulierten Kurzschlußphotostromspektren können Informationen über die am Kontakt der organischen Materialien vorhandenen photovoltaisch aktiven Bereiche gewonnen werden. Mittels Lumineszens- und Elektroabsorptionsmessungen konnte ferner eine mögliche Abhängigkeit der Dicke des aktiven Bereichs von einer äußeren angelegten Gleichspannung vermutet werden.

Ziel dieses Kapitels ist es daher, ein Modell zur Beschreibung des elektrischen und optoelektronischen Verhaltens einer organischen Solarzelle zu entwickeln, welches nach Möglichkeit in der Lage ist, die experimentellen Ergebnisse des letzten Kapitels qualitativ und quantitativ zu deuten.

Dieses Kapitel beginnt mit einer Interpretation der elektrischen Eigenschaften einer organischen p/n-Solarzelle. Im wesentlichen wird der Einfluß der Parameter des Ersatzschaltbildes auf die photovoltaischen Kenngrößen, Kurzschlußstrom, offene Klemmenspannung, Füllfaktor und Wirkungsgrad diskutiert. Die im letzten Kapitel vorgestellten Kurzschlußstromspektren sowie die dazu gehörenden Simulationsrechnungen werden anschließend genauer betrachtet. Ziel dieser eingehenderen Betrachtung ist es, die Auswirkung möglicher Meßfehler, insbesondere in den optischen Konstanten und in der Schichtdicke, auf die Simulationsrechnung zu prüfen. Es werden sowohl das Kastenmodell als auch das Diffusionsmodell betrachtet, die Auswirkung von Quantenausbeuten kleiner als eins erörtert und Obergrenzen für die Breiten der photovoltaischen aktiven Bereiche bzw. Diffusionslängen angegeben. Zusammen mit den Ergebnissen der Lumineszens- und Elektroabsorptionsspektroskopie wird hieraus ein Modell für einen rein organischen p/n-Materialkontakt entwickelt.

Der Einfluß der Einbettung von Metallclustern und Fullerenen in den photovoltaisch aktiven Bereich und der Behandlung der organischen Solarzellen mit Sauerstoff und Wasserdampf wird mit Hilfe von qualitativen Modellen gedeutet.

Das Kapitel schließt mit einem Abschnitt über die Perspektiven organischer Solarzellen basierend auf den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien. Unter Verwendung der Ergebnisse dieser Arbeit werden maximal mögliche Wirkungsgrade verschiedener Zellsysteme abgeschätzt.

5.1 Interpretation der elektrischen Eigenschaften einer organischen Solarzelle

In diesem Abschnitt wird zunächst die Beeinflussung der photovoltaischen Kenngrößen durch die Elemente des Ersatzschaltbildes aus Abschnitt 2.3.4 diskutiert, gefolgt von einer Untersuchung der Anwendbarkeit der idealen Diodengleichung. Zur Interpretation einiger im letzten Kapitel vorgestellter I/U-Kennlinien muß das Ersatzschaltbild um weitere Elemente erweitert werden. Der Abschnitt endet mit einem Modell zur Erklärung der für die Verringerung des Serienwiderstandes wichtigen Photoleitung.

5.1.1 Das Ersatzschaltbild

Zur Verdeutlichung des theoretischen Einflusses der einzelnen Elemente des Ersatzschaltbildes aus Abschnitt 2.3.4 wird von dem Parametersatz ($R_S = 5 \text{ k}\Omega$, $R_{SH} = 1 \text{ M}\Omega$, $n = 1$, $I_0 = 100 \text{ nA/cm}^2$ und $I_{photo} = 10 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ (hell) bzw. $I_{photo} = 0 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ (dunkel)) ausgegangen. Mit Hilfe der Gl. (2.17) wird dann der Einfluß der einzelnen Parameter berechnet.

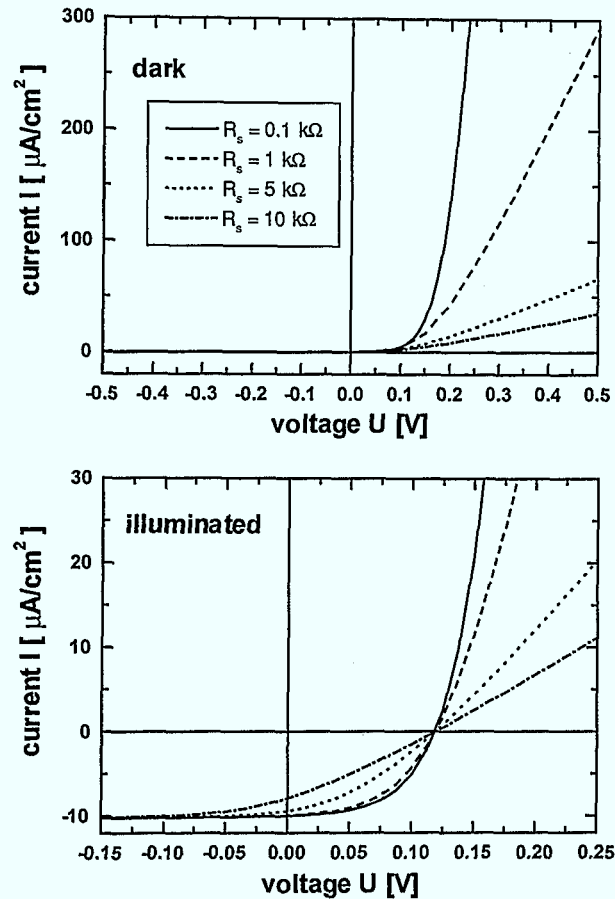


Abb. 5.1: Einfluß des Serienwiderstandes auf die nach Gl. (2.17) berechneten Dunkel- (oben) und Hellkennlinien (unten) ($R_{SH} = 1 \text{ M}\Omega$, $n = 1$, $I_0 = 100 \text{ nA/cm}^2$ und $I_{photo} = 10 \text{ }\mu\text{A}$ (hell) bzw. $I_{photo} = 10 \text{ }\mu\text{A}$ (dunkel)).

1. Einfluß des Serienwiderstandes

Die Abb. 5.1 zeigt den Einfluß des Serienwiderstandes auf die Strom/Spannungskennlinien im Dunkeln (oben) und unter Beleuchtung (unten). Im Dunkeln bewirkt der Serienwiderstand nur erkennbare Änderungen unter Vorwärtspolarisation der Diode. Je größer der Serienwiderstand gewählt wird, desto kleiner ist der Strom bei vorgegebener Spannung. Der Strom im Durchlaßbereich steigt nicht mehr exponentiell mit der angelegten Spannung, sondern nur noch näherungsweise linear. In diesem Bereich bestimmt der ohmsche Widerstand den bei gegebener Spannung maximal fließbaren Strom.

Unter Beleuchtung (Abb. 5.1 unten) ist festzustellen, daß die Steigung der Kennlinie für positive Spannungen ebenfalls mit steigendem R_S sinkt. Die offene Klemmenspannung U_{oc}

bleibt konstant, während der Füllfaktor FF und der Kurzschlußphotostrom I_{SC} mit steigendem R_S sinken. Der Füllfaktor sinkt von $FF = 48\%$ bei $R_S = 0,1 \text{ k}\Omega$ auf $FF = 25\%$ bei $R_S = 10 \text{ k}\Omega$. Im Kurzschlußfall, $U = 0 \text{ V}$, bewirkt der im äußeren Stromkreis unter Beleuchtung fließende Photostrom einen Spannungsabfall am Serienwiderstand, der unter Vernachlässigung des Einflusses des Parallelwiderstandes einen gleich großen, entgegengesetzten Spannungsabfall über der Diode zur Folge hat. Dieser Spannungsabfall bewirkt einen Stromfluß durch die Diode, der dem Photostrom entgegengesetzt ist. Daher nimmt I_{SC} mit steigendem R_S ab.

2. Einfluß des Parallelwiderstandes

Der Einfluß des Parallel-(shunt-)widerstandes R_{SH} auf die I/U-Kennlinien im Dunkeln und unter Beleuchtung ist in Abb. 5.2 dargestellt. Im Dunkeln bewirkt die Erhöhung des Parallelwiderstandes eine Verringerung des Gleichrichtungsfaktors GL , d. h. das sperrende Verhalten der Diode wird verschlechtert. Unter Beleuchtung ist der Stromgenerator im Ersatzschaltbild zum Teil kurzgeschlossen. Der Kurzschlußphotostrom sinkt mit sinkendem R_{SH} . Dieser partielle Kurzschluß bewirkt auch eine Änderung des Spannungsabfalls über der Diode, d. h. U_{OC} sinkt ebenfalls mit kleiner werdendem Parallelwiderstand. Bestimmt der Parallelwiderstand und nicht die Diodeneigenschaft der Solarzelle die Lage des Arbeitspunktes, so ist auch in diesem Fall eine Abnahme des Füllfaktors auf 25% zu beobachten.

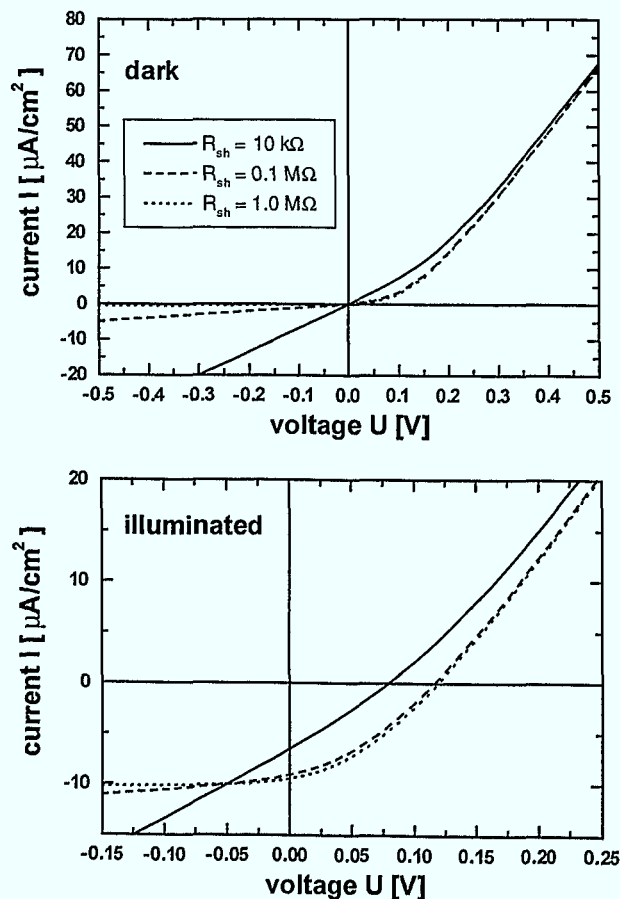


Abb. 5.2: Einfluß des Parallelwiderstandes auf die nach Gl. (2.17) berechneten Dunkel- (oben) und Hellkennlinien (unten) ($R_S = 5 \text{ k}\Omega$, $n = 1$, $I_0 = 100 \text{ nA/cm}^2$ und $I_{photo} = 10 \text{ µA}$ (hell) bzw. $I_{photo} = 10 \text{ µA}$ (dunkel)).

3. Einfluß der Lichtintensität

Der Einfluß des Serienwiderstandes auf die Strom/Spannungskennlinien unter Beleuchtung läßt sich nicht nur durch Variation des Widerstandes selbst zeigen, sondern auch durch eine Änderung der Lichtintensität und damit einer Änderung des generierten Photostroms. Die Abb. 5.3 zeigt I/U-Kennlinien für verschiedene generierte Photostrome. Die in der Simulation verwendeten Stromdichten von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sind typische Werte, die mit der in Kapitel 3 beschriebenen Meßanordnung zur Aufnahme von Strom/Spannungskennlinien unter monochromatischer Beleuchtung erhalten worden sind. Unter solaren Beleuchtungsbedingungen (AM 1,5 $1000 \text{ W}/\text{m}^2$) ergibt sich durch Integration des Spektrums aus Abb. 2.16 ein maximal generierbarer Photostrom für einen Absorber mit einer Absorptionskante bei $1,38 \text{ eV}$ ($\lambda = 900 \text{ nm}$) von ungefähr $41 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

In allen drei Fällen macht sich der Einfluß des Serienwiderstandes auf den Füllfaktor bemerkbar. Er beträgt bereits für $I_{\text{photo}} = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nur noch 33% und sinkt für die größeren Photostrome auf 25%.

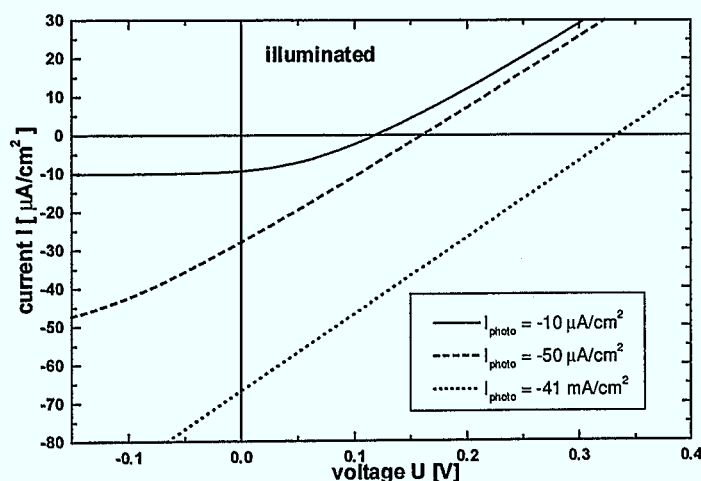


Abb. 5.3: Einfluß des Photostroms auf die nach Gl. (2.17) berechneten Hellkennlinien ($R_S = 5 \text{ k}\Omega$, $R_{SH} = 1 \text{ M}\Omega$, $n = 1$, $I_0 = 100 \text{ nA}/\text{cm}^2$)

Nach Gl. (2.12) steigt die offene Klemmenspannung proportional zum Logarithmus des generierten Photostroms an. Der Kurzschlußstrom sollte bei Vernachlässigung der Widerstandseffekte nach Gl. (2.17) linear mit dem generierten Photostrom ansteigen. Der hohe Serienwiderstand, $R_S = 5 \text{ k}\Omega$, begrenzt jedoch, wie bereits oben ausgeführt worden ist, den Anstieg des Kurzschlußstroms. Trotz einer Erhöhung des generierten Photostroms von $I_{\text{photo}} = 10 \mu\text{A}$ auf $I_{\text{photo}} = 41 \text{ mA}$, dies entspricht einer Erhöhung um einen Faktor 41.000, steigt der Kurzschlußphotostrom lediglich auf das 6,8 fache. Dieses bewirkt ebenfalls einen intensitätsabhängigen Wirkungsgrad der organischen Solarzelle. Der Wirkungsgrad fällt von $\eta = 1,4 \%$ bei $I_{\text{photo}} = 10 \mu\text{A}$ auf $\eta = 5 \times 10^{-3} \%$ unter solaren Beleuchtungsbedingungen. In Tabelle 5.1 sind die wichtigsten Daten aus Abb. 5.3 gegenübergestellt.

Beleuchtung	I_{ph}	I_{SC}	U_{OC} [mV]	FF	η
monochromatisch z. B. $7,3 \times 10^{13}$ Photonen/cm ² 600 nm	$-10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$-10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	110	33 %	1.4 %
monochromatisch z. B. $5 \times 7,3 \times 10^{13}$ Photonen/cm ² 600 nm	$-50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$-30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	150	25 %	0.4 %
solar AM 1,5 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$	$-41 \text{ mA}/\text{cm}^2$	$-66 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	330	25 %	$5 \times 10^{-3} \%$

Tab. 5.1: Darstellung der photovoltaischen Kenngrößen aus Abb. 5.3 zur Verdeutlichung des Einflusses der Beleuchtungsstärke

In einer realen organischen Solarzelle ist der Serienwiderstand jedoch nicht, wie bisher vorausgesetzt, von der Lichtintensität unabhängig, sondern kann wegen der vorhandenen Photoleitung selbst von der Lichtintensität abhängen. In allen Kurzschlußstromspektren des letzten Kapitels, die mit simulierten Spektren verglichen worden sind, ist daher zunächst die exakte Linearität zwischen Kurzschlußstrom und Lichtintensität experimentell überprüft worden. Bei diesen Proben kann so ein Einfluß des Serienwiderstandes auf die Höhe des Kurzschlußstromes experimentell ausgeschlossen werden. Auf die spektrale Struktur und die Modellierung von Photoleitungseffekten wird in Abschnitt 5.1.4 genauer eingegangen.

4. Einfluß der Sättigungsstromdichte und des Idealitätsfaktors

Die Abbildungen 5.4 und 5.5 zeigen den Einfluß einer Änderung der Sättigungsstromdichte I_0 bzw. des Idealitätsfaktors n auf die simulierten I/U-Kennlinien im Dunkeln und unter Beleuchtung.

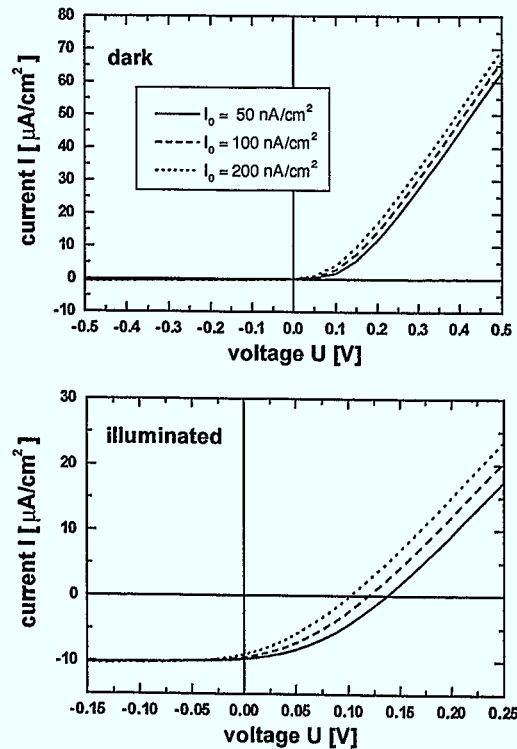


Abb. 5.4: Theoretischer Einfluß der Sättigungsstromdichte I_0 auf die nach Gl. (2.17) berechneten Dunkel- (oben) und Hellkennlinien (unten) ($R_S = 5 \text{ k}\Omega$, $R_{SH} = 1 \text{ M}\Omega$, $n = 1$ und $I_{photo} = 10 \mu\text{A}$ (hell) bzw. $I_{photo} = 10 \mu\text{A}$ (dunkel)).

Eine Erhöhung von I_0 bewirkt im wesentlichen eine parallele Verschiebung der Kennlinien zu kleineren Spannungen. Im beleuchteten Fall führt diese Verschiebung zu einer Verkleinerung der offenen Klemmenspannung. Der Kurzschlußphotostrom bleibt hingegen nahezu konstant.

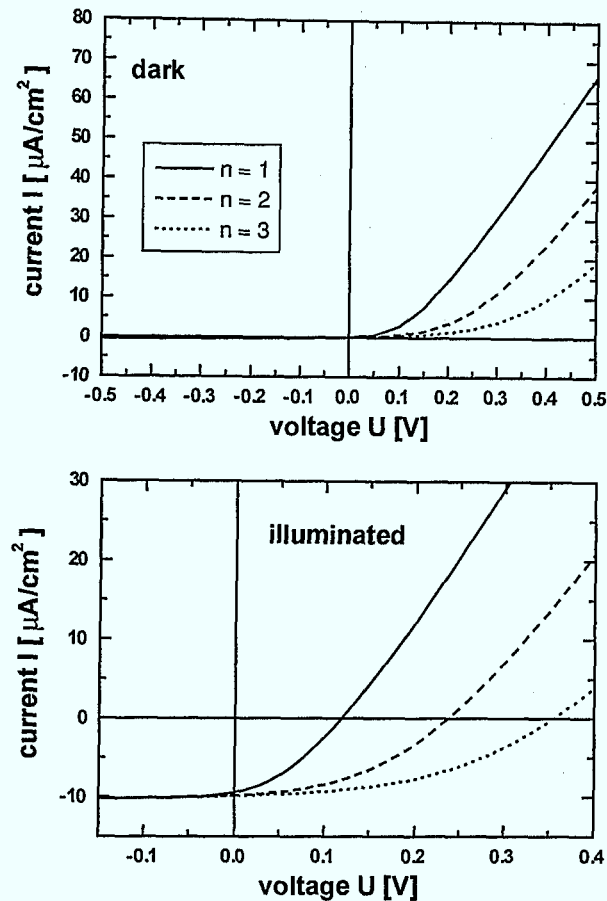


Abb. 5.5: Theoretischer Einfluß des Idealitätsfaktors n auf die nach Gl. (2.17) berechneten Dunkel- (oben) und Hellkennlinien (unten) mit $R_S = 5 \text{ k}\Omega$, $R_{SH} = 1 \text{ M}\Omega$ und $I_{photo} = 10 \text{ }\mu\text{A}$ (hell) bzw. $I_{photo} = 10 \text{ }\mu\text{A}$ (dunkel)).

Eine Erhöhung des Idealitätsfaktors erniedrigt dagegen die Steigung der I/U-Kennlinie unter Vorwärtspolarisation und resultiert in einer Erhöhung der offenen Klemmenspannung. Diese Aussage ist allerdings nur gültig, solange der Photostrom konstant bleibt. Eine Zunahme des Idealitätsfaktors kann nach Abschnitt 2.3.3 durch eine Zunahme von Rekombinationsprozessen im photovoltaisch aktiven Bereich der organischen Solarzelle erklärt werden. Eine Zunahme von Rekombinationsprozessen würde hingegen den generierten Photostrom erniedrigen und damit nach Gl. (2.17) auch die offene Klemmenspannung verringern.

Mit Hilfe des vorgestellten Ersatzschaltbildes ließen sich eine Reihe der im letzten Kapitel dargestellten experimentellen I/U-Kennlinien qualitativ deuten.

Mit abnehmender Schichtdicke nehmen Serien- und Parallelwiderstand ab, letzterer, weil die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Kurzschlüssen während des Aufdampfens des Goldrückkontaktes bei dünnen Schichten größer wird. Die Widerstände lassen sich sehr genau aus den Steigungen der Kennlinien bei maximaler Polarisation der Diode ermitteln. Aus der Steigung bei maximaler Polarisation in Vorwärtsrichtung ermittelt man den Serienwiderstand und aus der Steigung der Kennlinie bei maximaler Polarisation in Sperrichtung den

Parallelwiderstand. Maximal bedeutet hier die experimentelle Begrenzung durch das Durchbrennen der Diode bei hohen Strom- bzw. Spannungsbelastungen.

Idealitätsfaktor und Sättigungsstromdichte konnten im Gegensatz zu den Widerständen nicht aus dem Experiment, sondern nur im Rahmen von Simulationsrechnungen bestimmt werden. Hierbei ergibt sich das Problem, daß n und I_0 nicht ganz unabhängig voneinander sind. Eine Verschlechterung des Fitergebnisses verursacht durch eine Änderung in n kann zum Teil durch entgegengesetzte Änderung von I_0 kompensiert werden. Daher kann nicht eindeutig entschieden werden, ob die hohen Sättigungsstromdichten der Proben J23 und J31 (Tab. 4.4) durch diesen Effekt verursacht werden oder auf intrinsische Unterschiede, z. B. in der Ladungsträgerkonzentration, zurück-zuführen sind.

5. Zeitliche Entwicklung der Parameter der Elemente des Ersatzschaltbildes

In Tab. 4.5 ist die zeitliche Entwicklung der Parameter der Elemente des Ersatzschaltbildes verursacht durch die Lagerung der Probe an Umgebungsatmosphäre, aufgezeigt worden. Im Laufe der Lagerung scheint die Sättigungsstromdichte I_0 , beginnend bei 1,46 nA, ermittelt aus der direkt nach der Herstellung aufgenommenen Kennlinie, auf $I_0 = 4$ nA nach sechs Monaten an. Nach Gl. (2.13) kann eine Zunahme der Sättigungsstromdichte durch Vergrößerung der entsprechenden Diffusionskonstanten bzw. der Minoritätsladungsträgerkonzentrationen oder durch Verkleinerung der Diffusionslängen verursacht werden. Wird durch den Einbau von Sauerstoff in die Farbstoffe die Ordnung des Farbstoffsystems gestört, so kann dieses eingebaute Sauerstoffatom als Rekombinationszentrum wirken und führt somit zu einer Verkleinerung der entsprechenden Ladungsträgerlebensdauer und damit zu einer Verkleinerung der entsprechenden Diffusionslängen. Dieses bewirkt über Gl. (2.13) einen Anstieg der Sättigungsstromdichte. Wirkt der Sauerstoff als Dotieratom im ZnPc, so kann dies eine erhöhte Löcherkonzentration im MPP bewirken und führt damit nach Gl. (2.13) ebenfalls zu einer Erhöhung von I_0 . Eine weitere plausible Erklärung für die durch die Lagerung bewirkte Erhöhung der Sättigungsstromdichte wird im nächsten Abschnitt im Zusammenhang mit der Diskussion über die Grenzen der Anwendbarkeit der idealen Diodengleichung gegeben.

Die Lagerung an Umgebungsatmosphäre bewirkt ebenfalls ein Ansteigen des Idealitätsfaktors, beginnend bei $n = 1$, nach der Herstellung auf $n = 1,6$ nach sechsmonatiger Lagerung. Ein Idealitätsfaktor größer als eins ist allerdings nicht mit der idealen Diodengleichung zu deuten und wird daher ebenfalls im nächsten Abschnitt eingehender betrachtet.

5.1.2 Grenzen der Gleichung der idealen Diode

In die Herleitung der idealen Diodengleichung fließen eine Reihe von Modellannahmen und Näherungen ein. Diese Annahmen und Näherungen sollen nun auf ihre Gültigkeit in organischen p/n-Dünnschichtsystemen untersucht werden.

Eine sehr wesentliche Annahme ist die Vernachlässigbarkeit von Ladungsträgergeneration und -rekombination in der Raumladungszone. Bei einer Berücksichtigung dieser Generations- und Rekombinationsmechanismen nimmt der Strom in Sperrichtung um den Generationsanteil I_G zu, der nach Gl. (2.14) proportional zur Dicke der Raumladungszone W ist [30].

$$I_G \propto W \tag{5.1}$$

mit

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{e} \frac{N_A + N_D}{N_A N_D} (U - V_{bi})}. \quad (5.2)$$

Eine Erhöhung der Dotierkonzentrationen, N_A oder N_D , die durch eindiffundierende Gase verursacht werden könnte, sollte zu einer Verkleinerung der Dicke der Raumladungszone und damit zu einer Verkleinerung des Anteils des Generationsstromes am Gesamtperrstrom führen.

Ändern sich die Austrittsarbeiten der organischen Materialien im Laufe der Zeit, so kann dies das durch die Bandverbiegung bewirkte Potential V_{bi} beeinflussen. Untersuchungen zu einer möglichen Änderung des Potentials V_{bi} durch die Lagerung der Probe an Umgebungsatmosphäre konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht durchgeführt werden.

Bei Polarisation der Diode in Vorwärtsrichtung muß die Ladungsträgerrekombination in der Raumladungszone berücksichtigt werden. Die ideale Diodengleichung, Gl. (2.12) muß daher um einen Rekombinationsstrom I_{rek} , für den eine exponentielle Spannungsabhängigkeit angenommen wird,

$$I_{rek} \propto e^{\frac{eU}{2kT}}, \quad (5.3)$$

erweitert werden [30]. Die so erhaltene Diodengleichung läßt sich für $U > kT/e$ vereinfacht schreiben zu

$$I \approx I_0 e^{\frac{eU}{nkT}}. \quad (5.4)$$

Die Sättigungsstromdichte I_0 aus Gl. (5.4) ist jedoch nicht mehr mit dem I_0 aus der idealen Diodengleichung, Gl. (2.12), identisch, sondern beinhaltet neben den Minoritätsladungsträgerkonzentrationen und Diffusionslängen auch Beiträge zum Rekombinationsstrom, wie z. B. Trapkonzentrationen und Wirkungsquerschnitte für den Einfang von Ladungen [30]. Gl. (5.4) sollte daher nur als empirische Gleichung verstanden werden, mit Hilfe derer entschieden werden kann, ob die Ladungsträgerrekombination vernachlässigt werden kann, Idealitätsfaktor n nah bei eins, oder ob die Rekombination wichtige Beiträge liefert, n nah bei 2.

Das Ansteigen des Idealitätsfaktors der Probe J40, Tab. 4.5, während der Lagerung an Luft kann mit einer Zunahme des Rekombinationsstromes gedeutet werden. Die Idealitätsfaktoren aus Tab. 4.4 können demhingegen nicht nur mit einem vorhandenen Rekombinationsstrom gedeutet werden, da nach Gl. (5.3) durch diesen Strom nur ein Idealitätsfaktor von 2 erreicht werden kann.

Eine weitere Annahme, die zur Herleitung der idealen Diodengleichung gemacht werden muß, ist die Annahme, daß die in die Raumladungszone injizierte Minoritätsladungsträgerkonzentration sehr viel kleiner als die entsprechende Majoritätsladungsträgerkonzentration ist. Bei sehr hohen Stromdichten, verursacht durch starke Vorwärtspolarisation der Probe oder auch durch eine sehr hohe Beleuchtungsstärke einer Solarzelle, kann diese Annahme verletzt werden. In diesem Fall muß in Vorwärtsrichtung ein Driftstrom I_D berücksichtigt werden, der zu einer bestimmten stationären Ladungsträgerkonzentration führt. Für diesen Strom gilt ebenfalls [30]

$$I_D \propto e^{\frac{eU}{2kT}}. \quad (5.5)$$

Aufgrund der Komplexität der realen Diodengleichung ist es nicht möglich, physikalische Interpretationen der Parameter der Elemente des Ersatzschaltbildes aus Tab. 4.4 und 4.5, insbesondere von n und I_0 , zu geben. Die Verwendung des vorgestellten Ersatzschaltbildes unter Verwendung der Diodengleichung gemäß Gl. (5.4) dient daher in erster Linie als qualitatives Modell, in dessen Rahmen sich die Strom/Spannungskurven quantitativ deuten lassen. Die Einflüsse von Parallel- und Serienwiderstand sind experimentell in ihren qualitativen Auswirkungen so beobachtet worden, wie im Rahmen der Simulation mit dem gewählten Ersatzschaltbild prognostiziert worden ist.

Ein Anstieg der Diodenparameter I_0 und n der Probe J40 während der Lagerung an Luft kann auf zunehmende Rekombination in der Raumladungszone sowie auf eine Änderung in V_{bi} oder des Sperrstroms I_0 zurückgeführt werden.

5.1.3 Erweiterungen zum Ersatzschaltbild

Das in Abschnitt 1.2.3 vorgestellte Ersatzschaltbild ist ausreichend, die Form der meisten experimentell gewonnenen I/U-Kennlinien qualitativ zu deuten. Eine Reihe von Kennlinien zeigten jedoch einen Verlauf, der mit dem bisherigen Ersatzschaltbild nicht zu erklären ist.

In Abb. 4.62 ist die direkt nach der Herstellung aufgenommene Kennlinie der Probe J40 unter monochromatischer Beleuchtung (620 nm) erläutert worden. Die Kennlinie weist eine S-förmige Gestalt auf, wobei der Strom in Vorwärtsrichtung begrenzt zu sein scheint. Der Einfluß von Wasserdampf auf die I/U-Kennlinien eines ITO/MPP/Au-Systems (Abb. 4.68) ist bereits im letzten Kapitel mit einer Wasserdampfempfindlichkeit des ITO/MPP-Kontaktes gedeutet worden.

Im überwiegenden Teil der untersuchten organischen p/n-Solarzellen ist das MPP als erste Schicht auf das leitfähige ITO-Substrat sublimiert worden. Daher wird nun untersucht, welche Form die I/U-Kennlinie einer (MPP/ZnPc-) p/n-Diode annimmt, wenn diese um eine Kontaktdiode an diesem Kontakt (ITO/MPP) erweitert wird.

Das Ersatzschaltbild aus Abb. 2.3.4 wird zunächst um eine Kontaktdiode und einen hierzu parallelgeschalteten Kontaktwiderstand erweitert. In Abb. 5.6 ist das neue Ersatzschaltbild schematisch dargestellt.

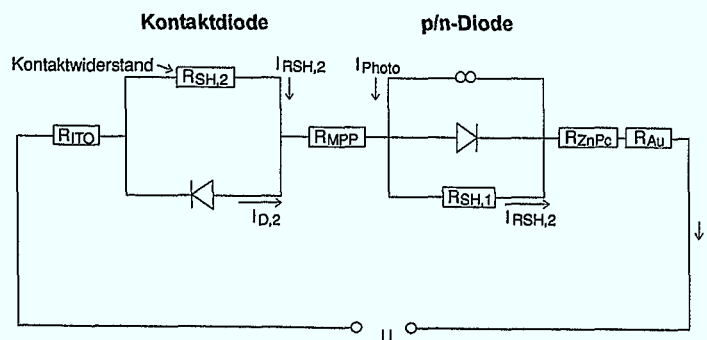


Abb. 5.6: Ersatzschaltbild aus Abb. 2.14, erweitert um eine parallelen Kontaktdiode und den Kontaktwiderstand $R_{SH,2}$ am ITO/MPP-Kontakt.

Zur Simulation der I/U-Kennlinien des erweiterten Ersatzschaltbildes müssen zwei tranzendente Gleichungen gelöst werden.

Bei gegebenem Stromfluß I im äußeren Stromkreis fällt über der Kontaktdiode und dem Kontaktwiderstand (Index 2) die Spannung U_2 ab. Mittels der Kirchhoffschen Knotenpunktregel gilt für den gesamten Strom I

$$I = I_{R_{SH,2}} + I_{D,2} \quad (5.6)$$

$$\Rightarrow I + I_{0,2} (e^{\frac{e}{n_2 k T} (-U_2)} - 1) = \frac{U_2}{R_{SH,2}}. \quad (5.7)$$

Für die Ströme im Stromkreis der p/n-Diode gilt

$$I = I_{D,1} + \frac{U_1}{R_{SH,1}} - I_{photo} \quad (5.8)$$

Der Spannungsabfall über der p/n-Diode mit dem Widerstand $R_{SH,1}$ sowie über dem Stromgenerator beträgt

$$U_1 = U - U_2 - IR_S, \quad (5.9)$$

mit $R_S = R_{ITO} + R_{ZnPC} + R_{MPP} + R_{Au}$.

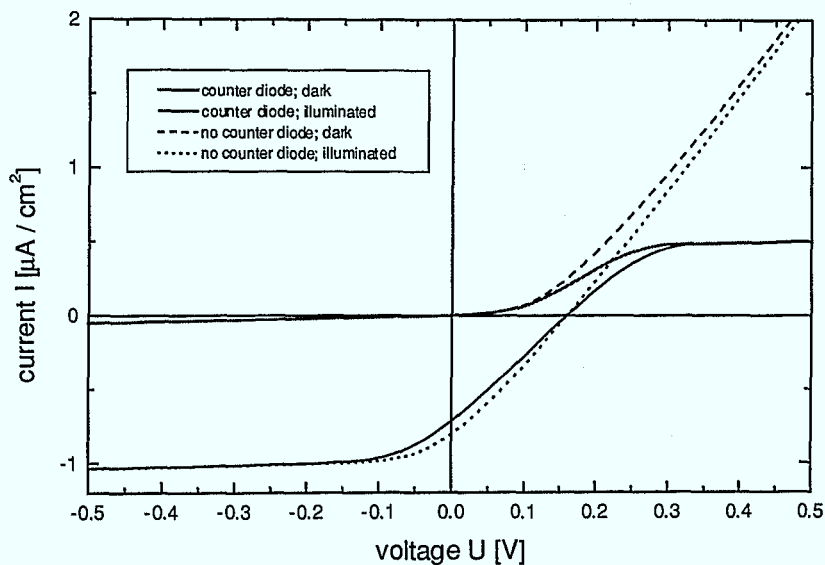


Abb. 5.7: Verdeutlichung des qualitativen Einflusses der Kontaktdiode auf den Verlauf der Strom/Spannungskurven im Dunkeln und unter Beleuchtung. Die Kontaktdiode bewirkt in erster Linie eine Begrenzung der unter Vorwärtspolarisation der p/n-Diode maximal fließbaren Ströme, hier für positive Spannungen.

($R_S = 10 \text{ k}\Omega$, $R_{SH,1} = R_{SH,2} = 10 \text{ M}\Omega$, $n_1 = n_2 = 1$, $I_{01} = I_{02} = 2 \text{ nA}$, $I_{photo} = -10 \mu\text{A}$)

Für die Ströme im Stromkreis der p/n-Diode lässt sich Gl. 5.8 schreiben zu

$$\frac{U - U_2 - IR_S}{R_{SH,1}} - I_{photo} = I_{0,1} (e^{\frac{e}{n_1 k T} (U - U_2 - IR_S)} - 1). \quad (5.10)$$

Lösen von Gl. (5.7) für vorgegebenes I nach U_2 und Einsetzen von U_2 in Gl. (5.10) und anschließendes Lösen nach U ergibt die gewünschte theoretische I/U-Kennlinie des erweiterten Ersatzschaltbildes aus Abb. 5.6.

Die Abbildungen 5.7 und 5.8 verdeutlichen den theoretischen Einfluß der Kontaktdiode. Die Kontaktdiode, die der Diode des p/n-Kontaktes entgegengeschaltet ist, begrenzt die Ströme unter Vorwärtspolarisation, sowohl im Dunkeln als auch unter Beleuchtung (Abb. 5.7). Die Kennlinie nimmt eine S-förmige Gestalt an.

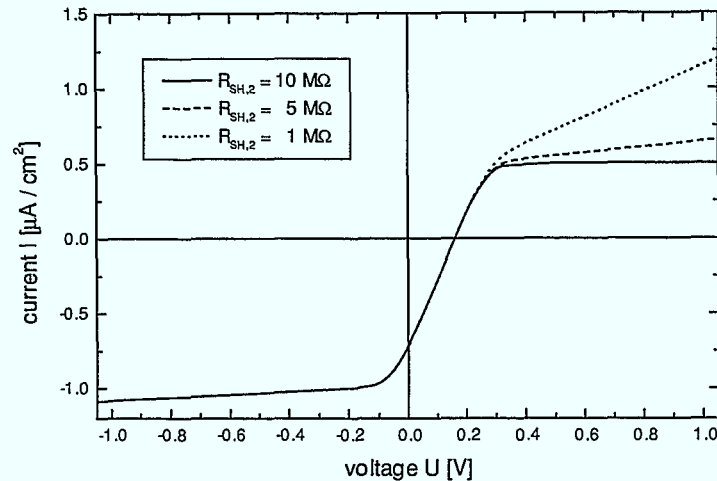


Abb. 5.8: Qualitativer Einfluß des Kontaktwiderstandes $R_{SH,2}$ aus Abb. 5.6 auf die I/U-Kennlinien. Ein kleiner Kontaktwiderstand führt zu einem linearen, ohmschen Anstieg der I/U-Kennlinie unter Vorwärtspolarisation der p/n-Diode, hier für positive Spannungen.
 $(R_S = 10 \text{ k}\Omega, R_{SH,1} = 10 \text{ M}\Omega, n_1 = n_2 = 1, I_{01} = I_{02} = 2 \text{ nA/cm}^2, I_{photo} = -10 \mu\text{A/cm}^2)$

Ist der Kontaktwiderstand $R_{SH,2}$ unendlich groß, so kann der Strom in Vorwärtsrichtung der p/n-Diode maximal den Wert der Sättigungsstromdichte der Kontaktdiode annehmen. Ist der Kontaktwiderstand endlich, so kann er einen linearen, ohmschen Anstieg des Stromes in Vorwärtsrichtung des p/n-Kontaktes bewirken. Dieses Verhalten ist für drei verschieden große Kontaktwiderstände in Abb. 5.8 illustriert.

Die Erweiterung des Ersatzschaltbildes um die Kontaktdiode ist in der Lage, die beobachteten S-förmigen Strom/Spannungskennlinien der Probe J40 aus Abb. 4.62 zu deuten.

5.1.4 Photoleitung

In Abschnitt 5.1.1 ist bereits auf den wichtigen Einfluß der Photoleitung hingewiesen worden. Die Photoleitung kann zu einer drastischen Verringerung des Serienwiderstandes bei Beleuchtung, insbesondere bei solaren Beleuchtungsbedingungen führen. Wie oben ausgeführt, sollte der Serienwiderstand so klein sein, daß er am Arbeitspunkt der Solarzelle den fließenden Strom nicht begrenzt, da ansonsten FF und I_{SC} negativ beeinflußt werden.

Die verwendeten organischen Halbleiter, insbesondere das ZnPc, zeigen eine hohe Photoleitfähigkeit [26]. Für die Entwicklung einer organischen Solarzelle mit einem möglichst hohen energetischen Wirkungsgrad kann es daher hilfreich sein, den Photoleitungsmechanismus genauer zu analysieren. In diesem Abschnitt wird daher ein Modell entwickelt, daß in der Lage ist, experimentelle Ergebnisse, die in Zusammenhang mit der Photoleitung gewonnen worden sind, zu deuten.

Photoleitung tritt auf, wenn sich die Majoritätsladungsträgerdichte unter Beleuchtung signifikant erhöht. Im ZnPc kann z. B. die Löcherkonzentration durch ein Trapping der Minoritätsladungsträger, Elektronen im ZnPc, bewirkt werden, wenn dieser Prozeß zu einer vermehrten Exzitonendissoziation führt. Solche Traps können außerdem die Lebensdauer der

Löcher und damit ihre stationäre Konzentration unter Belichtung erhöhen. Der in die organische Schicht eindiffundierte Sauerstoff könnte das Entstehen solcher Trapzustände verursachen.

Die Erhöhung der Majoritätsladungsträgerdichte bewirkt eine Erhöhung der Leitfähigkeit der beleuchteten Probe, die wie folgt beschrieben werden kann,

$$\sigma = \sigma_D + \sigma_{\text{Licht}} = e\mu_p(p_0 + \Delta p), \quad (5.11)$$

mit

- σ_D : Dunkelleitfähigkeit
- σ_{Licht} : durch Photonenabsorption induzierte Leitfähigkeit
- μ_p : Löcherbeweglichkeit (ein p-leitendes Material ist angenommen)
- p_0 : Majoritätsladungsträgerdichte im Dunkeln
- Δp : durch Photonenabsorption induzierte stationäre Majoritätsladungsträgerdichte.

Die lichtinduzierte stationäre Majoritätsladungsträgerdichte ist abhängig von der Rekombinationsrate der durch Photonenabsorption erzeugten Elektron/Lochpaare. Durch Absorption verringert sich die Anzahl der noch vorhandenen Photonen im Inneren einer Schicht. Daher ist σ_{Licht} im Inneren der Schicht von der Position im Schichtsystem abhängig. Zur Berechnung der Gesamtleitfähigkeit oder des Gesamtwiderstandes der Farbstoffschicht wird die Schicht in einzelne Schichten der Dicke Δx zerlegt. In Abb. 5.9 ist dieses schematisch dargestellt.

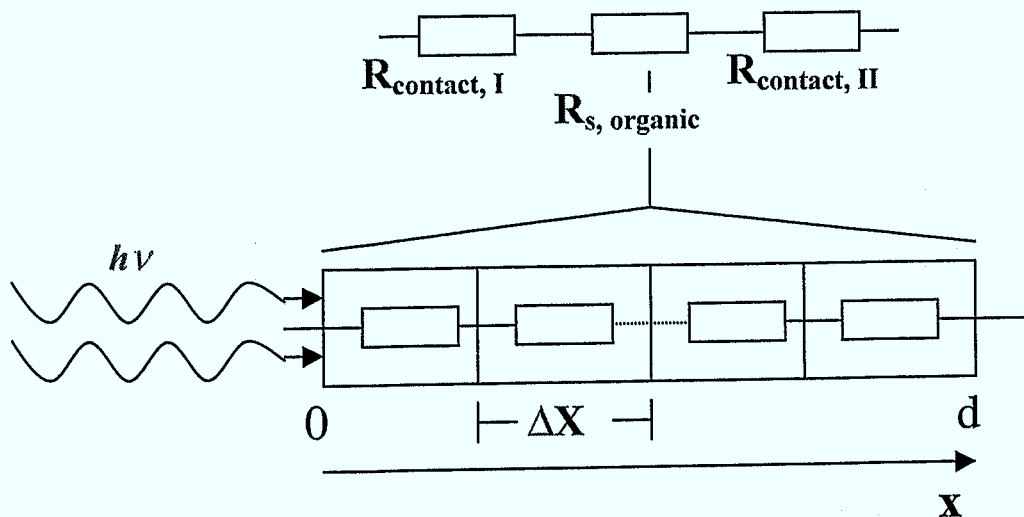


Abb. 5.9: Verdeutlichung der Aufteilung der organischen Schicht mit dem Schichtwiderstand $R_{s, \text{organic}}$ in einzelne Schichtelemente mit der Dicke Δx zur Berechnung des Einflusses der Photoleitung auf den Gesamtwiderstand der Farbstoffschicht.

Die Leitfähigkeit nach Gl. (5.11) ist vom Ort x innerhalb der Schicht abhängig und wird daher zu

$$\sigma(x, \Delta x) = \sigma_D + \sigma_{\text{light}}(x, \Delta x) = e\mu_p(p_0 + \Delta p(x, \Delta x)). \quad (5.12)$$

Der Widerstand $R(x, \Delta x)$ einer Teilschicht mit der Dicke Δx an der Stelle x im Inneren der Farbstoffschicht berechnet sich zu

$$R(x, \Delta x) = \frac{1}{\sigma(x, \Delta x)} = \frac{1}{e\mu_p(p_0 + \Delta p(x, \Delta x))}. \quad (5.13)$$

Durch den Übergang $\Delta x \rightarrow 0$ und anschließende Integration über x ergibt sich der Gesamtwiderstand einer beleuchteten Farbstoffschicht zu

$$R = \int_0^d \frac{1}{\sigma(x, \Delta x)} = \int_0^d \frac{1}{e\mu_p(p_0 + \Delta p(x, \Delta x))} = \int_0^d \frac{1}{\sigma_D + \xi \left(\Phi_0 \left(-\frac{dS}{dx} \right) \right)^\gamma} \quad (5.14)$$

mit

ξ :	Beweglichkeit der photogenerierten Ladungsträger $\times$ Elementarladung in $[\text{cm}^2/\Omega]$
S :	Komponente des zeitlich gemittelten Poyntingvektors in Ausbreitungsrichtung
$\phi_0 (-dS/dx)$:	Anzahl der an der Stelle x im Inneren der Schicht absorbierten Photonen
ϕ_0 :	Photonflußdichte des einfallenden Lichtes
γ :	Exponent zur Beschreibung des Rekombinationsmechanismus.

Die photogenerierten Ladungsträger rekombinieren zum Teil, so daß die Anzahl der zusätzlich generierten Ladungsträger kleiner ist als die Zahl der insgesamt absorbierten Photonen. Der Exponent γ wird bestimmt durch die Art des Rekombinationsmechanismus. Nach [101] führen unterschiedliche Rekombinationsmechanismen zu unterschiedlichen Exponenten γ . Nach [101] gilt:

Kinetische Modelle:

$\gamma = 0,5$	bimolekulare Rekombination
$\gamma = 1,0$	monomolekulare Rekombination oder bimolekulare Rekombination in Gegenwart einer hohen Überschußkonzentration einer Ladungsträgersorte bei geringer Lichtintensität oder hoher Dunkelleitfähigkeit.

Defektmodelle:

$0,5 < \gamma < 1,0$	Durch spezielle konstante und exponentielle Verteilungen von Rekombinationszentren und Traps in der Bandlücke können alle diese Exponenten erhalten werden [102].
----------------------	---

Exzitonmodelle:

$\gamma = 1, 2, 3$ und 4	Die Exponenten von 3 und 4 werden nur bei hohen Lichtintensitäten (Laserpuls) beobachtet.
----------------------------	---

Unter Annahme eines konstanten Exponenten von $\gamma = 0,5$, bimolekulare Rekombination, ist in Abb. 5.10 das Verhältnis von Dunkelwiderstand zu Hellwiderstand als Maß für die Photoleitung des Systems, ITO/ZnPc (x nm)/Au für verschieden dicke ZnPc-Schichtdicken als Funktion der Wellenlänge mittels Gl. (5.14) simuliert worden. Es ist berücksichtigt worden, daß sich der Dunkelwiderstand der Schicht proportional zur Schichtdicke erhöht. Die Probe wird durch das ITO beleuchtet. Die Simulationen sind durch schrittweise Erhöhung der

Leitfähigkeit der photogenerierten Ladungsträger ξ für verschiedene Verhältnisse von Dunkelleitfähigkeit zu Helleitfähigkeit durchgeführt worden.

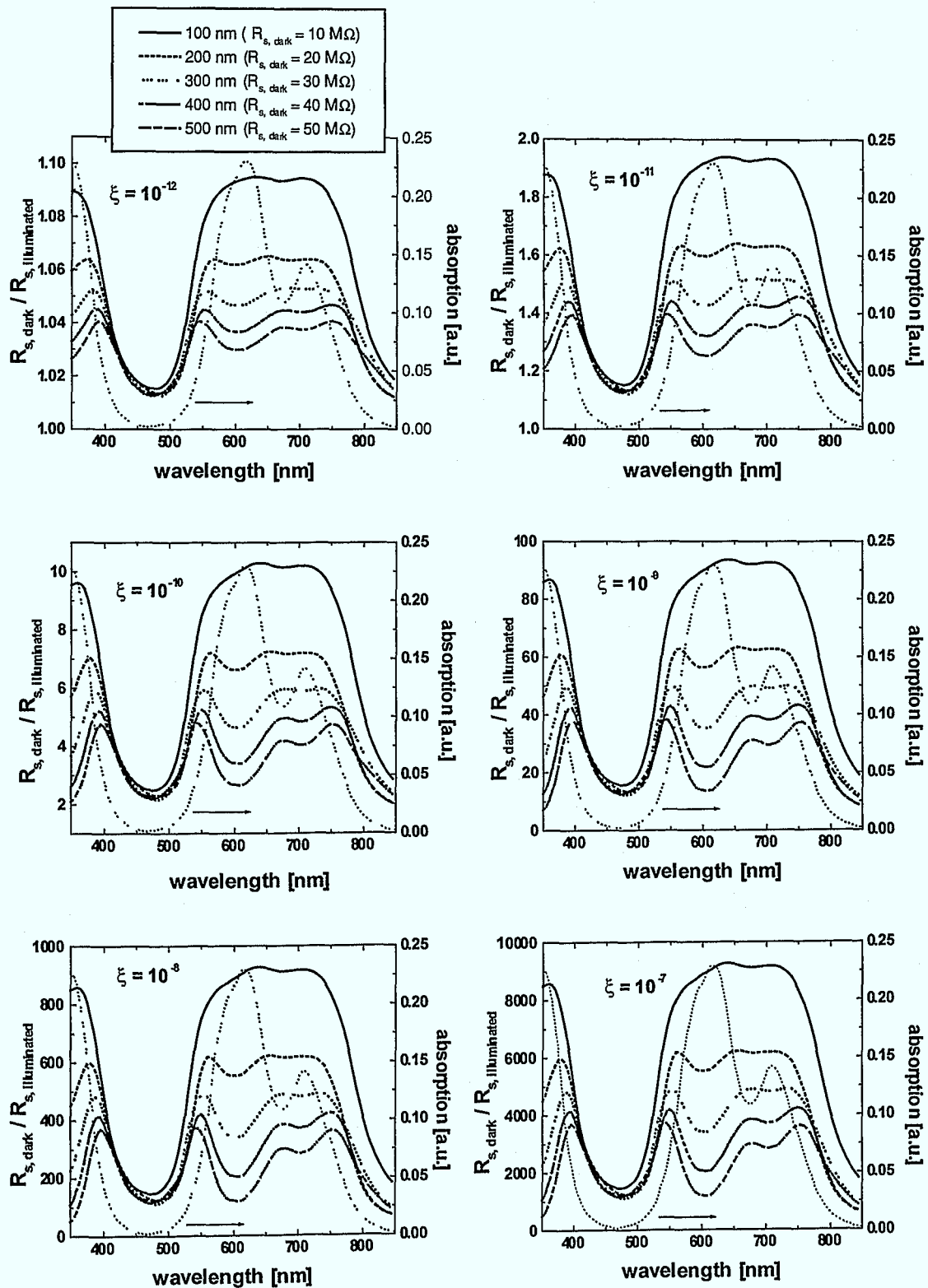


Abb. 5.10: Verhältnis von Dunkelwiderstand zu Hellwiderstand als Maß für die Photoleitung des Systems, ITO/ZnPc (x nm)/Au für verschieden dicke ZnPc-Schichtdicken und verschiedene Leitfähigkeit der photogenerierten Ladungsträger ξ als Funktion der Wellenlänge im Vergleich zum Absorptionskoeffizienten α des ZnPcs.

Für die 100 nm dicke ZnPc-Schicht liegen die Maxima der Photoleitung bei den gleichen Wellenlängen wie die Absorptionsmaxima des Zinkphthalocyanins. Für dickere Schichten hingegen bildet die spektrale Photoleitung lokale Minima an den Wellenlängen maximaler Absorption, die für die dickste Schicht, 500 nm, am ausgeprägtesten sind. Die relativen Photoleitungsmaxima liegen für alle Schichten dicker als 100 nm nun an den an- und absteigenden Flanken der Q-Bande. Je dicker die Farbstoffschicht, desto weiter verschiebt das Photoleitungsmaximum zu Wellenlängen mit kleineren Absorptionskoeffizienten.

Dieses Verhalten ist leicht einsichtig, da für eine maximale Photoleitung die Schicht möglichst homogen ausgeleuchtet werden muß, damit auch der Serienwiderstand der hinteren, nicht primär beleuchteten Schichtbereiche vermindert wird. Strahlt man bei den dicken Schichten am Absorptionsmaximum ein, so werden nahezu alle Photonen in einem relativ zur Gesamtschichtdicke kleinen Schichtbereich absorbiert. Da der Gesamtwiderstand des Schichtsystems durch die größten Widerstände, in diesem Fall die hinteren Schichtbereiche, bestimmt ist, besitzt die Photoleitung am Absorptionsmaximum ein lokales Minimum. Erst bei kleineren Absorptionskoeffizienten werden auch die hinteren Bereiche der dickeren Schichten ausgeleuchtet. Daher verschieben die relativen Photoleitungsmaxima mit steigender Schichtdicke zu kleineren Absorptionskoeffizienten.

Die spektrale Struktur der Photoleitungsspektren ändert sich nur schwach mit steigenden Leitfähigkeiten ξ der photoinduzierten Ladungsträger. Die absolute Höhe der relativen Photoleitung erhöht sich jedoch drastisch mit steigendem γ . Für $\xi = 10^{-12} \text{ cm}^2/\Omega$ wird der Widerstand unter Beleuchtung lediglich um einen Faktor kleiner als 1,1 erniedrigt, während sich bei $\xi = 10^{-7} \text{ cm}^2/\Omega$ eine Erniedrigung des Widerstandes um einen Faktor 9.000 ergibt.

Durch Auswertung von Photoleitungsspektren, in denen die Lichtintensität unter Verwendung von Graufiltern variiert worden ist, ließ sich der Exponent der Intensitätsabhängigkeit γ experimentell bestimmen, vergleiche Abbildungen 4.60 und 4.61. Der Exponent variiert mit der Wellenlänge und liegt zwischen 0,3 und 0,35. Dieses experimentell bestimmte γ aus Abb. 5.64 ist jedoch nicht identisch mit dem oben in Zusammenhang mit den Rekombinationsmodellen vorgestellten γ . Durch eine theoretisch angenommene Variation der Lichtintensität ϕ_0 in Gl. (5.14) lassen sich Photoleitungsspektren wie in Abb. 5.10 vorgestellt als Funktion der Lichtintensität berechnen. Durch eine doppellogarithmische Auftragung der Photoleitung als Funktion der Lichtintensität läßt sich der Exponent γ analog zur Bestimmung aus den experimentellen Daten angeben. Dieses theoretisch bestimmte γ , im folgenden mit γ_{total} bezeichnet, ist in Abb. 5.11 als Funktion der Wellenlänge für eine 300 nm und eine 500 nm dicke ZnPc-Schicht mit $\xi = 10^{-9} \text{ cm}^2/\Omega$, einer Dunkelleitfähigkeit von $\sigma_D = 10^{-5} (\Omega\text{nm})^{-1}$ und einem bimolekularen Rekombinationsmechanismus ($\gamma = 0,5$) dargestellt.

Obwohl für den Rekombinationsmechanismus ein theoretisches, konstantes γ von 0,5 angenommen wurde, ergibt die Auswertung der mit Gl. (5.14) simulierten Photoleitungsspektren ein wellenlängenabhängiges γ_{total} . γ_{total} besitzt an den lokalen Maxima der Absorption der Q-Bande lokale Minima, die für die dickere Schicht viel ausgeprägter sind als für die dünne Schicht. Der in Abb. 5.11 vorgestellte Exponent γ_{total} liegt im gesamten Spektralbereich unter dem in der Simulation angenommenen Wert von $\gamma = 0,5$.

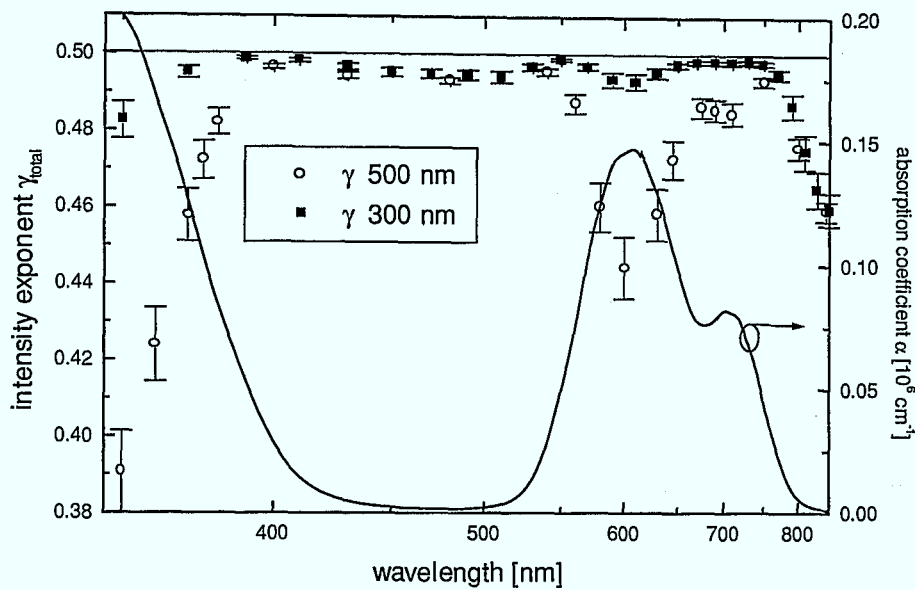


Abb. 5.11: Theoretisch bestimmter Exponent der Intensitätsabhängigkeit γ_{total} als Funktion der Wellenlänge einer 300 nm und einer 500 nm dicken ZnPc-Schicht ($\xi = 10^{-9} \text{ cm}^2/\Omega$ und $\sigma_D = 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$). In der Berechnung nach Gl. (5.14) ist ein bimolekularer Rekombinationsmechanismus ($\gamma = 0,5$) zugrunde gelegt worden.

Ein wellenlängenabhängiger Exponent ist auch in Abb. 4.61 für die experimentell bestimmten Exponenten der Intensitätsabhängigkeit erhalten worden. Eine Interpretation der Exponenten aus Abb. 4.61 hinsichtlich des vorherrschenden Rekombinationsmechanismus ist daher äußerst problematisch. Es kann aufgrund der Ergebnisse aus Abb. 5.11 lediglich vermutet werden, daß sich der Rekombinationsmechanismus mit einem γ kleiner als 0,5 beschreiben läßt und damit im Defektmodell gedeutet werden kann.

Über eine spektrale Abhängigkeit vom experimentell bestimmten Exponenten der Intensitätsabhängigkeit ist auch in [26] berichtet worden. In [82] ist der Einfluß von Sauerstoff auf den Exponenten der Photoleitung γ_{total} untersucht worden. Direkt nach der Herstellung der Probe ist ein γ_{total} von 0,8 - 0,9 gefunden worden, das unter dem Einfluß von Sauerstoff auf ungefähr 0,5 abnimmt. Ein erneutes Evakuieren ändert γ_{total} nicht mehr. Die durch Sauerstoff bewirkten Änderungen im untersuchten System sind irreversibel.

In [103] ist ebenfalls der Sauerstoffeinfluß auf γ_{total} an Phthalocyaninen untersucht worden. Auch hier nimmt der Exponent unter dem Einfluß von Sauerstoff ab.

Eine genaue Diskussion der Intensitätsabhängigkeit im Rahmen der oben vorgestellten Rekombinationsmodelle ist in [101, 102] zu finden.

5.2 Art des photovoltaisch aktiven Bereiches

Auf Basis der experimentellen Daten soll in diesem Unterkapitel ein physikalisches Modell zur Beschreibung des photovoltaisch aktiven Kontaktes entwickelt werden. Zur Entwicklung dieses Modells werden im wesentlichen die experimentellen Ergebnisse der Photostromspektroskopie, die simulierten Photostromspektren, die Untersuchungen zur Spannungsabhängigkeit der Lumineszens sowie die Elektroabsorptionsmessungen verwendet.

5.2.1 Interpretation der Kurzschlußstromspektren im Kastenmodell

Aus dem Vergleich der experimentellen Kurzschlußphotostromspektren mit den im Rahmen der vorgestellten Modelle simulierten Spektren konnten die Dicken der photovoltaisch aktiven Bereiche im Kastenmodell bzw. die Diffusionslängen im Diffusionsmodell (Abschnitt 4.5.2) abgeschätzt werden. Mit Ausnahme der Probe J31 ergaben sich für die im Kastenmodell interpretierten Spektren, bei einer angenommenen internen Quantenausbeute von eins, photovoltaisch aktive Bereiche von 0,6 nm bis 1,05 nm im MPP und 2,6 nm bis 4,9 nm im ZnPc (Tab. 4.6).

In die Berechnung der Photostromspektren fließen die zuvor aus den optischen Transmissions- und Reflexionsmessungen bestimmten optischen Konstanten sowie die Schichtdicken der organischen Farbstoffe ein. Da die experimentell ermittelten Transmissions- und Reflexionsdaten selbst fehlerbehaftet sind, was sich aus der Qualität der im vorigen Kapitel vorgestellten gefitteten Spektren erkennen läßt und ferner das zur Berechnung der optischen Konstanten verwendete Oszillatormodell nur ein Modellsystem darstellt, sind die optischen Konstanten und die Schichtdicken entsprechend fehlerbehaftet. Da der Fehler sehr schwer quantitativ zu erfassen ist, wird mittels Variation der optischen Konstanten und der Schichtdicke zunächst untersucht, wie sich diese Variationen auf die simulierten Photostromspektren und damit auf die Bestimmung der Dicken der photovoltaisch aktiven Bereiche auswirken. Zur Untersuchung sind die Farbstoffschichtdicken der Probe J22 (ITO/MPP(20 nm)/ZnPc(220 nm)/Au) verwendet worden.

In Abb. 5.12 sind zunächst die optischen Konstanten (n , k) des Perylens beide zusammen um $\pm 5\%$ und $\pm 10\%$ geändert worden. In dem Spektralbereich, in dem das Perylen hauptsächlich absorbiert (400 nm - 600 nm), ergeben sich deutliche Änderungen im spektralen Photostrom. Sowohl bei simulierter Beleuchtung der Probe durch das ITO als auch bei Beleuchtung durchs Gold erhöht sich der Photostrom in diesem Spektralbereich. Die Änderungen werden durch die gleichzeitige Änderungen des Brechungsindex und des Absorptionsindex bewirkt. Im Spektralbereich der Absorption der Q-Bande des ZnPcs tritt nur eine leichte Änderung infolge der durch die Änderung der Brechungsindizes veränderten Reflexionsbedingungen an der MPP/ZnPc-Grenzfläche auf.

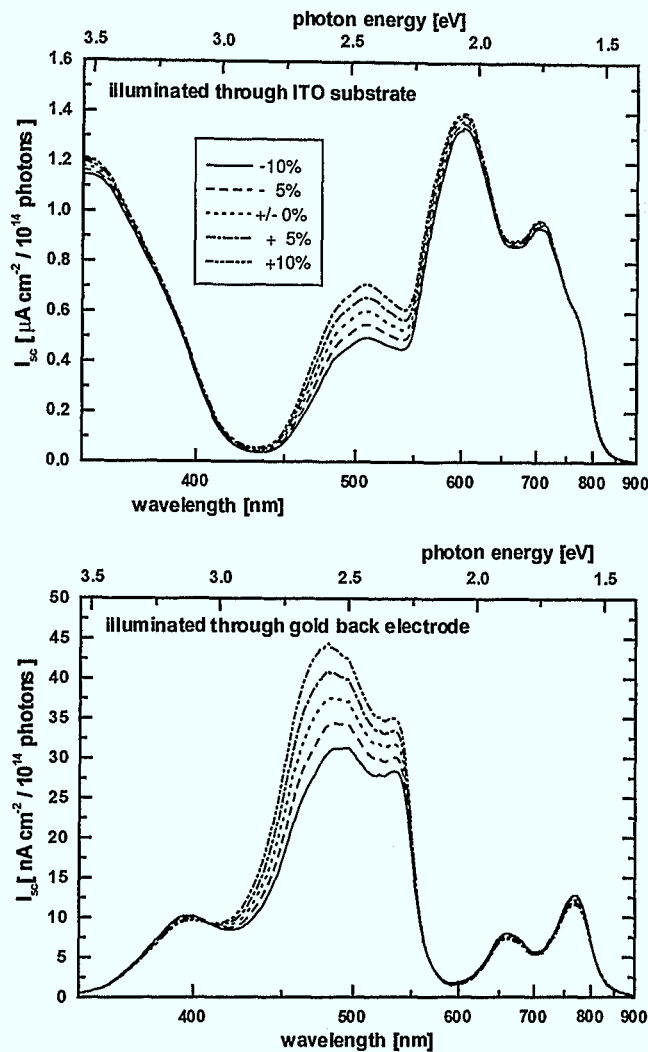


Abb. 5.12: Einfluß einer gemeinsamen Variation der optischen Konstanten (n , k) des Perylens auf den simulierten Photostrom des Schichtsystems ITO/MPP (20 nm)/ZnPc (220 nm)/Au (40 nm) mit $L_{MPP} = 1$ nm und $L_{ZnPc} = 5$ nm für Beleuchtung durchs ITO (oben) und durchs Gold (unten).

Bei einer Variation der optischen Konstanten des Zinkphthalocyanins (Abb. 5.13) ergeben sich bei Beleuchtung durch das ITO Änderungen sowohl in dem Spektralbereich der Absorption der Q-Bande als auch in dem Spektralbereich, in dem nur das Perylen absorbiert. Bei einer zehnprozentigen Verminderung von n und k zeigt sich ein deutliches Maximum im Photostrom bei 490 nm, das mit zunehmendem n und k rotverschiebt und schließlich nur noch als Schulter in der ansteigenden Flanke der Q-Bande des Phthalocyanins auftritt. Auch bei einer Beleuchtung durch das Gold ergeben sich die deutlichsten Effekte in dem Spektralbereich, in dem nur das MPP absorbiert. Diese Ergebnisse deuten auf einen sehr großen Einfluß von Interferenzen hin, die sich insbesondere in den Spektralbereichen stark auswirken, in denen die Farbstoffe nur wenig absorbieren.

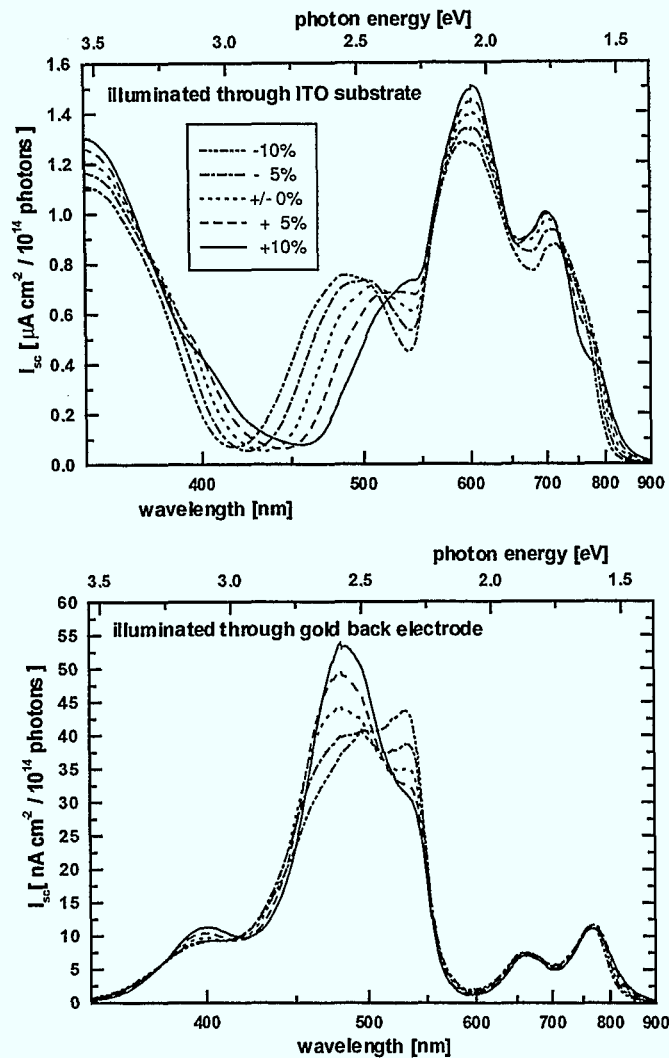


Abb. 5.13: Einfluß einer gemeinsamen Variation der optischen Konstanten (n , k) des ZnPcs auf den simulierten Photostrom des Schichtsystems ITO/MPP (20 nm)/ZnPc (220 nm)/Au (40 nm) mit $L_{MPP} = 1$ nm und $L_{ZnPc} = 5$ nm für Beleuchtung durchs ITO (oben) und durchs Gold (unten).

Zur genaueren Untersuchung ist daher in Abb. 5.14 der Einfluß einer Variation von n und k des ZnPcs auf die simulierten Photostromspektren getrennt untersucht worden. Die optischen Daten sind einzeln, n und k getrennt, und gemeinsam um +10 % geändert worden. Bei Beleuchtung durchs ITO bewirkt eine Erhöhung der Absorptionsindizes eine Erhöhung des Photostroms in dem Spektralbereich, in dem das ZnPc stark absorbiert, im wesentlichen also im Spektralbereich der Soret- und der Q-Bande. Im Spektralbereich, in dem das ZnPc nur schwach, das MPP jedoch stark absorbiert (470 nm - 550 nm), verringert sich der Photostrom, da der Anteil des am Goldkontakt zurückreflektierten Lichtes, das zum Perylenpigment gelangt, infolge der zunehmenden Absorption des Lichtes im Phthalocyanin verringert wird. Wird die Probe durch das ITO beleuchtet so ergeben sich die größten Änderungen wiederum im Spektralbereich von 470 nm - 550 nm. Eine Erhöhung bewirkt ebenfalls eine Abnahme des Photostroms infolge der stärkeren Absorption des Lichtes im ZnPc. Im Spektralbereich der Q-Bande nimmt der Photostrom wegen des mit steigender Absorption zunehmenden Filtereffektes leicht ab.

Eine Variation des Absorptionsindexes ändert für beide Beleuchtungsrichtungen nur die Höhe des Photostroms, die Lagen der Peaks und Schultern ändern sich jedoch nicht.

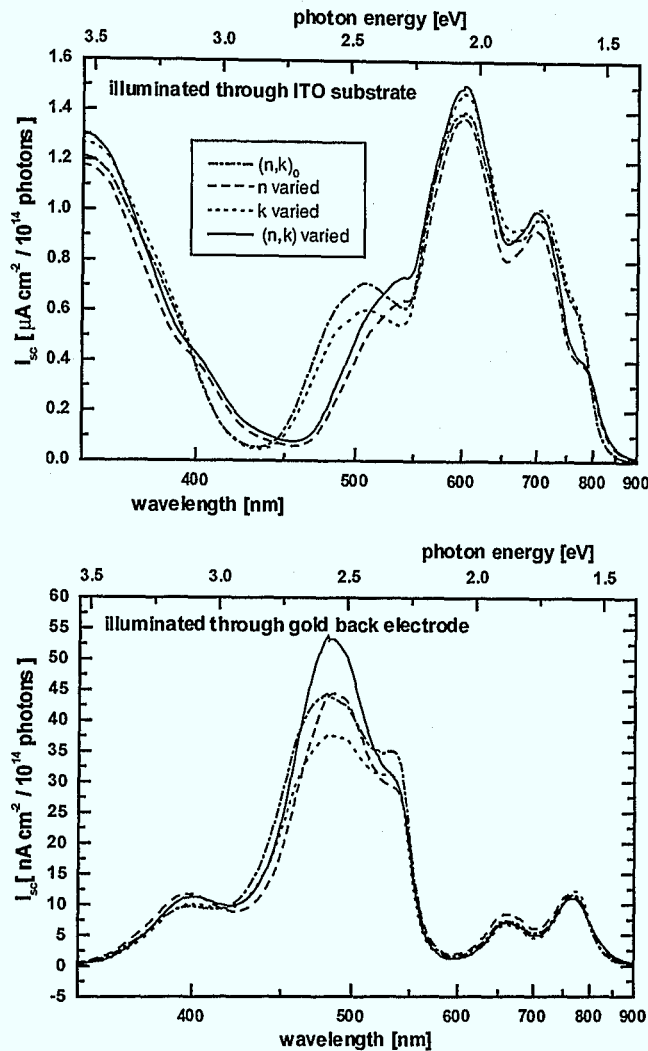


Abb. 5.14: Einfluß einer getrennten Variation der optischen Konstanten (n , k) des ZnPcs auf den simulierten Photostrom des Schichtsystems ITO/MPP (20 nm)/ZnPc (220 nm)/Au (40 nm) zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Wirkungen von n und k ($L_{MPP} = 1$ nm und $L_{ZnPc} = 5$ nm). Beleuchtung durchs ITO (oben) und durchs Gold (unten).

Bei Beleuchtung durch das ITO (Abb. 5.14 oben) bewirkt eine Änderung der Brechungsindizes eine deutliche Verschiebung der Lage des relativen Absorptionsmaximums, verursacht durch die Absorption im Perylen. Das relative Maximum bei 505 nm vor der Variation von n verschiebt sich, verursacht durch die zehnprozentige Erhöhung von n auf 538 nm, und ist dort aufgrund des bereits deutlichen Photostromanteils vom ZnPc nur noch als Schulter erkennbar. Ferner ergibt sich eine weitere deutliche Änderung der spektralen Form im Bereich der langwelligen Flanke des durch die Absorption der Q-Bande des ZnPcs bewirkten Photostroms. In Spektralbereichen, in denen das ZnPc nicht zu stark absorbiert, haben die Interferenzen einen sehr großen Einfluß auf die Art der Lichtausbreitung in dem Dünnschichtsystem. Im Maximum der Absorption läßt sich die Lichtausbreitung in der 220 nm dicken ZnPc-Schicht im wesentlichen unter Vernachlässigung von Interferenzerscheinungen nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz, Gl. (2.47), beschreiben. Bei Beleuchtung durch das Gold (Abb. 5.14 unten) bewirkt eine Variation der Brechungsindizes, wie im Falle der Beleuchtung durch das ITO, eine Änderung der spektralen Form, was sich insbesondere durch eine Änderung des Peakhöhenverhältnisses der Photostrompeaks bei 480 nm und 540 nm bemerkbar macht.

Aus den Simulationen der optischen Transmissions- und Reflexionsdaten sind parallel zu den optischen Konstanten der Schichten die Schichtdicken der Farbstoffschichten bestimmt worden. Ein Fehler in den optischen Konstanten wird sich automatisch auf den Fehler in der Schichtdickenbestimmung auswirken. In den Abbildungen 5.15 und 5.16 ist daher der Einfluß einer Variation der Farbstoffschichtdicken auf die simulierten Photostromspektren dargestellt. In beiden Fällen sind die Farbstoffschichten in mehreren Schritten um maximal $\pm 25\%$ variiert worden.

Eine Zunahme der Farbstoffschichtdicke im MPP bewirkt bei einer Beleuchtung durch das ITO (Abb. 5.15 oben) im Spektralbereich hoher Absorption im MPP eine Verstärkung des Filtereffektes und damit eine Abnahme des Photostroms. Das relative Absorptionsmaximum bei 500 nm ändert seine Lage nicht, während das absolute Photostrommaximum aufgrund des geänderten Beitrages des Perylenpigmentes zum Photostrom mit zunehmender MPP-Schichtdicke ins Rote, d. h. in Richtung des Absorptionsmaximums des ZnPcs verschiebt. Bei Beleuchtung durch das Gold (Abb. 5.15 unten) verringert sich der Photostrom oberhalb von 480 nm ebenfalls mit zunehmender Perylenschichtdicke. Diese Verringerung ist im wesentlichen auf Interferenzeffekte im Phthalocyanin zurückzuführen, da sich der Photostrom auch im Spektralbereich zwischen 600 nm und 900 nm verringert, obwohl das MPP in diesem Spektralbereich nicht absorbiert.

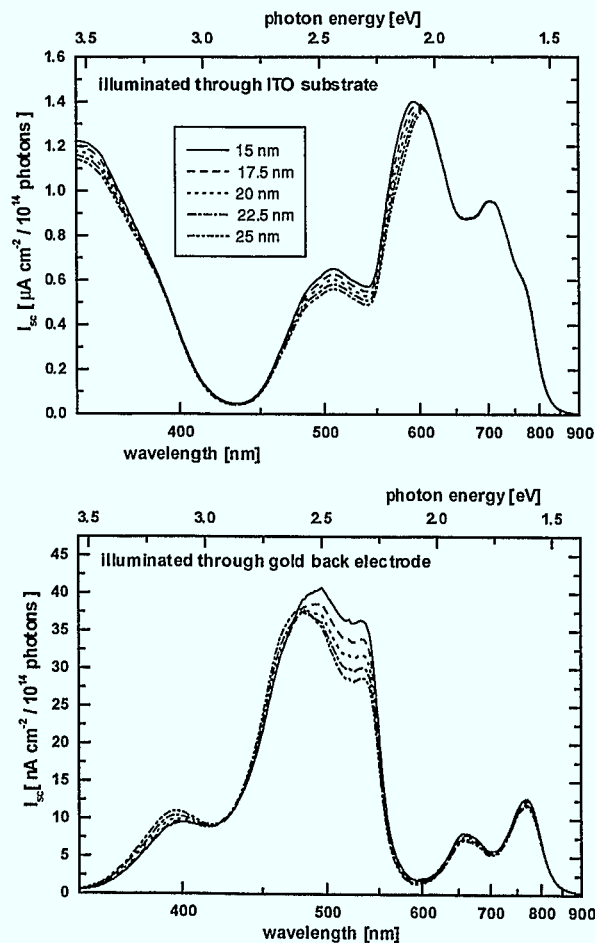


Abb. 5.15: Einfluß einer Variation der Schichtdicke des Perylens auf den simulierten Photostrom des Schichtsystems ITO/MPP (20 nm)/ZnPc (220 nm)/Au (40 nm) mit $L_{MPP} = 1$ nm und $L_{ZnPc} = 5$ nm für Beleuchtung durchs ITO (oben) und durchs Gold (unten).

Eine Änderung der Farbstoffschichtdicke des Zinkphthalocyanins (Abb. 5.16) bewirkt hingegen sehr viel drastischere Änderungen im Photostromspektrum. Die größten Änderungen in den simulierten Photostromspektren ergeben sich in Spektralbereichen, in denen das ZnPc gar nicht oder nur wenig absorbiert.

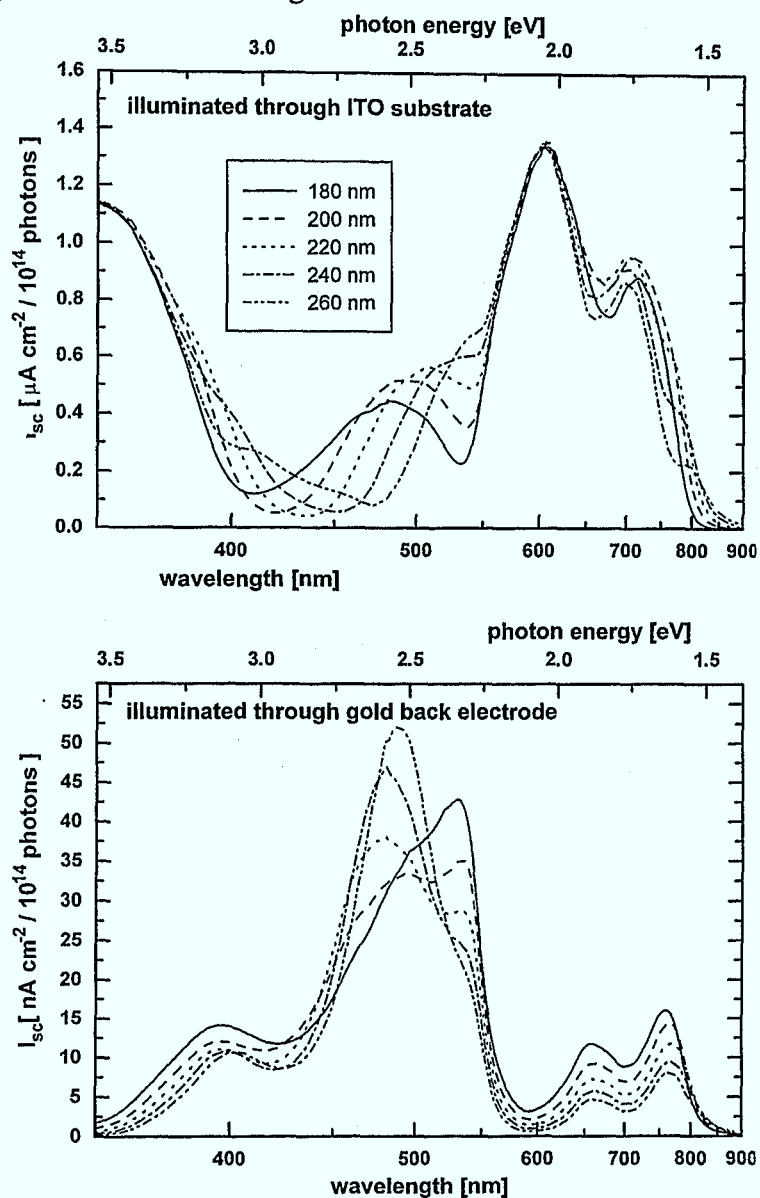


Abb. 5.16: Einfluß einer Variation der Schichtdicke des ZnPcs auf den simulierten Photostrom des Schichtsystems ITO/MPP (20 nm)/ZnPc (220 nm)/Au (40 nm) mit $L_{MPP} = 1$ nm und $L_{ZnPc} = 5$ nm für Beleuchtung durchs ITO (oben) und durchs Gold (unten).

Fällt das Licht durch das ITO ein (Abb. 5.16 oben), so bleibt das Photostrommaximum bei 610 nm nahezu konstant, da, wie bereits oben erläutert wurde, Interferenzeffekte hier kaum in Erscheinung treten. Bei abnehmender Absorption treten die Interferenzeffekte immer deutlicher hervor. Dies ist an der Entwicklung der langwelligen Flanke des Photostromspektrums im Spektralbereich der Absorption der Q-Bande des ZnPcs nachzuvollziehen.

Bei Beleuchtung durch das Gold (Abb. 5.16 unten) bewirkt eine Zunahme der Schichtdicke im Spektralbereich der Q-Bande des ZnPcs eine Abnahme des Photostroms infolge eines verkleinerten Filtereffektes. In den Spektralbereichen hoher Absorption im MPP bewirkt eine

Änderung der ZnPc-Schichtdicke eine Änderung der kohärenten Lichtüberlagerung, was daher in diesem Bereich zu sehr deutlichen Schichtdickeneffekten führt.

Nach den obigen Ausführungen scheint die Qualität der Simulationen in dem zur Simulation gewählten Schichtsystem (ITO/MPP (20 nm)/ZnPc (220 nm)/Au) im wesentlichen durch die Genauigkeit der optischen Konstanten und der Schichtdicke der dickeren ZnPc-Schicht bestimmt zu sein. Vergleicht man die Simulationsspektren mit den experimentellen Photostromspektren der Probe J22 (Abb. 4.50), so treten die größten Abweichungen zwischen Experiment und Simulation in den Spektralbereichen auf, in denen sich die Interferenzeffekte im ZnPc besonders stark auf die spektrale Struktur der Photostromspektren auswirken.

In den Abbildungen 5.17 und 5.18 ist dargestellt, wie sich Variationen der Dicken der photovoltaisch aktiven Bereiche auf die Struktur der simulierten Photostromspektren auswirken. Sowohl bei einer Variation der Dicken der aktiven Bereiche im Perylen (Abb. 5.17) als auch im ZnPc (Abb. 5.18) treten infolge der geringen Dicke der aktiven Bereiche keine Änderungen der Struktur der simulierten Photostromspektren infolge geänderter Interferenzerscheinungen auf. Es treten lediglich Erhöhungen bzw. Erniedrigungen in I_{SC} in Spektralbereichen auf, in denen der Farbstoff, dessen aktiver Bereich geändert wurde, absorbiert. Die Abweichungen zwischen Experiment und Simulation (Abb. 4.50) können daher nicht mit zu ungenau bestimmten Dicken der aktiven Bereiche gedeutet werden.

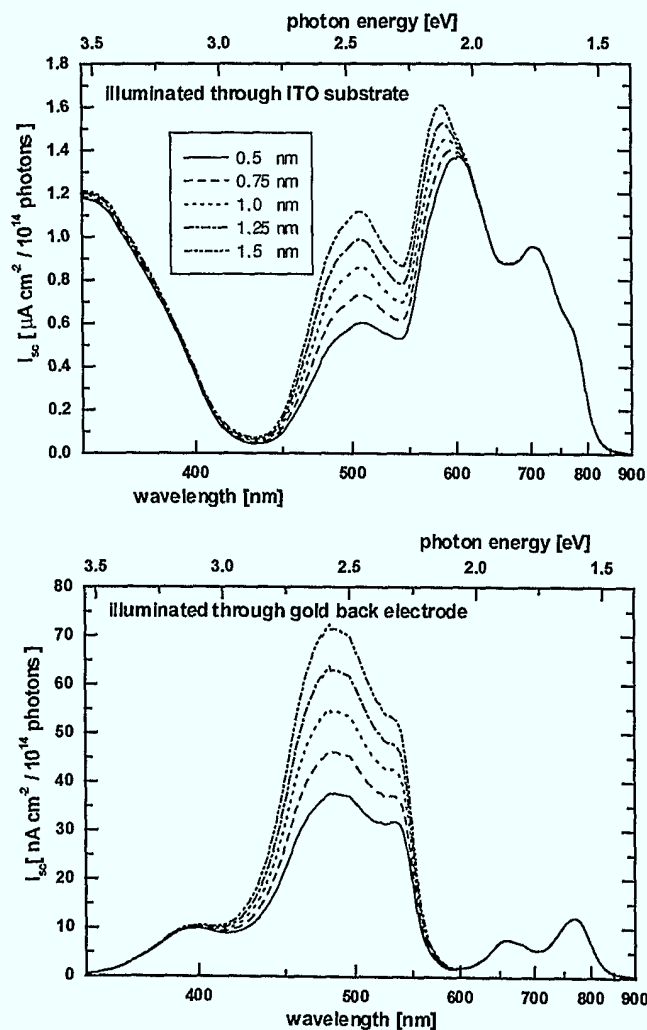


Abb. 5.17: Einfluß einer Variation der Dicke des aktiven Bereiches im Perylen auf den simulierten Photostrom des Schichtsystems ITO/MPP (20 nm)/ZnPc (220 nm)/Au (40 nm) für Beleuchtung durchs ITO (oben) und durchs Gold (unten).

Der wesentlichste Beitrag zum Photostrom stammt aus dem ZnPc. Daher machen sich die Fehler in den optischen Konstanten und der Schichtdicke des ZnPc besonders stark bemerkbar. Wie jedoch in den obigen Ausführungen erläutert worden ist, wird das Photostrommaximum des ZnPcs nur durch den Fehler in der Absorption des Phthalocyanins beeinflusst. Schätzt man den Fehler des Absorptionsindex auf maximal 10 %, so wirkt sich dieser Fehler bei der Bestimmung der absoluten Höhe des Photostroms im Absorptionsmaximum der Q-Bande direkt auf den Fehler der Dicke des aktiven Bereichs aus. Nimmt man ferner an, daß in Farbstoffschichtbereichen um 5 nm die Anzahl der absorbierten Photonen in erster Näherung konstant ist, so bewirkt ein Fehler von 10 % im Absorptionsindex einen gleich großen Fehler in der Dicke des aktiven Bereichs.

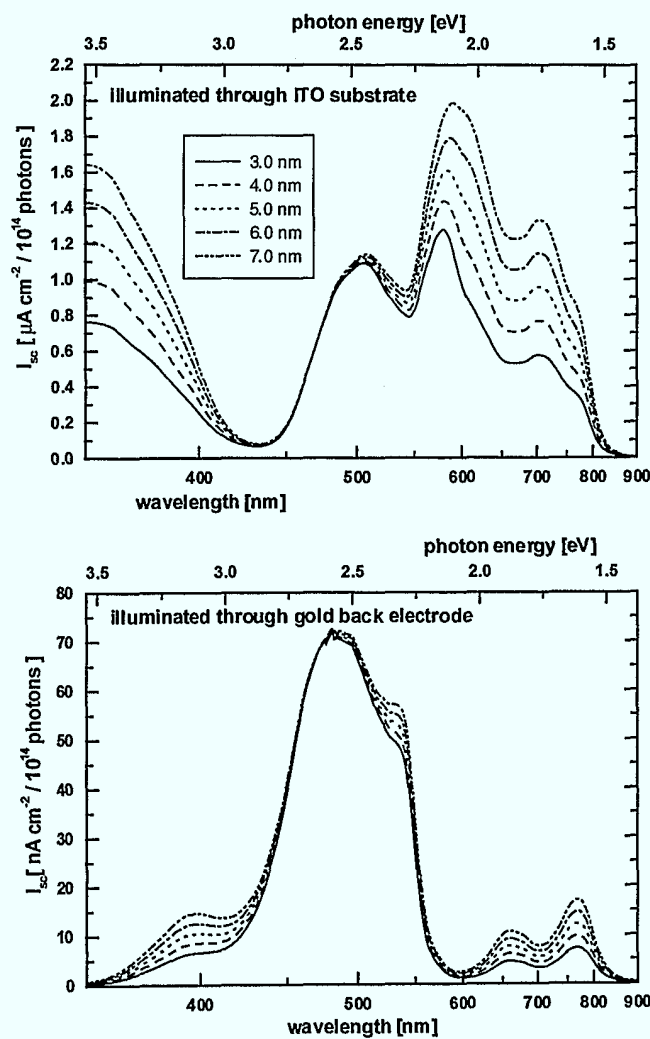


Abb. 5.18: Einfluß einer Variation der Dicke des aktiven Bereiches im ZnPc auf den simulierten Photostrom des Schichtsystems ITO/MPP (20 nm)/ZnPc (220 nm)/Au (40 nm) für Beleuchtung durchs ITO (oben) und durchs Gold (unten).

Die Dicken der aktiven Bereiche der Probe J22 (Abb. 4.50) sind durch einen integralen Fit der experimentellen Spektren gewonnen worden. Die absoluten Höhen des experimentellen Photostroms im Spektralbereich der Q-Bande wird durch die Wahl von $L_{ZnPc} = 5$ nm gut wiedergegeben. Aufgrund der obigen Ausführungen kann die Dicke des aktiven Bereichs im ZnPc unter Berücksichtigung des Fehlers angegeben werden zu $L_{ZnPc} = 5$ nm $\pm$ 0,5 nm.

Die Bestimmung der Dicke des aktiven Bereichs im Perylen ist hingegen problematischer, da sich nach den Ausführungen dieses Abschnittes nicht nur Fehler in den optischen Konstanten und der Schichtdicke der MPP-Schicht auf die Genauigkeit der Dicke des aktiven Bereiches auswirken, sondern aufgrund des großen Einflusses von Interferenzen auch die Fehler in den optischen Konstanten und der Schichtdicke der ZnPc-Schicht. Aufgrund der vielfachen Einflüsse ist es jedoch schwierig, den Fehler abzuschätzen. Nimmt man die Standardabweichung der Dicken der aktiven Bereiche des MPPs, die an unterschiedlichen Schichtsystemen gewonnen worden sind (Tab. 4.6), so ergibt sich unter Vernachlässigung der Werte der Probe J31 eine maximale Standardabweichung von ca. 40 %. Die Dicke des aktiven Bereichs des Perylens kann somit zu $L_{MPP} = 1 \text{ nm} \pm 0,4 \text{ nm}$ abgeschätzt werden.

Durch den Vergleich der experimentellen mit den im Rahmen des Kastenmodells unter Annahme einer externen Quantenausbeute von eins simulierten Photostromspektren ist gezeigt worden, daß der Photostrom nur in unmittelbarer Umgebung des Kontaktes generiert wird. Die größten Teile der Farbstoffschichten wirken daher optisch als Lichtabsorber, der die Anzahl der absorbierbaren Photonen im Kontaktbereich der beiden Farbstoffe vermindert und elektrisch als zusätzlicher unerwünschter Serienwiderstand wirkt.

5.2.2 Interpretation der Kurzschlußstromspektren im Diffusionsmodell

Im vorigen Kapitel sind die experimentellen Photostromspektren der Probe J22 auch mit Hilfe des in Abschnitt 4.5.2 vorgestellten Diffusionsmodelles interpretiert worden. Aus dem Vergleich zwischen den experimentellen und den simulierten Spektren sind Diffusionslängen von 1,2 nm im MPP und 5,5 nm im ZnPc bestimmt worden. Die Diffusionslängen liegen damit in der gleichen Größenordnung wie die im Kastenmodell ermittelten Dicken der photovoltaisch aktiven Bereiche. Dies bedeutet, daß in beiden Modellen nur Photonen zum Photostrom beitragen, die in einem sehr dünnen Bereich um den Kontakt der beiden Farbstoffe absorbiert werden. Die im vorigen Abschnitt durchgeführte Variation der optischen Konstanten und der Schichtdicken der Farbstoffschichten wird sich auf die im Diffusionsmodell simulierten Photoströme gleichermaßen auswirken.

Während im Kastenmodell lediglich die beiden Dicken der aktiven Bereiche als freie Simulationsparameter auftreten, benötigt das Diffusionsmodell neben den beiden Diffusionslängen der Farbstoffe noch die Lebensdauern τ_{MPP} und τ_{ZnPc} der angeregten exzitonischen Zustände. Eine eingehendere Untersuchung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Modells zeigt jedoch, daß der generierte Photostrom unabhängig von τ_{MPP} und τ_{ZnPc} ist. In [26] ist eine analytische Lösung der Diffusionsgleichung (Gleichungen (2.53) und (2.54)) unter Vernachlässigung von Reflexionen und Interferenzeffekten angegeben worden. Die Anzahl der absorbierten Photonen ist dort mit dem Lambert-Beerschen-Gesetz angenähert worden. Für diesen Ansatz lassen sich die Diffusionsgleichungen analytisch lösen. Die Lösung zeigt, daß der berechnete Photostrom nur noch von den Diffusionslängen abhängig ist, nicht aber von τ_{MPP} und τ_{ZnPc} .

Bei kleinen Exzitonendiffusionslängen wird die spektrale Form der Photostromspektren durch den wellenlängenabhängigen Intensitätsverlauf des Lichtes im Inneren des organischen Dünnschichtsystems am Kontakt der beiden organischen Materialien bestimmt. Diffusions- und Kastenmodell werden dann ununterscheidbar, beide Modelle können die spektrale Struktur und die absolute Höhe der experimentellen Photostromspektren deuten.

5.2.3 Die Quantenausbeute

Im Kastenmodell ist zunächst eine interne Quantenausbeute von eins angenommen worden, d. h. jedes im photovoltaisch aktiven Bereich absorbierte Photon generiert ein Elektron-Lochpaar, das im aktiven Bereich getrennt wird und zu einem Stromfluß im äußeren Stromkreis führt. Im Diffusionsmodell wird ebenfalls eine Quantenausbeute von eins angenommen. Jedes in der Farbstoffschicht absorbierte Photon erzeugt ein Exziton, das nun mit einer durch die Diffusionslänge bedingten Wahrscheinlichkeit zum p/n-Kontakt der beiden Farbstoffe diffundiert und dort mit der Wahrscheinlichkeit eins dissoziiert.

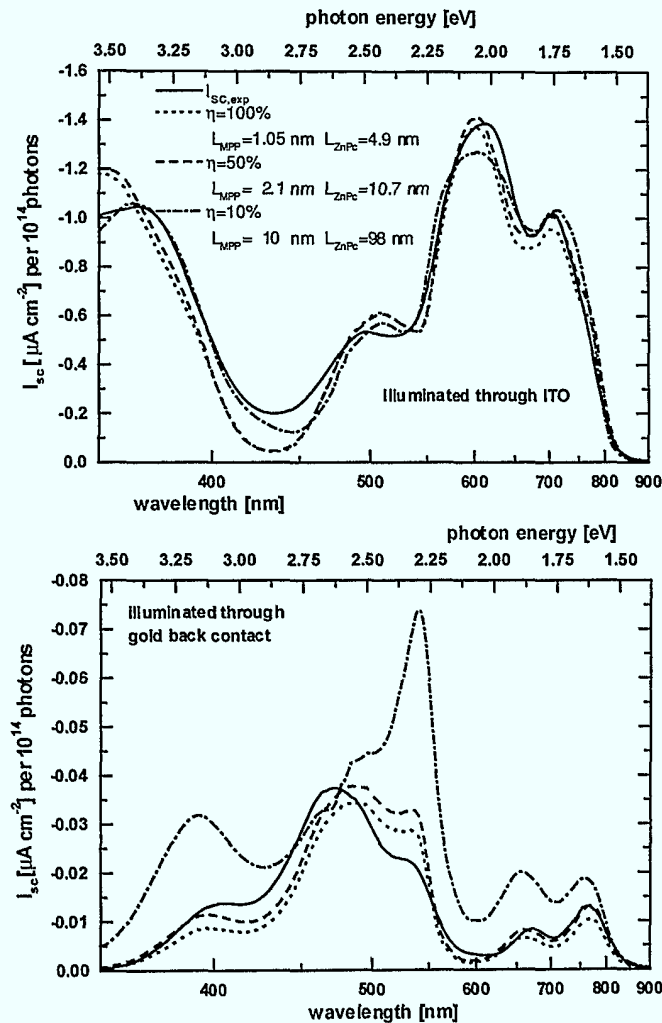


Abb. 5.19: Einfluß einer Variation der Quantenausbeute auf den im Kastenmodell simulierten Photostrom des Schichtsystems ITO/MPP (20 nm)/ZnPc (220 nm)/Au (40 nm) für Beleuchtung durchs ITO (oben) und durchs Gold (unten). Die angegebenen Dicken der aktiven Bereiche sind durch eine integrale Anpassung der Simulation an das experimentelle Photostromspektrum erhalten worden.

Eine interne Quantenausbeute von eins ist die einfachste aller möglichen Modellannahmen, da sie die Anzahl der freien Parameter vermindert. Eine Verringerung der Quantenausbeute muß in beiden zur Simulation der Photostromspektren verwendeten Modellen unweigerlich zu einer Verbreiterung der photovoltaisch aktiven Kontakte im Kastenmodell bzw. zu einer Vergrößerung der Diffusionslängen im Diffusionsmodell führen. In diesem Abschnitt wird

daher der Einfluß von Quantenausbeuten kleiner als eins auf die spektrale Struktur der simulierten Photostromspektren erläutert.

Die Abb. 5.19 zeigt zunächst den Einfluß einer Quantenausbeute kleiner als eins auf die im Kastenmodell simulierten Photostromspektren des Systems (ITO/MPP (20 nm)/ZnPc (220 nm)/Au). Die angegebenen Dicken der aktiven Bereiche sind durch integrale Anpassung der simulierten Spektren an die experimentellen Spektren bei vorgegebener Quantenausbeute bestimmt worden.

Bei einer angenommenen Quantenausbeute von 10 %, d. h. nur jedes zehnte im photovoltaisch aktiven Bereich absorbierte Photon trägt zum generierten Photostrom bei, ergibt sich bei Beleuchtung durch das ITO für Dicken der photovoltaisch aktiven Bereiche von $L_{MPP} = 10$ nm und $L_{ZnPc} = 98$ nm die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Die absolute Höhe des Photostroms im Maximum der Absorption der Q-Bande des Phthalocyanins kann jedoch nicht reproduziert werden, da bei einer sehr kleinen Quantenausbeute nicht genügend absorbierte Photonen zum Photostrom beitragen. Eine weitere Verbreiterung des aktiven Bereichs des Phthalocyanins wird den simulierten Photostrom nur wenig erhöhen, da bereits fast 90 % der einfallenden Photonen absorbiert worden sind. Unterhalb von 450 nm wird die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment für kleiner werdende Quantenausbeuten besser.

Das experimentelle Photostromspektren bei Beleuchtung durch das ITO (Abb. 5.19 oben) läßt sich in seiner spektralen Struktur und Höhe im wesentlichen sowohl mit großen, $\Phi = 1$, als auch mit kleinen Quantenausbeuten, hier $\Phi = 0,1$ deuten.

In den simulierten Photostromspektren bei Beleuchtung durch das Gold (Abb. 5.19 unten) zeigt sich jedoch eine deutliche Abhängigkeit der spektralen Struktur von der Quantenausbeute. In den Spektralbereichen kleiner Absorptionen im ZnPc, insbesondere bei 390 nm und 540 nm, erhöht sich der Photostrom deutlich relativ zu den anderen Spektralbereichen mit kleiner werdenden Quantenausbeuten. Für $\Phi = 0,1$ zeigt das simulierte Photostromspektrum keine Übereinstimmung mit dem Experiment mehr.

Die simulierten Spektren beider Beleuchtungsrichtungen zeigen bis hinunter zu einem Φ von 20 %, in Abb. 5.19 nicht gezeigt, kaum spektrale Änderungen mit abnehmender Quantenausbeute. Bei einer Quantenausbeute von $\Phi = 0,20$ lassen sich die Dicken der aktiven Bereiche aus dem Vergleich mit dem Experiment bestimmen zu $L_{MPP} \approx 5,3$ nm und $L_{ZnPc} \approx 30,6$ nm bestimmen. Diese Werte für die Dicken der photovoltaisch aktiven Bereiche sind als Obergrenzen zu betrachten, die im Rahmen des Kastenmodells noch zu einer vertretbaren Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment führen.

In Abb. 5.20 sind die simulierten Spektren für Quantenausbeuten von $\Phi = 1$ bei Diffusionslängen von $L_{MPP} \approx 1,2$ nm und $L_{ZnPc} \approx 5,5$ nm bzw. für $\Phi = 0,2$ bei $L_{MPP} \approx 5$ nm und $L_{ZnPc} \approx 50$ nm dargestellt. Bei Beleuchtung durch das ITO (Abb. 5.20 oben) ergibt sich wiederum eine weitestgehende Übereinstimmung der für beide Quantenausbeuten simulierten Spektren mit dem Experiment. Lediglich das Peakhöhenverhältnis der Photostrompeaks im Spektralbereich der Q-Bande des ZnPcs verkleinert sich etwas und weicht daher stärker vom experimentellen Peakhöhenverhältnis ab als bei $\Phi = 1$. Für $\Phi = 0,2$ treten bei Beleuchtung durch das Gold (Abb. 5.20 unten) die gleichen spektralen Abweichungen auf wie im Fall der im Kastenmodell simulierten Photostromspektren für kleine Quantenausbeuten (Abb. 5.19). Daher läßt sich aus der spektralen Struktur der simulierten Spektren folgern, daß die Diffusionslängen im ZnPc deutlich kleiner als 50 nm sein müssen.

In [26] ist von Exzitondiffusionslängen im ZnPcs größer als 50 nm berichtet worden, die durch den Vergleich von experimentellen und simulierten Photostromspektren des Schottky-Kontaktes eines ITO/ZnPc/Metall-Systems erhalten worden sind.

Aufgrund der obigen Ausführungen können für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hauptsächlich untersuchten MPP/ZnPc-Systeme solch große Diffusionslängen im ZnPc strikt ausgeschlossen werden.

Die Annahme wellenlängenunabhängiger Dicken der photovoltaisch aktiven Bereiche bzw. der Diffusionslängen ist allerdings auch nur eine Modellannahme und muß daher keineswegs zwangsläufig erfüllt sein. Der Abb. 2.4 ist zu entnehmen, aus welchen optischen Übergängen die Soret- und die Q-Bande des ZnPcs gebildet werden. Da die Ausgangsniveaus für beide Banden unterschiedlich sind, kann es durchaus möglich sein, daß die Lebensdauer der angeregten Zustände und damit auch Diffusionslängen bzw. Quantenausbeuten in den beiden Banden verschieden sind. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist dieses jedoch nicht eingehender untersucht worden.

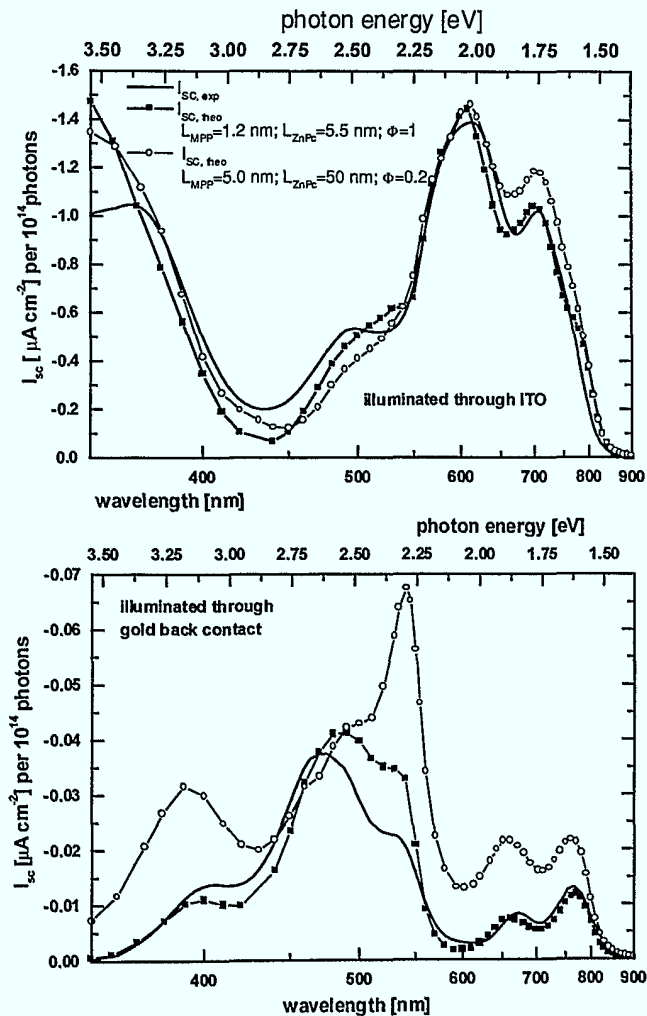


Abb. 5.20: Einfluß einer Variation der Quantenausbeute auf den im Diffusionsmodell simulierten Photostrom des Schichtsystems ITO/MPP (20 nm)/ZnPc (220 nm)/Au (40 nm) für Beleuchtung durchs ITO (oben) und durchs Gold (unten). Die angegebenen Dicken der aktiven Bereiche sind durch eine integrale Anpassung der Simulation an das experimentelle Photostromspektrum erhalten worden.

5.2.4 Kohärente vs. inkohärente Lichtsuperposition

In allen bislang diskutierten Photostromspektren ist angenommen worden, daß das Licht im Inneren des Schichtsystems kohärent überlagert. Wird jedoch die Phasenkorrelation zweier sich ausbreitender elektromagnetischer Wellen durch Schichtinhomogenitäten oder Grenzflächenrauhigkeiten geändert bzw. aufgehoben, so werden sich diese Lichtwellen

inkohärent überlagern, d. h. die Feldamplituden der Wellen addieren sich. In Abb. 5.21 sind Photostromspektren für das Schichtsystem ITO/MPP (20 nm)/ZnPc (220 nm)/Au (40 nm) bei Annahme kohärenter und völlig inkohärenter Lichtausbreitung gegenübergestellt. Zur Berechnung der inkohärenten Überlagerung sind alle im Transfer-Matrix-Formalismus auftretenden Phasenfaktoren gleich eins gesetzt worden. Für die Beleuchtung durch das ITO (Abb. 5.21 oben) ändert sich die spektrale Struktur im wesentlichen in dem Bereich, in dem das ZnPc nicht stark absorbiert (400 nm - 550 nm). Der spektrale Verlauf des Photostroms im spektralen Bereich der Soret- und der Q-Bande des Phthalocyanins unterscheidet sich für die kohärente und inkohärente Überlagerung nur unwesentlich. Viel deutlichere spektrale Unterschiede treten bei Beleuchtung durch das Gold (Abb. 5.21 unten) auf. Die Schulter bei 550 nm, die sowohl im Experiment als auch in der kohärenten Simulation auftritt, fehlt im Falle der inkohärenten Überlagerung vollständig. Ferner wird der experimentell beobachtete Photostrom im Bereich der Q-Bande (600 nm - 800 nm) im Falle inkohärenter Überlagerung nicht erhalten.

Die elektromagnetischen Wellen scheinen daher überwiegend kohärent zu überlagern. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß ein kleiner Teil des Lichtes an bestimmten Stellen des Farbstoffsystems inkohärent überlagert. So wäre es beispielsweise denkbar, daß sich das Licht in der dünneren Perylenschicht kohärent, in der dickeren ZnPc-Schicht aber inkohärent überlagert. Für solche Fälle müßte der Transfer-Matrix-Formalismus entsprechend [53] neu formuliert werden.

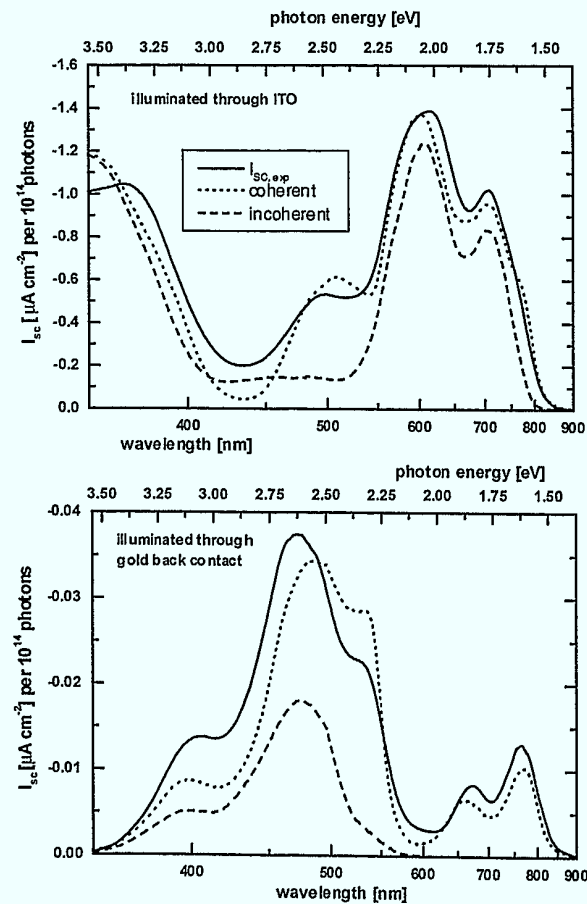


Abb. 5.21: Vergleich der Auswirkungen von kohärenter und inkohärenter Lichtsuperposition auf die im Kastenmodell simulierten Photoströme des Schichtsystems ITO/MPP (20 nm)/ZnPc (220 nm)/Au (40 nm) mit $L_{MPP} = 1$ nm und $L_{ZnPc} = 5$ nm für Beleuchtung durchs ITO (oben) und durchs Gold (unten).

5.2.5 Lumineszenzmessungen

Der photovoltaisch aktive Bereich aller bisher untersuchten Solarzellen befindet sich in unmittelbare Nähe des Kontaktes der organischen Materialien, was aus den Ergebnisse der Photostromspektroskopie gefolgert worden ist. Entsteht an diesem organischen p/n-Kontakt eine Raumladungszone, wie bei einem anorganischen p/n-Kontakt zu erwarten wäre, so fällt eine von außen angelegte Spannung komplett über der sich ausbildenden Raumladungszone ab, solange ein ohmscher Potentialabfall über den Schichten vernachlässigt werden kann. Eine Änderung der angelegten Spannung führt zu einer Änderung der Feldstärke im Inneren des Schichtsystems, aber auch zu einer Änderung der Dicke der Raumladungszone (vgl. Gl. (2.14)). Bei Polarisierung in Sperrichtung nimmt die Dicke der Raumladungszone solange zu, bis sie die gesamte Schicht erfüllt, während bei Polarisierung in Durchlaßrichtung für $U = -V_{bi}$ die angelegte Spannung der Barrierenhöhe entspricht und somit keine Raumladungszone mehr existiert. Bei weiterer Polarisierung in Durchlaßrichtung sollte der fließende Strom nach der Diodengleichung (vgl. Gl. (2.12)) exponentiell ansteigen. Die über den Schichten abfallende Spannung wird dann von den Widerständen der Schichten abhängen.

In Abb. 4.54 sind Lumineszenzspektren für zwei unterschiedliche angelegte Spannungen gezeigt worden. Die Lumineszenzintensität zeigt ein Maximum bei 1,8 eV.

Die Lumineszenzintensität im Maximum bei ca. 1,8 eV ist daher in Abb. 4.55 als Funktion der von außen angelegten Spannung dargestellt worden. Nach Gl. (2.14) sollte die Dicke der Raumladungszone und damit in diesem Spannungsbereich auch die Lumineszenzlöschung proportional zu $(U - V_{bi})^x$ mit $x < 1$ sein, wenn angenommen wird, daß sich eine mit der Verbreiterung der Raumladungszone verbundene Änderung der Feldstärke in der Raumladungszone nicht auf die Lumineszenzlöschung auswirkt. Dies ist der Fall, wenn die Lumineszenzlöschung bereits bei praktisch allen in der Raumladungszone auftretenden Feldstärken vollständig ist. Eine weitere Erhöhung der Feldstärke kann dann nicht mehr zu einer Abnahme der Lumineszenzintensität führen.

Ein Fit der experimentellen Daten mit diesen Annahmen ist an den experimentellen Daten aus Abb. 4.55 durchgeführt worden und ebenfalls in Abb. 4.55 dargestellt. Unter Annahme eines x von 0,5, wie es bei einem idealen abrupten p/n-Übergang erwartet wird [30], ergibt sich V_{bi} zu 0,43 V, Fit 1. Wird das x als freier Parameter in der Fitfunktion belassen, so führt der Fit zu $x = 0,42$ und $V_{bi} = 0,43$ V, Fit 2.

Die Bestimmung des Wertes von V_{bi} wird im wesentlichen durch die Lage des Meßpunktes bei der größten positiven Spannung bestimmt, so daß der relative Fehler dieses Meßwertes eine sehr viel größere Auswirkung auf V_{bi} hat als alle anderen Meßpunkte. Ein Fit der Meßdaten unter Ausschluß dieses Punktes führt für $x = 0,5$ zu einem V_{bi} von 0,48 V und für einen kontinuierlichen p/n-Übergang, $x = 1/3$ [30], zu $V_{bi} = 0,71$ V.

Zusammen mit den Ergebnissen der Elektroabsorptionsmessungen liefern die Ergebnisse der feldabhängigen Lumineszenzmessungen klare Hinweise für die Anwendbarkeit eines Modells, in dem der aktive Kontakt in Analogie zu anorganischen Halbleiterkontakten mit der Bildung einer Raumladungszone gedeutet wird. Ein solches Modell wird in Abschnitt 5.2.7 entwickelt werden.

5.2.6 Elektroabsorptionsmessungen

Neben den Lumineszenzmessungen zeigen auch die Elektroabsorptionsmessungen, hier das 1f-Signal (vergl. Gl. (2.59)), eine Abhängigkeit von der angelegten Gleichspannung. Dabei scheint nach den Ergebnissen aus den Abbildungen 4.57 und 4.58 die Spannungsabhängigkeit

für Sperr- und Durchlaßbereich der Diode unterschiedlich zu sein. Im Kleinspannungsbereich werden sich die Effekte, verursacht durch einen Potentialabfall am Schichtwiderstand und der Ausdehnung der Raumladungszone sowie die damit verbundene Erhöhung des elektrischen Feldes in der Raumladungszone überlagern. Unter der Annahme, daß die Änderung des EA-Signals in erster Näherung auf einer Änderung der Ausdehnung der Raumladungszone und nicht auf einer Erhöhung des Feldes in der Raumladungszone beruht, läßt sich das 1f-EA-Signal wie folgt beschreiben,

$$EA(1f) = aU + b(V_{bi} - U)^x + c. \quad (5.15)$$

Der erste Term auf der rechten Seite der Gl. (5.15) beschreibt den linearen Spannungsabfall über dem Schichtserienwiderstand, der zweite die Änderung von EA aufgrund einer Ausdehnung der Raumladungszone mit $x < 1$, und der dritte ist konstant. Die erste Ableitung von Gl. 5.15 nach der Spannung U liefert,

$$d(EA(1f))/dU = a - bx(V_{bi} - U)^{x-1}. \quad (5.16)$$

Die Gl. (5.16) besitzt für $U = -V_{bi}$ ein lokales Extremum. In Abb. 5.22 ist $d(EA(1f))/dU$ als Funktion von U für die Daten aus Abb. 5.60 dargestellt. Deutlich erkennbar tritt ein Minimum bei $U = -0,58$ V auf. V_{bi} kann nach Gl. (5.16) zu 0,58 V abgeschätzt werden.

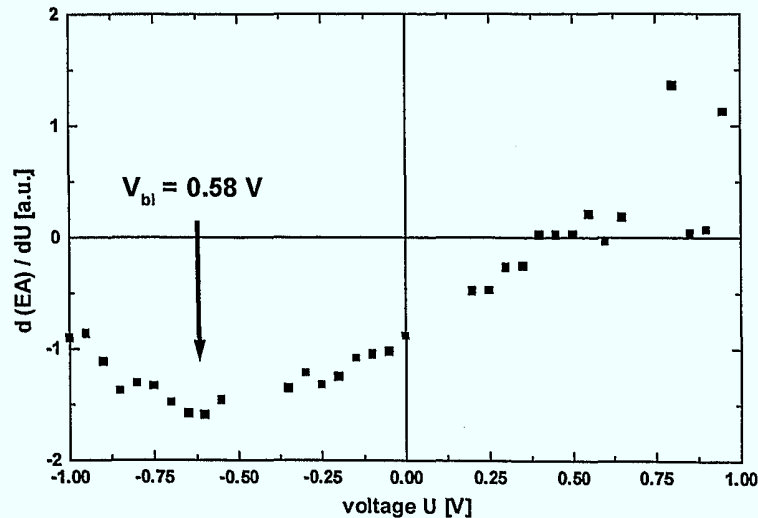


Abb. 5.22: Abhängigkeit des Differentialquotientens $d(EA(1f))/dU$ der experimentellen Daten aus Abb. 5.60 von der angelegten Gleichspannung (U) unter monochromatischer Beleuchtung ($\lambda = 585$ nm). [J45: Glas / ITO (30 nm) / ZnPc (100 nm) / MPP (50 nm) / Au (40 nm)]

Die gleiche Berechnung ist für zwei weitere Wellenlängen, 515 nm und 485 nm, durchgeführt worden (Abb. 5.23). Auch in diesen Fällen ergeben sich Maxima bzw. Minima im Bereich $U = -0,5$ V, d.h. auch hier liegt die Barrierenhöhe V_{bi} im Bereich von 0,5 V.

Auch die Ergebnisse der Elektroabsorptionsspektroskopie, im wesentlichen die Tatsache, daß das 1f-EA-Signal für Sperr- und Durchlaßbereich der organischen Diode unterschiedliche Spannungsabhängigkeiten aufweist, weisen auf die Anwendbarkeit eines Modells hin, das die Bildung einer Raumladungszone am Kontakt der beiden organischen Materialien prognostiziert. Ein Diffusionsmodell würde einen spannungssymmetrischen linearen

Zusammenhang fordern, da eine Erhöhung der Spannung zu einem linearen Potentialanstieg über der ganzen Schicht führen würde.

Im nächsten Abschnitt sollen alle Ergebnisse, die zur Entwicklung eines Modells zur Beschreibung des MPP/ZnPc-Kontaktes dienen können, kurz zusammengefaßt werden.

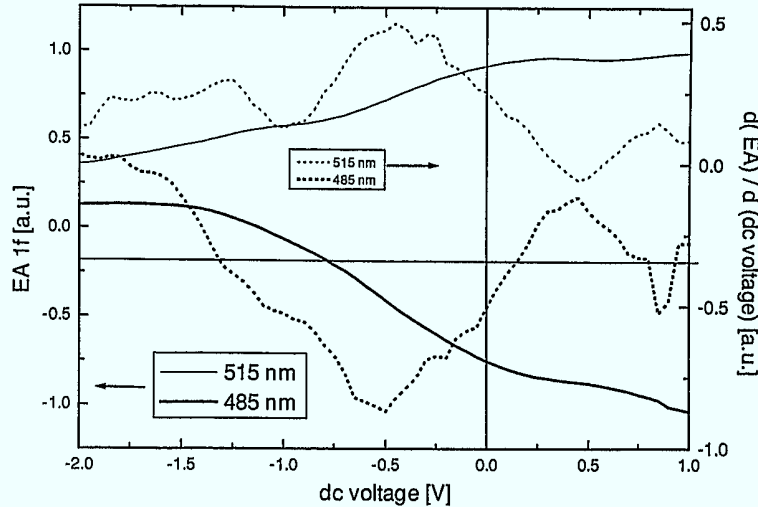


Abb. 5.23: Abhängigkeit des Elektroabsorptionssignals $EA(1f)$ und des Differentialquotientens $d(EA(1f))/dU$ von der angelegten Gleichspannung (U) unter monochromatischer Beleuchtung mit $\lambda = 515 \text{ nm}$ und $\lambda = 485 \text{ nm}$
[J45: Glas / ITO (30 nm) / ZnPc (100 nm) / MPP (50 nm) / Au (40 nm)]

5.2.7 Raumladungszonen vs. Diffusion

Alle experimentellen Daten, die bislang diskutiert worden sind, konnten mit Hilfe eines Modells gedeutet werden, das in Analogie zur Kontaktausbildung zwischen zwei anorganischen Halbleitern die Bildung einer Raumladungzone am Kontakt der beiden organischen Materialien verlangt. So können das Diodenverhalten, die Spannungsabhängigkeit der Lumineszenz- und Elektroabsorptionsmessungen mit einem Raumladungszonenmodell beschrieben werden, nicht aber mit einem Diffusionsmodell.

Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tab 5.2 schematisch zusammengefaßt.

Experiment	Experimentelle Beobachtung	Erwartung im Raumladungszonenmodell	Erwartung im Diffusionsmodell
I/U-Kennlinien	Diodenverhalten	Diodenverhalten	?
Photostromspektren	Dünne aktive Bereiche	Kastenmodell anwendbar	Diffusionsmodell anwendbar
Lumineszenzlöschung	U klein: $\propto \sqrt{U}$ U groß: $\propto U^2$ unsymmetrisch	U klein: $\propto \sqrt{U}$ U groß: $\propto U^2$ unsymmetrisch	$\propto U^2$ (Onsager Modell)
Spannungsabhängigkeit des EA-Signals	$\propto \sqrt[3]{U}, \frac{1}{3} < x < \frac{1}{2}$	$\propto \sqrt[3]{U}, \frac{1}{3} < x < \frac{1}{2}$	$\propto U$ (Dielektrikum)

Tab. 5.2: Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse und Modellerwartung zur Entwicklung eines Modells für die physikalische Beschreibung eines organischen p/n-Kontaktes

Die experimentellen Ergebnisse deuten eindeutig auf die Anwendbarkeit des Raumladungszonenmodells zur physikalische Beschreibung eines rein organischen auf MPP und ZnPc basierenden p/n-Kontaktes hin.

In Abb. 5.24 wird das Raumladungszonenmodell näher erläutert. Die Dicken der aktiven Bereiche, das elektrische Feld sowie das Potential sind für die drei unterschiedlichen Spannungspolarisationen, Sperrichtung, keine Spannung und Vorwärtspolarisation skizziert.

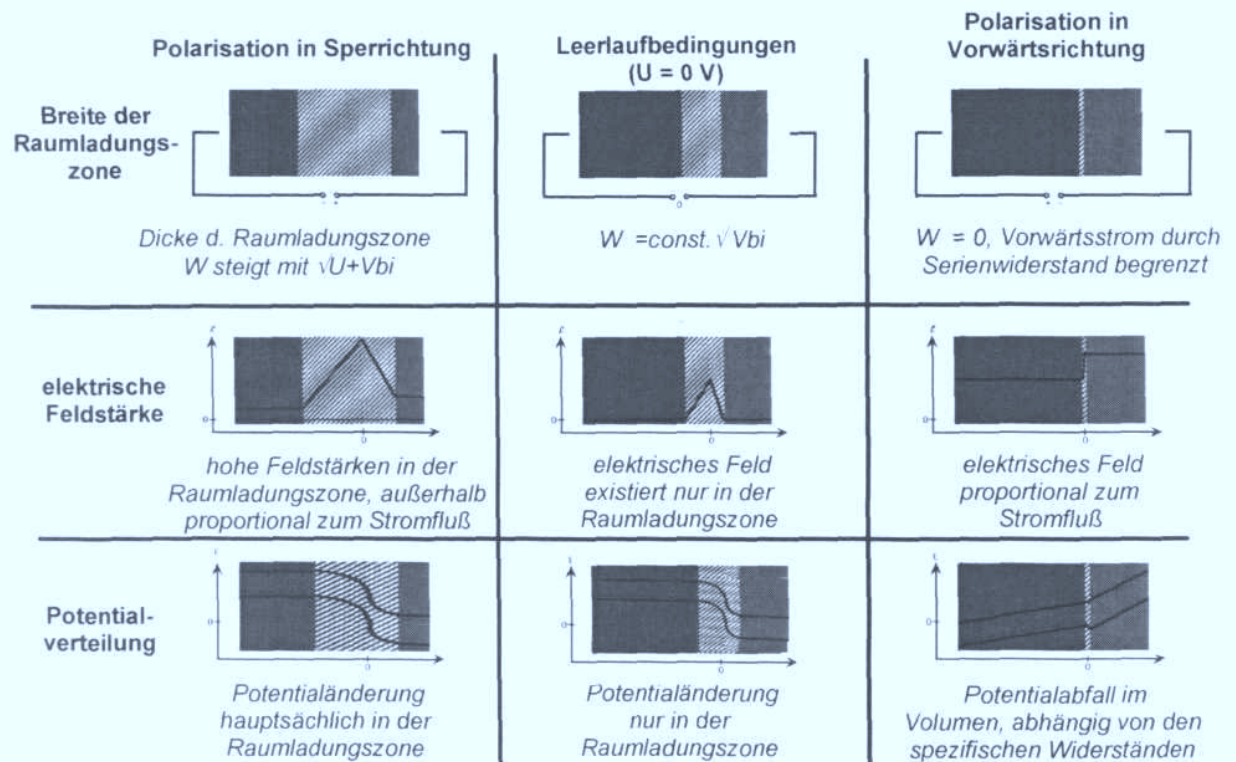


Abb. 5.24: Modelle für Feld- und Potentialverläufe im Inneren einer organischen p/n-Solarzelle für verschiedene Spannungspolarisationen (links: Sperrbereich, mitte: Leerlaufbedingungen, rechts: Durchlaßbereich).

5.3 Beeinflussung des aktiven Bereiches

5.3.1 Sauerstoffeinfluß

Über den Einfluß von Sauerstoff auf die elektrischen Eigenschaften organischer Schichten, basierend auf Phthalocyaninen [103-110] und Perylenderivaten [104] ist bereits berichtet worden.

In p-leitenden Phthalocyaninen wird durch den Sauerstoffeinfluß eine Erhöhung der Leitfähigkeit beobachtet. Der in die Schicht eindiffundierende Sauerstoff wirkt als Elektronenakzeptor, d. h. er erhöht die Majoritätsladungsträgerkonzentration im Pc. Die Löcherkonzentration und die Leitfähigkeit können durch diesen Dotierungseffekt um mehrere Größenordnungen erhöht werden. Für eine ZnPc-Schicht ist eine Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit von $\sigma_D = 10^{-11} \text{ Scm}^{-1}$ ohne O_2 auf $\sigma_D = 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ in Anwesenheit von O_2 beobachtet worden [104].

In einem organischen Halbleiter mit n-leitenden Eigenschaften wird Sauerstoff als Elektronenakzeptor die Majoritätsladungsträgerkonzentration und damit die Leitfähigkeit dieses Materials erniedrigen. In [104] ist eine Abnahme der Dunkelleitfähigkeit von $\sigma_D = 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ohne O_2 auf $\sigma_D = 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ unter O_2 -Einfluß berichtet worden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist der Einfluß dieses Sauerstoffdotierungseffektes auf die photovoltaischen Eigenschaften einer MPP/ZnPc-Zelle untersucht worden. Es konnte gezeigt werden, daß sowohl die Höhe als auch die Richtung des Photostroms durch die Sauerstoffdotierung beeinflußt wird. Direkt nach der Herstellung der Probe in der UHV-Kammer ist ein positiver Photostrom beobachtet worden, der nicht mit der erwarteten Photostromrichtung eines MPP/ZnPc-Kontaktes übereinstimmte. Die spektrale Struktur des Photostroms (Abb. 4.65) kann jedoch nur durch eine Generation am Kontakt der beiden Farbstoffe erklärt werden. Unter Sauerstoffeinfluß kehrt sich das Vorzeichen des Photostroms im kompletten Spektralbereich um (Abbildungen 4.64 und 4.65). Dieser Effekt kann nicht mit einer geänderten Leitfähigkeit der organischen Teilschichten gedeutet werden, sondern nur mit einer Änderung des photovoltaisch aktiven Kontaktes der organischen Materialien.

Aus Feldeffektmessungen im UHV ist festgestellt worden, daß Kobaltphthalocyaninschichten ohne Sauerstoffeinwirkung n-leitende elektrische Eigenschaften besitzen und das CoPc erst unter Sauerstoffeinwirkung zu einem p-leitenden Material wird [103].

Zur Deutung des positiven Photostroms wird angenommen, daß das Fermi-niveau im ZnPc direkt nach der Herstellung oberhalb vom Fermi-niveau des MPPs liegt (Abb. 5.25 unten). Beim Kontakt der beiden Materialien bildet sich nun eine Art n/n^+ -Kontakt. Der Photostrom ist bei der gewählten Polung der Probe positiv. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in Abb. 5.25 davon ausgegangen worden, daß sich die Lage des Fermi-niveaus, des Leitungs- und Valenzbandes im Perylen nicht ändert. Ferner soll zur Vereinfachung der Darstellung die energetische Lage von Valenz- und Leitungsband in beiden Materialien übereinstimmen, was nach den Werten Energielagen (vgl. Abb. 2.6) nur als grobe Vereinfachung zu betrachten ist.

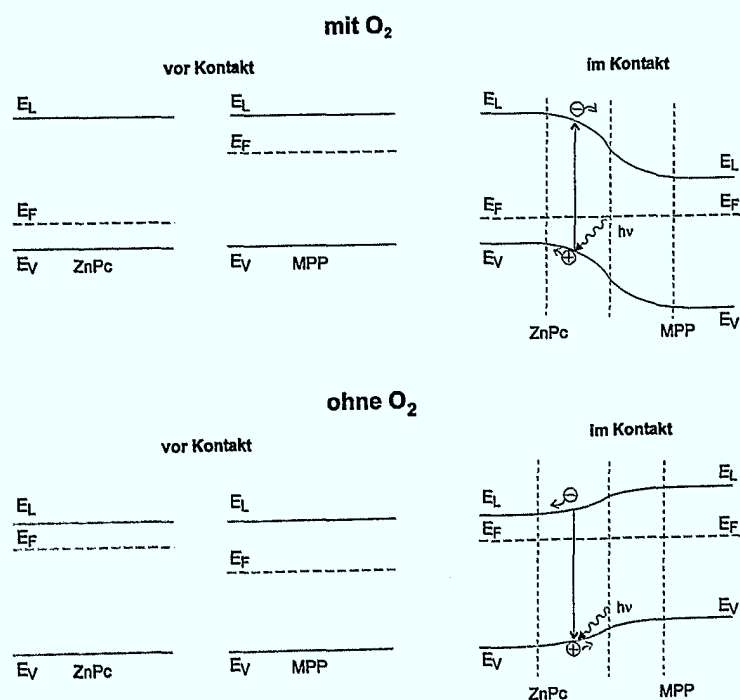


Abb. 5.25: Qualitatives Modell zur Verdeutlichung des Einflusses von Sauerstoff auf die Austrittsarbeit Φ und die damit verbundenen Änderungen der photovoltaischen Eigenschaften eines MPP/ZnPc-Kontaktes (links: vor dem Kontakt, rechts: im Kontakt).

Unter dem Einfluß von Sauerstoff nimmt die Bandverbiegung aufgrund einer Änderung der Lage des Fermi-niveaus im ZnPc, es verschiebt in Richtung Valenzband, ab. Stimmen bei einer bestimmten Ladungsträgerkonzentration die Fermi-niveaus in beiden Materialien überein, so bildet sich keine Raumladungszone, der Photostrom ist null. Bei einer weiteren Verschiebung der Fermi-niveaus des ZnPc in Richtung Leitungsband bildet sich beim Kontakt der Materialien ein p/n-Kontakt, der nun einen negativen Photostrom hervorruft (Abb. 5.25 oben). Bei dieser Interpretation ist angenommen worden, daß sich das Fermi-niveau im MPP nur wenig ändert.

Dieses einfache Modell ist in der Lage die experimentellen Ergebnisse aus den Abbildungen 4.64 und 4.65 qualitativ zu deuten.

5.3.2 Wasserdampfeinfluß

Die experimentellen Ergebnisse, die in Abschnitt 4.9.2 im Zusammenhang mit der Untersuchung des Wasserdampfeinflusses vorgestellt worden sind, lassen sich alle mit einem wasserempfindlichen Schottky-Kontakt am ITO/MPP-Kontakt erklären. Unter Einfluß von Wasserdampf verliert dieser Kontakt seine gleichrichtende Wirkung, er wird ohmsch. Dies läßt sich insbesondere an den in Abb. 4.69 vorgestellten Kennlinien erkennen. Ist der ITO/MPP-Kontakt ohmsch, so entspricht der Kennlinienverlauf dem eines MPP/Au-Kontaktes.

Der sperrende ITO/MPP-Frontkontakt ist in Abwesenheit von Wasser selbst photovoltaisch aktiv, was sich an der Umkehr des Photostroms in Bereichen großer Absorption im MPP bemerkbar macht (Abb. 4.67). Unter dem Einfluß von Wasserdampf wird aus dem sperrenden Kontakt ein ohmscher, photovoltaisch nicht aktiver Kontakt. Der Photostrom wird nun ausschließlich am p/n-Kontakt generiert.

Legt man für die Austrittsarbeiten die Daten aus Abb. 2.6 zugrunde, so wird deutlich, daß die Austrittsarbeiten von MPP und ITO fast identisch sind. Eine kleine Änderung der Austrittsarbeit des ITOs kann daher die Änderung von einem sperrenden Schottky-Kontakt zu einem ohmschen Kontakt und umgekehrt bewirken. Ist die Austrittsarbeit des ITOs ohne Wasserdampf größer als die Austrittsarbeit des MPPs, so wird ein sperrender Kontakt gebildet. Bewirkt der Wasserdampfeinfluß die Bildung einer Wasserdipolschicht an der ITO/MPP-Grenzfläche, die zu einer Verkleinerung der Austrittsarbeit des ITOs führt, so bildet sich ein ohmscher Kontakt, wenn die Austrittsarbeit des ITOs kleiner ist als die des MPPs. In [111] ist über den Einfluß einer Plasmabehandlung der ITO-Oberfläche mit unterschiedlichen Gasen auf die Qualität eines organischen Elektrolumineszenzbauteils berichtet worden. Hierbei ergab sich ein deutlicher Unterschied in den Austrittsarbeiten zwischen einer Plasmabehandlung mit Luft bzw. Argon oder Wasserstoff. Ferner ist die Austrittsarbeit des ITOs von den verwendeten Lösungsmitteln während der Substratreinigung abhängig [128]. Im Falle einer Reinigung mit H_2O_2 sind Austrittsarbeiten von 4,7 eV – 4,8 eV bestimmt worden, während bei der Verwendung von Propanol oder Aceton die Austrittsarbeit nur 4,4 eV – 4,5 eV beträgt.

Zur Interpretation des Einflusses von Sauerstoff auf die Leitfähigkeit des organischen p-leitenden ZnPcs ist erwähnt worden, daß die beobachtete Erhöhung der Leitfähigkeit unter Sauerstoffeinfluß mit der Wirkung des Sauerstoffes als Elektronenakzeptor beschrieben werden kann. Würde der Wasserdampf als Elektronendonator wirken, so würde sich in einem n-Halbleiter das Fermi-niveau in Richtung Leitungsband verschieben. Bleibt die Austrittsarbeit im ITO unter Wasserdampfeinfluß konstant, so müßte Wasserdampf die Bildung eines

sperrenden Kontaktes verstärken. Es ist jedoch genau der gegenteilige Effekt beobachtet worden. Die mögliche Verkleinerung der Austrittsarbeit des ITOs scheint daher größer zu sein, als die mögliche Verkleinerung der Austrittsarbeit des MPPs.

Nach Abb. 4. 69 ist die Entstehung eines ohmschen Kontaktes unter Einfluß von Wasserdampf und die Entstehung eines Schottky-Kontaktes an der ITO/MPP-Grenzfläche ein Effekt, der reversibel ist. Dieses Verhalten läßt sich als Basis für die Konstruktion eines Wasserdampfsensors verwenden [112].

5.3.3 Fullerene im aktiven Bereich

Durch kontrollierte Cosublimation von ZnPc und dem Fulleren C₆₀ sind ZnPc-C₆₀-Kompositschichten mit unterschiedlichen C₆₀-Konzentrationen hergestellt worden. Die experimentellen Untersuchungen konzentrierten sich auf organische Solarzellen mit der Schichtabfolge ITO/MPP/ZnPc+C₆₀/Au. Bis zu einem Volumenanteil von 50 % steigt hier der Photostrom mit steigendem Volumenanteil des C₆₀ an.

Untersuchungen an leitfähigen Polymeren, die mit C₆₀ dotiert worden sind, zeigen eine deutliche Erhöhung ihrer Photosensitivität [95, 96, 98, 113]. Dieser Effekt kann hier auf einen schnellen Elektronentransfer der photoinduzierten Ladungsträger vom Polymer zum C₆₀ zurückgeführt werden. Dieser schnelle molekulare Elektronentransfer verhindert eine Rekombination der Ladungsträger und besitzt eine Quantenausbeute nahe eins [98, 114].

Über Auswirkungen einer C₆₀-Dotierung auf die photophysikalischen Eigenschaften von Phthalocyaninschichten ist ebenfalls berichtet worden [100]. Durch Erhöhung der C₆₀-Konzentration von 0 % - 10 % in unterschiedlichen Phthalocyaninschichten konnte die Dunkelleitfähigkeit sowie die Photoleitfähigkeit um mehrere Größenordnungen vergrößert werden. Die Erhöhung der Photoleitfähigkeit ist auf die Entstehung eines Ladungstransferzustandes zurückgeführt worden. Ferner konnte mittels Röntgenbeugung eine mit steigender C₆₀-Konzentration abnehmende Kristallinität der Phthalocyaninschichten beobachtet werden.

Eine Simulation der Photostromspektren aus Abb. 4.76 setzt eine genaue Kenntnis der optischen Konstanten der Mischschichten voraus. Eine genaue Simulation der optischen Spektren ist allerdings nicht möglich gewesen, da für C₆₀-Konzentrationen größer als 10 % und Abweichung der geometrischen Form der C₆₀-Einlagerungen von der Kugelgestalt die einfachen Effektivmediumtheorien, wie z. B. die Maxwell-Garnett-Theorie [115] oder die Bruggemann-Theorie [116] nicht mehr anwendbar sind.

Auf die Bergmann-Theorie [117], die auch bei höheren Füllfaktoren und beliebigen Geometrien anwendbar ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit wegen ihrer Komplexität nicht zurückgegriffen.

Um jedoch einen Anhaltspunkt zu haben, wie sich die optische Absorption in der C₆₀/ZnPc-Mischschicht durch die Anwesenheit des C₆₀ ändert, ist trotz der hohen Füllfaktoren, f , die Bruggemann-Effektivmediumtheorie verwendet worden [116]. Die effektive komplexe dielektrische Funktion der Kompositschicht berechnet sich aus den komplexen Dielektrizitätsfunktionen des Phthalocyanins und des C₆₀ wie folgt,

$$(1-f) \frac{\epsilon_{\text{ZnPc}} - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{ZnPc}} + 2\epsilon_{\text{eff}}} + f \frac{\epsilon_{\text{C}_{60}} - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{C}_{60}} + 2\epsilon_{\text{eff}}} = 0. \quad (5.17)$$

In Abb. 5.26 ist aus der nach Gl. (5.17) bestimmten effektiven Dielektrizitätsfunktion der Absorptionskoeffizient α_{eff} berechnet worden. Aufgrund des überwiegenden Anteils von ZnPc in der Schicht und aufgrund der im Vergleich zum ZnPc kleinen Absorptionskoeffizienten des C₆₀ wird die spektrale Struktur der Absorption durch die Absorption des ZnPcs bestimmt. In dem Bereich der Q-Bande, in dem die Absorption im C₆₀ zu vernachlässigen ist, nimmt die Absorption linear mit der C₆₀-Konzentration ab. Die Soret-Bande zeigt ebenfalls eine Abnahme der Absorption des Kompositmaterials mit steigendem C₆₀-Füllfaktor. Die Abnahme ist nicht so stark, wie die der Q-Bande und nicht exakt linear, da das C₆₀ in diesem Spektralbereich selbst stärker absorbiert.

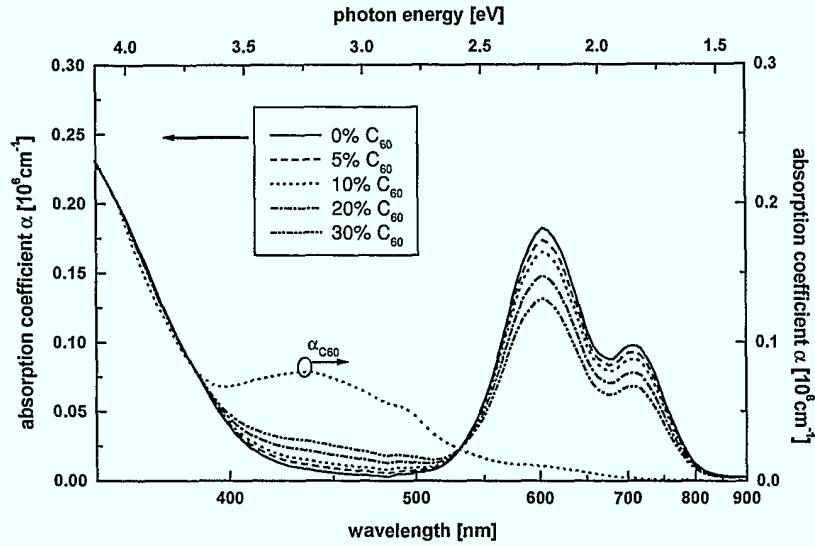


Abb. 5.26: Effektiver Absorptionskoeffizient einer ZnPc-C₆₀-Mischschicht für unterschiedliche C₆₀-Konzentrationen berechnet im Bruggemann-Effektivmediummodell. Bei einem Volumenfüllfaktor von 0% C₆₀ entspricht der Absorptionskoeffizient α dem des ZnPcs.

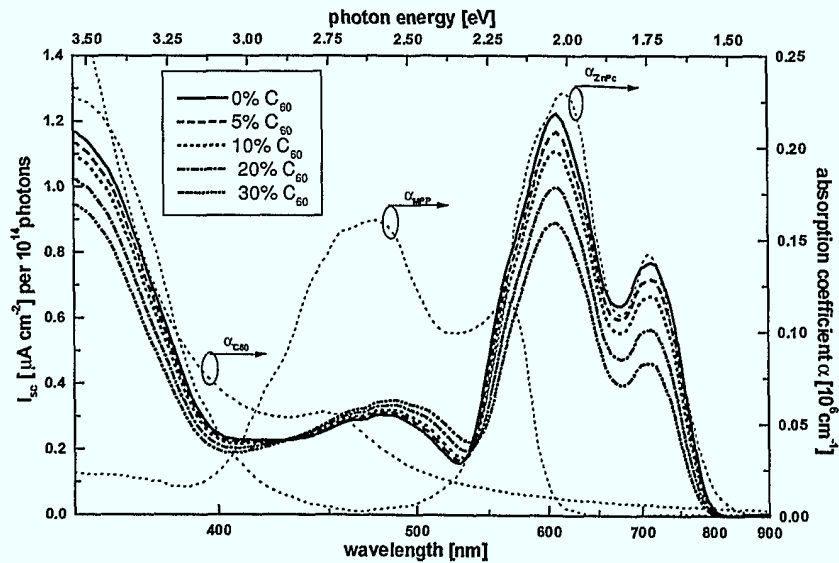


Abb. 5.27: Einfluß der C₆₀-Konzentration auf den im Kastenmodell simulierten Photostrom für das Schichtsystem ITO/MPP (30 nm)/ZnPc + C₆₀ (165 nm)/Au (40 nm) mit $L_{\text{MPP}} = 1$ nm und $L_{\text{ZnPc+C60}} = 5$ nm. Die verwendeten effektiven optischen Konstanten sind unter Verwendung des Bruggemann-Effektivmediummodells erhalten worden.

Das Maximum des Photostroms im Bereich der Q-Bande ist im wesentlichen proportional zum Absorptionskoeffizienten (vergl. Abschnitt 5.2.2). Der simulierte Photostrom in Abb. 5.27 nimmt daher im Bereich der Q-Bande ebenfalls linear mit dem Fullerenfüllfaktor ab.

Im Gegensatz hierzu steigt der experimentell gemessene Photostrom bis zu einer C_{60} -Volumenkonzentration von 50 % trotz verringerter Absorption an. Unter der Annahme, daß sich die Breite der Raumladungszone und die Feldstärke in der Raumladungszone durch das C_{60} nicht ändert, muß bei der Ermittlung der Erhöhung des Photostroms in der Q-Bande durch die Fullerene die Abnahme der Absorption entsprechend Abb. 5.26 berücksichtigt werden. Die effektive Erhöhung im Maximum der Q-Bande des Phthalocyanins, der NEI (engl.: **n**ormalized **e**ffective **i**ncrease) ergibt sich aus der normierten Erhöhung des Photostromspektrums dividiert durch die normierte Verminderung der Absorption (Abb. 5.28).

Bei einer Fullerenkonzentration von 50 % ergibt sich eine effektive Erhöhung des Photostroms um den Faktor 5. Ändert sich die Art des photovoltaischen Kontaktes nicht, so kann sich nur die interne Quantenausbeute geändert haben. Wird die Quantenausbeute bei 50 % C_{60} in der Mischschicht zu eins angenommen, kann die Quantenausbeute in der Probe ohne C_{60} maximal 20 % betragen. Im folgenden soll mit Hilfe der experimentellen Daten und der simulierten Photostromspektren ein Modell zur Deutung des Effektes der Fullereinlagerung auf den Photostrom entwickelt werden.

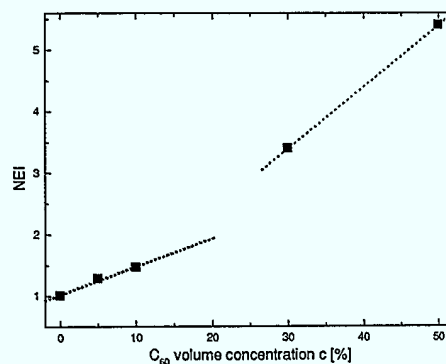


Abb. 5.28: Abhängigkeit der normierten effektiven Erhöhung des Photostroms (NEI) in Abhängigkeit von der C_{60} -Konzentration im Maximum des Photostroms im Bereich der Q-Bande des ZnPcs (vergl. Abb. 5.27).

Die Abb. 5.29 zeigt den Vergleich zwischen dem experimentellen Photostrom (Abb. 4.76) und simulierten Photostromspektren. Sowohl für die Quantenausbeute von 100 % als auch für 20 % läßt sich das experimentelle Photostromspektrum mit entsprechend unterschiedlich dicken photovoltaisch aktiven Bereichen deuten. Eine Erhöhung der Quantenausbeute von 20 % ohne C_{60} auf 100 % mit 50 % C_{60} in der Mischschicht könnte Ursache für die beobachtete Erhöhung des Photostroms mit steigender C_{60} -Konzentration in der Mischschicht sein.

Aufgrund der oben geschilderten Probleme bei der exakten Bestimmung der optischen Konstanten der Mischschicht ist es nicht gelungen, das Photostromspektrum der Proben mit C_{60} zu simulieren. Die Dicke des aktiven Bereichs im ZnPc der Probe mit einem C_{60} -Anteil von 50 % kann dennoch abgeschätzt werden. In Abschnitt 5.2.1 ist gezeigt worden, daß der Photostrom im Maximum der Absorption der Q-Bande des Phthalocyanins nur wenig durch Änderung des Brechungsindex und der ZnPc-Schichtdicke beeinflusst wird. Die Absorption kann in diesem Spektralbereich unter Vernachlässigung von Interferenzen wegen der hohen Absorption mit Hilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes, Gl. (2.47), angenähert werden.

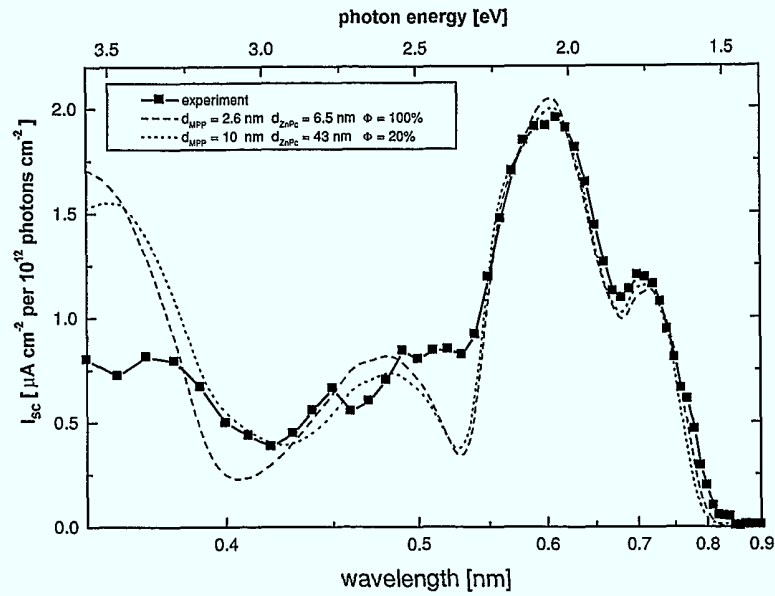


Abb. 5.29: Vergleich des Photostroms des C₆₀-freien Systems mit den im Kastenmodell simulierten Spektren für Quantenausbeuten von 20 % und 100 %. Schichtsystem: ITO/MPP (30 nm)/ZnPc + C₆₀ (165 nm)/Au (40 nm)

Bei einem C₆₀-Anteil von 50% verringert sich der maximale Absorptionskoeffizient der Mischschicht auf $\frac{1}{2} \alpha_{\text{ZnPc, max}}$, die Hälfte des Maximums des Absorptionskoeffizienten einer reinen ZnPc-Schicht. Die kleine Absorption vom C₆₀ (Abb. 5.27) wird hierbei vernachlässigt. Der Photostrom im Maximum der ZnPc-Absorption berechnet sich zu

$$I_{\text{SC, max}} = c\Phi_0 e \left(1 - e^{-\frac{1}{2} \alpha_{\text{ZnPc, max}} L_{\text{ZnPc}}} \right). \quad (5.18)$$

Die Reflexionsverluste, die beim Lichteinfall durch das ITO-Substrat an den Grenzflächen Luft/Glas, Glas/ITO, ITO/MPP und MPP/ZnPc die einfallende Photonendichte Φ_0 mindern, werden über den Reflexionskorrekturfaktor c berücksichtigt. Auflösen von Gl. (5.18) nach der Dicke des aktiven Bereichs führt zu

$$L_{\text{ZnPc}} = -\frac{2}{\alpha_{\text{ZnPc, max}}} \ln \left(1 - \frac{I_{\text{SC, max}}}{\Phi_0 e c} \right). \quad (5.19)$$

Das Maximum des Photostroms der Probe mit dem C₆₀-Anteil von 50 % beträgt $5,4 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei einer Photonendichte von 10^{14} cm^{-2} . Das Maximum des Absorptionskoeffizienten des ZnPcs beträgt ungefähr $0,23 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$. Werden die Reflexionsverluste zu ca. 15 % abgeschätzt, 7 % alleine durch die Reflexion an der Grenzschicht Luft/Glas, so ergibt sich für die Dicke des photovoltaisch aktiven Bereichs in der ZnPc-C₆₀-Mischschicht ein Wert von $L_{\text{ZnPc}} = 44 \text{ nm}$ bei einer angenommenen internen Quantenausbeute von eins. Die Dicke des auf diese Art bestimmten aktiven Bereiches stimmt mit der für eine Quantenausbeute von 20% bestimmten Dicke des C₆₀-freien Systems überein (vgl. Abb. 5.29). Die Erhöhung des Photostroms mit steigendem C₆₀-Gehalt der ZnPc-C₆₀-Mischschicht kann daher auf eine Erhöhung der Quantenausbeute zurückgeführt werden.

Ein weiterer Hinweis, daß die Quantenausbeute in den Proben mit C_{60} -Konzentration von 50 % in der Mischschicht in der Nähe von eins liegt, läßt sich aus den experimentellen Ergebnissen aus Abb. 4.78 entnehmen. Die Probe mit einer 165 nm dicken Mischschicht weist einen im Maximum gleich hohen Photostrom auf wie die Probe, in der die Mischschicht nur ca. 30 nm dick ist. Der aktive Bereich kann also nur eine Dicke besitzen, die ungefähr diesen 30 nm entspricht. Daher muß die Quantenausbeute nahe bei eins liegen, da ansonsten nicht genügend viele der in den 30 nm absorbierten Photonen zum Photostrom beitragen würden.

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß alle in Zusammenhang mit den C_{60} -Experimenten angegebenen Schichtdicken durch die Quarzwaagemethode während des Aufdampfprozesses ermittelt worden sind und daher nach Abschnitt 4.2 die Schichtdicken im Vergleich zur optischen Schichtdickenbestimmung stärker fehlerbehaftet sind.

Die Lage der Energieniveaus der Farbstoffe und des Fulleren sind bereits in Abb. 2.6 dargestellt worden. Die energetische Lage des HOMOs und des LUMOs vom Fulleren C_{60} sind [118] entnommen. Mittels UPS-Spektroskopie ist der relative Abstand zwischen dem Valenzband vom Nickelphthalocyanin und dem LUMO von C_{60} bestimmt worden. Zusammen mit den Bandlagen der Farbstoffe aus [126] konnte die Energieniveaus, die in Abb. 2.6 gezeigt sind, entwickelt werden.

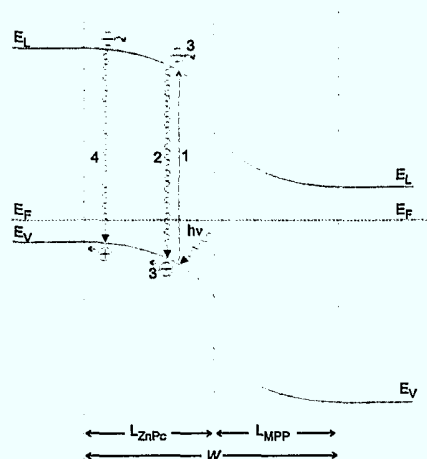


Abb. 5.30: Zur Verdeutlichung der Ursachen für kleine interne Wirkungsgrade im p/n-Kontakt eines MPP/ZnPc-Kontaktes.

- (1) Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband ins Leitungsband
- (2) Rekombination ins Valenzband
- (3) Trennung durch das anwesende permanente elektrische Feld der Raumladungszone
- (4) getrennte Elektronen in den Leitungsbändern rekombinieren mit Löchern im Valenzband

Unter Verwendung dieser Energieniveaus kann eine Erhöhung der Quantenausbeute durch Einlagerung von C_{60} wie folgt erklärt werden.

Zunächst wird ein C_{60} -freies System betrachtet (Abb. 5.30). Durch Photonabsorption im ZnPc (1) wird ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt. Von dort kann es durch Rekombination (2) wieder in das Valenzband zurückkehren oder wird durch das in der Raumladungszone anwesende elektrische Feld getrennt (3). Die nach der Trennung in den Leitungsbändern der Farbstoffe fließenden Elektronen können nun ebenfalls durch Rekombination mit Löchern im Valenzband rekombinieren (4). Diese beiden Rekombinationsprozesse können zu einer Quantenausbeute kleiner als eins führen.

Durch die Coverdampfung von C_{60} und ZnPc gelangen C_{60} -Moleküle in den aktiven Bereich des MPP/ZnPc-Kontaktes. Die Einlagerung der Fullerenmoleküle ändert nach dem hier vorgeschlagenen Modell die Kontaktausbildung nicht, sondern führt lediglich zu zusätzlichen

Energiezuständen im Bereich des Phthalocyanins, die sich nach Abb. 2.6 energetisch unterhalb des Leitungsbandes, d. h. in der Bandlücke befinden. Diese Annahmen führen zu dem in Abb. 5.31 dargestellten Energiediagramm des MPP/ZnPc+C₆₀-Kontaktes. Nach der Anregung eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband des ZnPcs (1) tritt ein schneller Elektronentransfer des angeregten Elektrons zum LUMO des C₆₀ auf (2). Der Ladungstransfer (3) findet nun durch Transport des Defektelektrons im Valenzband des Phthalocyanins und des Elektrons über die LUMO-Niveaus der Fullerene statt. Damit ein effektiver Transport der Elektronen in Richtung des Kontaktes zum Perylen stattfinden kann, müssen durchgehende, leitfähige C₆₀-Pfade existieren, d. h. das C₆₀ muß eine Perkulationsleitung erlauben. Der Effekt der Perkulation tritt in Abb. 4.76 deutlich in Erscheinung. Bis zu einer C₆₀-Konzentration von zehn Prozent erhöht sich der Photostrom im Spektralbereich der Q-Bande des ZnPcs nur wenig. Zwischen einer Volumenkonzentration von 10 % - 30 % erhöht sich der Photostrom in Abhängigkeit von der Konzentration drastisch, was sich in Abb. 5.28 deutlich in den unterschiedlichen Abhängigkeiten des Photostroms von der C₆₀-Konzentration zeigt. Dieses experimentelle Ergebnis läßt sich mit Annahme des Erreichens einer zwischen 10 % und 30 % liegenden Perkulationsschwelle für C₆₀ in ZnPc erklären. Nach [129] tritt eine theoretische Perkulation in einem 3-dim-System je nach Festkörperstruktur zwischen einer C₆₀-Konzentration von 20 % - 43 % auf. Bei einer Konzentration von über 50 % C₆₀, scheint eine Sättigung des positiven Einflusses aufzutreten. Der negative Effekt der Verringerung des Absorptionskoeffizienten der Mischschicht insbesondere im Spektralbereich der Q-Bande des ZnPcs führt nun zu einer Abnahme des Photostroms, da in der Raumladungszone nicht mehr genügend Photonen absorbiert werden können. Erreichen die Elektronen den Kontakt zum MPP, so muß ein Elektronentransfer vom LUMO des C₆₀ zum Leitungsband des Perylens auftreten (4). Die Lagen der Energieniveaus des LUMOs vom C₆₀ und des Leitungsbandes des MPPs stimmen am Kontakt überein (vgl. Abb. 2.6). Eine Beschreibung des Elektronentransfers (4) vom LUMO zum Leitungsband des Perylens bereitet daher keine Probleme.

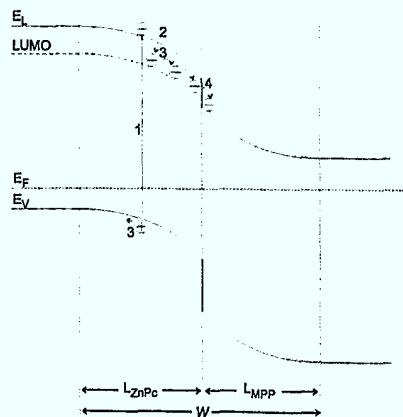


Abb. 5.31: Zur Verdeutlichung der Ursachen für die Erhöhung des internen Wirkungsgrades im p/n-Kontakt eines MPP/ZnPc-Kontaktes durch Anwesenheit von C₆₀ im ZnPc.

- (1) Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband ins Leitungsband
- (2) schneller Elektronentransfer zum LUMO des C₆₀
- (3) Trennung durch das anwesende permanente elektrische Feld der Raumladungszone und Transport des Defektelektrons im Valenzband des ZnPcs und des Elektrons über LUMO-Niveaus des C₆₀
- (4) Injektion der Elektronen aus dem LUMO des Fulleren ins Leitungsband des Perylens

Der schnelle Elektronentransfer der angeregten Elektronen vom Leitungsband zum LUMO des Fulleren wird auch die vom ZnPc stammende Lumineszenz mindern. Aufgrund der

äußerst schwachen Lumineszens des Zinkphthalocyanins konnte dieses im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht werden. Über eine Verminderung der Lumineszenzintensität durch das Einmischen von C_{60} ist jedoch für einige Polymere sowie Farbstoffe berichtet worden [130-132].

5.3.4 Metallcluster im aktiven Bereich

Der Einfluß von Oberflächenplasmonen auf die photovoltaischen Eigenschaften organischer Dünnschichtsysteme ist am Beispiel von Phthalocyanin/Metall-Schottky-Kontakten bereits eingehender untersucht worden [119-122]. Durch die Methode der frustrierten Totalreflexion sind Oberflächenplasmonen in einem der Metallkontakte angeregt worden. Die mit der Anregung einhergehende Erhöhung des Photostroms ist mit einer durch die Plasmonen bewirkten verstärkten Absorption des Phthalocyanins gedeutet worden.

In [123, 124] wird die Auswirkung einer Metallclusterschicht im Inneren einer Kupferphthalocyaninschicht auf die Höhe und die Spektralabhängigkeit des Kurzschlußphotostroms beschrieben. Durch die Einlagerung insbesondere von Kupferclustern, deren optische Absorption im Bereich der Q-Bande des CuPcs liegt, ist eine Erhöhung des Photostroms im gesamten Spektralbereich beobachtet worden. Die spektrale Struktur des Spektrums weist jedoch keine direkte Korrelation zur optischen Absorption der Metallcluster auf. Die Ursache dieser Erhöhung liegt nach Meinung der Autoren ebenfalls an einer durch die Resonanzabsorption der Metallcluster bewirkten verstärkten Absorption des Phthalocyanins. Diese Interpretation ist jedoch problematisch, da eine Erhöhung des Photostroms auch in Spektralbereichen beobachtet wird, in denen die Metallcluster nicht mehr absorbieren. Die Erhöhung des Photostroms durch die Einlagerung der Metallcluster könnte daher auch mit einer geänderten Dunkel- oder Photoleitfähigkeit der Farbstoffschicht erklärt werden.

In Abschnitt 4.10.1 sind Extinktions- und Photostromspektren des Probensystems ITO/Silbercluster/ZnPc/Ag vorgestellt worden. Die optischen Spektren dieses Probensystems, Abb. 4.72, setzen sich hierbei im wesentlichen aus der Überlagerung der Extinktionen der einzelnen Komponenten, Silberinseln und Farbstoff, zusammen [83]. In dem Spektralbereich, in dem das Phthalocyanin nicht absorbiert, tritt eine durch die Silberinseln bewirkte deutliche Erhöhung des Photostroms auf. Die Erhöhung kann zum einen auf eine verstärkte Absorption des Phthalocyanins in Gegenwart der Silbercluster in diesem Spektralbereich und zum anderen auf eine direkte, durch Plasmonenanregung bewirkte Emission von Elektronen aus dem Cluster zurückzuführen sein. Für die letztere Annahme wird im folgenden eine qualitative Interpretation unter Verwendung des Bandmodells für einen Metall/Farbstoff-Schottky-Kontakt gegeben.

Die Silberinseln befinden sich nach dem in Abb. 5. 32 vorgestellten Modell in der Raumladungszone des Schottky-Kontaktes. Die Photonen, die im Silbercluster absorbiert werden, regen in diesem Plasmonen an. Während der Lebensdauer dieser optischen Anregung kann

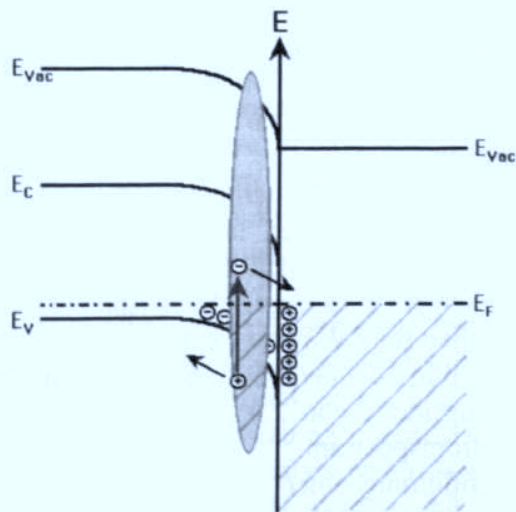


Abb.5.32: Deutung der clusterinduzierten Erhöhung des Photostroms im Bandmodell.

Energie dieser Plasmonenanregung auf ein Elektron übertragen werden. Das so im Cluster erzeugte Ladungsträgerpaar wird durch das permanente elektrische Feld in der Raumladungszone des Schottky-Kontaktes getrennt. Im Bereich des lokalen Absorptionsmaximums tritt im Photostromspektrum, Abb. 4.74, eine Erhöhung des Photostroms auf, die mit der Absorption der Silberinseln korreliert ist.

Da sich die Metallteilchen in Form und Größe variieren lassen, könnte die Absorption des Systems optimal an die verwendete Lichtquelle angepaßt werden. Basierend auf dieser plasmonenunterstützten Elektronenemission aus dem Metallteilchen können neue Solarzellenkonzepte erarbeitet werden [125].

5.4 Perspektiven organischer Solarzellen

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhalten worden sind, werden in diesem Abschnitt einige theoretische bzw. semitheoretische Betrachtung zur Abschätzung eines in dem MPP/ZnPc-Materialsystem maximal erreichbaren Wirkungsgrades gemacht.

Die sehr kleinen Breiten der aktiven Bereiche sind die Ursachen für das kleine Verhältnis der Dicken der aktiven Bereiche zur Gesamtschichtdicke der Farbstoffschichten. Ein großer Teil der Schicht wirkt lediglich als Lichtabsorber und führt zu einem unerwünschten Anstieg des Serienwiderstandes. Beides zusammen ist die Ursache für große Effizienzverluste.

Zur Reduzierung des negativen Einflusses des photovoltaisch nicht aktiven Materials müßte die Schichtdicke solange reduziert werden, bis das gesamte Farbstoffmaterial aktiv ist. Die Abb. 5.33 zeigt ein simuliertes Photostromspektrum für das Farbstoffsystem, ITO/MPP (1 nm)/ZnPc (5 nm)/Au (40 nm). Das AM 1,5 Sonnenspektrum dient als theoretische Lichtquelle.

Es ist natürlich offensichtlich, daß sich eine derartige organische Solarzellen nur denken, jedoch nicht herstellen läßt. Zur Vermeidung von Kurzschlüssen muß das sehr dünne, vollkommen aktive MPP/ZnPc-System noch mit einer weiteren Schicht geschützt werden. Diese Schicht sollte optisch transparent und möglichst viel leitfähiger als die organischen Materialien sein. Wird zwischen der Phthalocyaninschicht und dem Goldrückkontakt nun eine solche rein dielektrische Schicht mit einer Schichtdicke von 60 nm und einem Brechungsindex von 2,0 eingeführt, so ergibt sich das ebenfalls in Abb. 5.33 dargestellte Photostromspektrum.

Die Einführung einer dielektrischen Schicht mit diesen Parametern erlaubt ein optimales Durchstimmen der Interferenzen, d. h. Maximierung der Amplitude der elektromagnetischen Welle im Bereiche der Kontakte der organischen Materialien. Der integrale Photostrom steigt hierbei um einen Faktor 3 an.

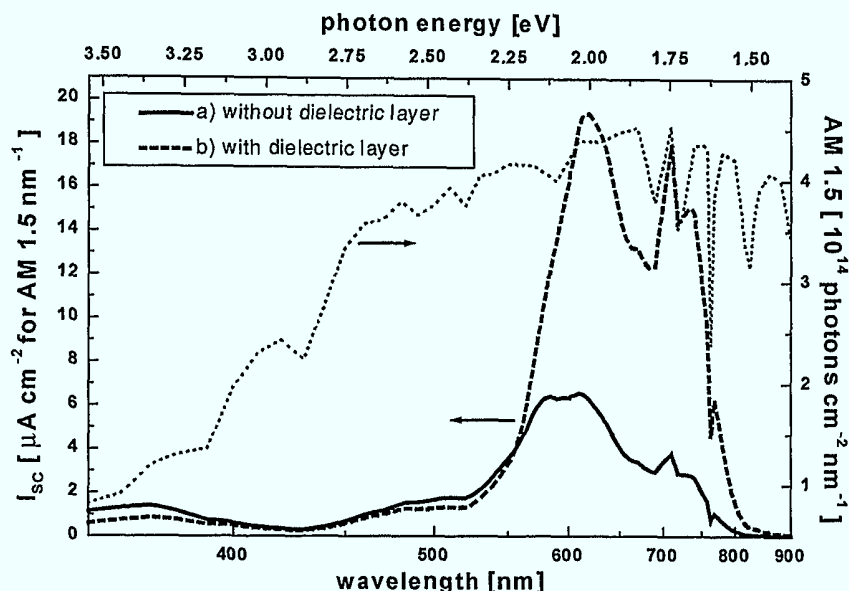


Abb. 5.33: Einfluß einer dielektrischen, leitenden aber kein Licht absorbierenden Zwischenschicht (DZ) mit $n = 2,0$ auf den im Kastenmodell simulierten Photostrom unter AM 1,5 Beleuchtung.
 a) ITO/MPP (20 nm)/ZnPc (220 nm)/Au (40 nm)
 b) ITO/MPP (20 nm)/ZnPc (220 nm)/DZ (60 nm)/Au (40 nm)

Nimmt man eine offene Klemmenspannung von ca. 0,5 V und einen Füllfaktor von 50 % an, so erhält man unter AM 1,5-Beleuchtung einen theoretischen energetischen Wirkungsgrad von 1,9 %. Es sei nochmals betont, daß die Dicken der aktiven Bereiche unverändert bleiben und lediglich die Lichtausbreitung in dem Dünnschichtsystem optimiert wird. Die Kurzschlußstromdichte ist die Größe, die den energetischen Wirkungsgrad limitiert. Eine deutliche Steigerung des Wirkungsgrades kann nur durch eine deutliche Verbreiterung der Dicke der aktiven Bereiche erreicht werden. Aufgrund der, unter der Annahme einer Quantenausbeute von eins, bestimmten geringen Dicke der aktiven Bereiche, führt eine Verdopplung der Dicken ebenfalls nahezu zu einer Verdopplung von I_{SC} . Minimierung von Widerstandseffekten könnte weiterhin den Füllfaktor leicht verbessern. Die offene Klemmenspannung des MPP/ZnPc-Materialsystems wird sich jedoch kaum steigern lassen, da sie auf jeden Fall kleiner als V_{bi} sein wird. Mit Hilfe der Lumineszenzmessungen sowie der Messung der Elektroabsorption organischer Solarzellen konnte gezeigt werden, daß V_{bi} ca. 0,5 V beträgt. Da die offene Klemmenspannung maximal den Wert V_{bi} erreichen kann, wird die offene Klemmenspannung nicht größer als 0,5 V werden können.

Eine Verdopplung der Dicke der aktiven Bereiche zusammen mit einer leichten Verbesserung des Füllfaktors sowie optimaler Ausnutzung der Interferenzeffekte geben diesem Materialsystem das Potential zur Erreichung eines energetischen Wirkungsgrades von bis zu 3 % - 4 %.

Mit Hilfe der C_{60} -Coverdampfung ist ein Indiz dafür gefunden worden, daß im C_{60} freien System die Quantenausbeute nur bei ca. 20 % liegt und sich durch Mischen der ZnPc-Schicht mit C_{60} auf bis zu 100 % steigern läßt. Die höchste externe Quantenausbeute (IPCE) wurde für das Schichtsystem ITO/MPP (20 nm)/ZnPc+ C_{60} [1:1] (30 nm)/ZnPc (50 nm) erhalten. Multiplikation der Quantenausbeute IPCE aus Abb. 4. 79 mit der dem AM 1,5 Sonnenspektrum ergibt das in Abb. 5. 34 vorgestellte simulierte Spektrum.

Integration des Spektrums von 360 nm bis 900 nm liefert eine Kurzschlußstromdichte von $6,3 \text{ mA/cm}^2$ bei 1000 W/m^2 . Dies entspricht einer Kurzschlußstromdichte von $5,4 \text{ mA/cm}^2$ bei 860 W/m^2 , verglichen mit einer experimentellen bestimmten Stromdichte von $5,3 \text{ mA/cm}^2$. Unter den gewählten theoretischen solaren Beleuchtungsbedingungen (AM 1,5 1000 W/m^2) ließe sich ein maximaler Photostrom von 39 mA/cm^2 bei einer Lichtintensität von 1000 W/m^2 bzw. $33,5 \text{ mA/cm}^2$ bei 860 W/m^2 generieren. Die experimentell beobachtete Stromdichte entspricht daher einem Stromwirkungsgrad von $5,3 / 33,5 = 15,8\%$.

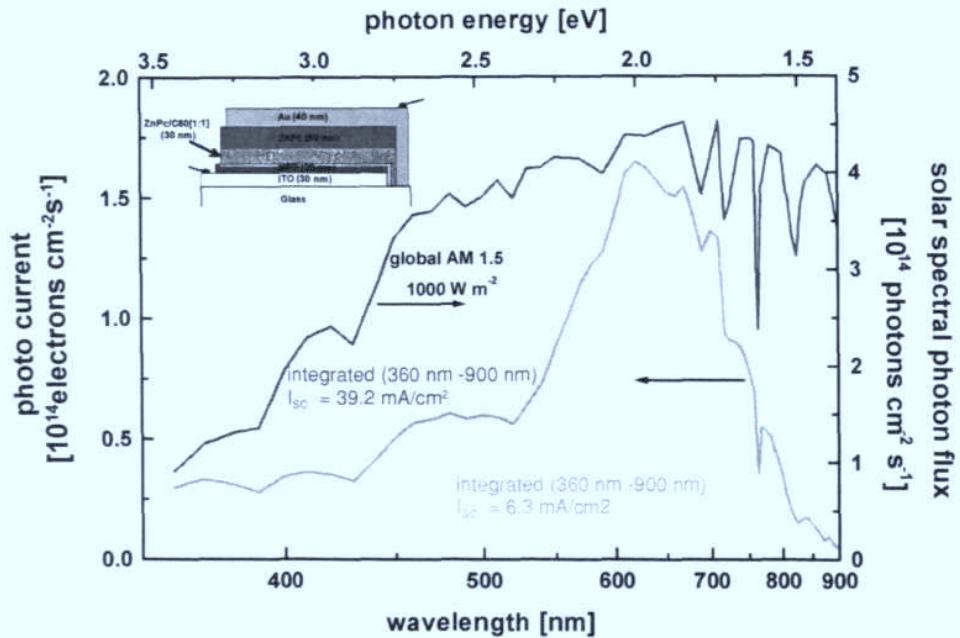


Abb. 5.34: IPCE aus Abb. 4.79 multipliziert mit dem AM 1,5 1000 W/m^2 Sonnenspektrum. Probensystem: ITO/MPP (20 nm)/ZnPc+C₆₀[1:1] (30 nm)/ZnPc (50 nm)/Au (40 nm) zur Berechnung des unter solaren Beleuchtungsbedingungen maximal generierbaren Photostroms.

Unter Annahme einer maximalen offenen Klemmenspannung von 0,5 V, einem maximalen Füllfaktor von 50 % und einer Vernachlässigung aller negativen Widerstandseffekte kann ein semitheoretischer Wirkungsgrad von 1,2 % berechnet werden, verglichen mit einem experimentell bestimmten Wert von 1,05 %. Es hat daher den Anschein, als sei der maximale Wirkungsgrad dieses System bereits fast erreicht worden. Eine weitere Steigerung des energetischen Wirkungsgrades kann in diesem Materialsystem nur durch eine weitere Steigerung der Kurzschlußstromdichte bewirkt werden. Sollte auch in diesem System die Einführung einer dielektrischen Zwischenschicht zu einer Verdreifachung von I_{SC} führen, so ließe sich unter Beibehaltung der bestimmten Dicken der aktiven Bereiche und Vernachlässigung aller Widerstandseffekte ein energetischer Wirkungsgrad von $\eta \approx 3\%$ erreichen. Eine Verbesserung der Materialqualität könnte ferner zu einer Verbreiterung der Dicken der aktiven Bereiche führen. Es kann daher geschlossen werden, daß dieses Materialsystem durchaus das Potential zur Erreichung eines Wirkungsgrades von über 3 % in sich birgt. Eine angenommene Verdopplung der Dicken der aktiven Bereiche sowie Verbesserung des Füllfaktors durch Minimierung der negativen Widerstandseinflüsse könnten dieses Potential noch deutlich erhöhen. Es ist daher keineswegs unrealistisch für diese

Materialkombination einen experimentellen erreichbaren Wirkungsgrad η von bis zu 5 % zu prognostizieren.

Ein Grund für die Verwendung von Perylenen und Phthalocyaninen ist der sehr hohe Absorptionskoeffizient dieser Materialien. Die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Materialkombination MPP/ZnPc deckt ferner das AM 1,5-Sonnenspektrum ohne zu großen spektralen Überlapp der Absorptionen der beiden Farbstoffe recht gut ab. Dieses und die Tatsache, daß in der studierten Literatur keine Hinweise auf wirklich effizientere organische Materialien gefunden worden sind, rechtfertigen auch im Nachhinein die hauptsächlich Beschränkung der experimentellen Untersuchungen auf das Materialsystem MPP und ZnPc.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist das photovoltaische Verhalten organischer p/n-Heterosolarzellen am Beispiel der organischen Farbstoffe Zinkphthalocyanin (ZnPc) und eines methyl-substituierten Perylenpigments (MPP) untersucht worden. Die Proben sind zum überwiegenden Teil in einer HV-Aufdampfanlage durch Sublimation auf ein ITO-beschichtetes Glassubstrat hergestellt worden. Lediglich die Proben, an denen der Einfluß von Sauerstoff und Wasserdampf untersucht worden ist, sind in der selbstentwickelten UHV-Aufdampfanlage präpariert worden. Die Gesamtfarbstoffschichtdicke der hergestellten Schichten lag in einem Bereich zwischen 100 nm und 250 nm.

Die Oberflächenmorphologie der Farbstoffschichten wurde mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. Die Bildung von Kristalliten mit einer lateralen Ausdehnung von ungefähr 170 nm auf einer Einzelfarbstoffschicht und kleiner als 100 nm bei einer Doppelfarbstoffschicht ist beobachtet worden.

Aus dem Vergleich von diffuser und direkter Transmission ist die Vernachlässigbarkeit von Lichtstreuung an Oberflächenstrukturen experimentell belegt worden.

Eine exakte Simulation der Photostromspektren machte es zunächst erforderlich, die Lichtausbreitung in einem organischen Dünnschichtsystem genau zu berechnen. Hierzu sind zunächst durch Vergleich der experimentellen optischen Transmission- und Reflexionsspektren mit den im Rahmen eines erweiterten Oszillatormodells simulierten Spektren die optischen Konstanten sowie die Schichtdicken der einzelnen Farbstoffschichten in allen untersuchten Mehrschichtsystemen bestimmt worden.

Die hergestellten Dünnschichtsysteme zeigten ein deutliches Diodenverhalten mit einem Gleichrichtungsverhältnis von bis zu 240 bei 0,5 V. Die Kennlinien sind im Rahmen eines Ersatzschaltbildes quantitativ gedeutet worden.

Aus der Form der Kennlinien sowie aus der Richtung des Photostroms unter Beleuchtung konnte unter Annahme eines p-leitenden Charakters des Phthalocyanins und n-leitenden Charakters des Perylenderivates das Vorhandensein eines gleichrichtenden Kontaktes am Kontakt der beiden organischen Materialien geschlossen werden. Die spektrale Struktur des Photostroms, die mittels Photostromspektroskopie näher untersucht worden ist, bestätigt die Existenz eines gleichrichtenden, photovoltaisch aktiven Kontaktes zwischen den organischen Materialien.

Unter Verwendung der bestimmten optischen Konstanten konnten aus dem Vergleich von experimentellen und simulierten Photostromspektren die Dicken der photovoltaisch aktiven Bereiche im hier sogenannten „Kastenmodell“ beziehungsweise die Diffusionslängen im Diffusionsmodell unter Annahme verschiedener interner Quantenausbeuten bestimmt werden. Unter der Annahme interner Quantenausbeuten von eins sind Dicken der photovoltaisch aktiven Bereiche beziehungsweise Diffusionslängen von 1 nm - 2 nm im MPP und 5 nm - 6 nm im ZnPc erhalten worden. Eine zufriedenstellende Übereinstimmung der experimentellen und der simulierten Spektren ergibt sich auch noch für Quantenausbeuten von 20 %, bei denen die Dicken der aktiven Bereiche beziehungsweise die Diffusionslängen dann auf mehrere zehn Nanometer ansteigen.

Ein zentraler Punkt der Untersuchungen ist die Verifizierung einer möglicherweise existierenden Raumladungszone am Kontakt der organischen Materialien gewesen. Aus der Antisymmetrie von Lumineszenzlöschung und Elektroabsorption bezüglich einer äußeren Gleichspannung, die in einem Diffusionsmodell nicht auftreten dürfte, sind eindeutige Hinweise auf die Existenz einer Raumladungszone erhalten worden.

Die Technik der spannungsabhängigen Elektroabsorptionsmessung ist für die hier vorgelegte Arbeit auf die Anwendung auf organische Mehrschichtsysteme erweitert worden.

Die aus der Interpretation der experimentellen Daten gewonnenen Erkenntnisse sind zur Entwicklung eines einheitlichen Modells zur Beschreibung der physikalischen Vorgänge im Kontakt der organischen Materialien verwendet worden. Das Modell ist qualitativ und quantitativ in der Lage, die experimentell beobachteten Phänomene zu deuten und neue Effekte vorherzusagen.

Direkt nach der Herstellung oder in Inertgasatmosphären ist parallel zur gleichrichtenden Wirkung des organischen p/n-Kontaktes der Einfluß einer gleichrichtenden Kontaktdiode am MPP/ITO-Kontakt zu beobachten. Unter dem Einfluß von Wasserdampf ändert sich dieser Kontakt und zeigt ohmsches Verhalten. Dieser Effekt ist unter Annahme einer geänderten effektiven Austrittsarbeit des ITOs in Gegenwart von Wasserdampf gedeutet worden. Die gleichrichtenden Eigenschaften des p/n-Kontaktes werden durch Wasserdampf ebenfalls verbessert.

Schichten, die in der UHV-Kammer hergestellt worden sind, zeigen direkt nach der Herstellung einen Photostrom, der dem unter Atmosphärenbedingungen gemessenen entgegengesetzt ist. Erst unter dem Einfluß von Sauerstoff ändert sich das Vorzeichen des Photostroms durch einen Sauerstoffdotierungseffekt, der eine Änderung der Austrittsarbeit des Phthalocyanins relativ zur Austrittsarbeit des Perylens bewirkt und daher die Kontaktausbildung nachhaltig beeinflusst.

Durch die geringen Dicken der photovoltaisch aktiven Bereiche beziehungsweise durch kleine interne Quantenausbeuten sind die in den untersuchten MPP/ZnPc-Systemen generierten und extern gemessenen Photostromdichten limitiert, was sich auf den erreichbaren Wirkungsgrad negativ auswirkt. Es sind daher Strategien entwickelt und realisiert worden, die eine Steigerung der generierten Photostromdichten zur Folge hatten. Durch die Einbringung von C₆₀-Molekülen in den Kontaktbereich von MPP und ZnPc läßt sich die generierbare Photostromdichte nahezu verdreifachen. Der Anstieg der Photostromdichte ließ sich mit Hilfe ausführlicher Modellrechnungen auf eine Verfünffachung der internen Quantenausbeute zurückzuführen. Der solare Wirkungsgrad ist durch diese Erhöhung auf über 1 % verdoppelt worden.

Durch gezielte Einlagerung von Silberclustern in den aktiven Bereich eines ZnPc-Schottky-Kontaktes konnte die Absorption des Gesamtsystems um die selektive Absorption der Cluster erweitert werden, die sich auch in den gemessenen Photostromspektren zeigte. Dieser Effekt konnte unter der Annahme einer gerichteten Elektronenemission aus den Clustern im elektrischen Feld des Schottky-Kontaktes gedeutet werden.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Modelle zur Beschreibung des optoelektrischen Verhaltens von organischen Solarzellen, basierend auf MPP und ZnPc, sind ferner auf ihre Anwendbarkeit auf alternative organische Materialien geprüft worden. Die Photostromspektren und Strom/Spannungskennlinien von Doppelzellen aus dem Octathiophen (8T) und einem weiteren Perylenderivat (PV) konnten ebenfalls durch die entwickelten Modelle quantitativ beschrieben werden, was die Verallgemeinerungsfähigkeit der an MPP/ZnPc-Systemen entwickelten Modelle unterstreicht.

Durch die Einlagerung von C₆₀ konnte zwar der generierte Photostrom erhöht werden, die Photospannung blieb jedoch nahezu unverändert niedrig. Zur weiteren Steigerung des solaren Wirkungsgrades wird es daher zukünftig notwendig sein, die Photospannung durch gezielte Dotierungen oder durch neue Materialkombinationen zu erhöhen. Eine Steigerung der Photospannung zusammen mit einer Optimierung der Interferenzeffekte im Dünnschichtsystem sowie der Steigerung der generierten Photostromdichte durch die Fullereineinlagerung geben diesen organischen Farbstoffsolarzellen durchaus das Potential zum Erreichen eines solaren Wirkungsgrades von etwa 5 %.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Peccei, "One Hundred Pages for the Future" Pergamon Press New York 1981, S. 15
- [2] H.-G. Wagemann, H. Eschrich, "Grundlagen der photovoltaischen Energiewandlung", Teubner Stuttgart 1994
- [3] Kock-Yee Law, Chem. Rev., **93** (1993) 449
- [4] D. Meissner, Photon Int. Ed., in press
- [5] D. Wöhrle, D. Meissner, Adv. Mat., **3** (1991) 129
- [6] D. Bonnet, J. Volkheimer, "Organische Solarzellen", BMFT 1990, FörderNr. 0328966A, 1990
- [7] S. Günster, Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Oldenburg 1993
- [8] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., **48** (1986) 183
- [9] C. Hamann, Dissertation, TH Karl-Marx-Stadt 1969
- [10] M. Goutermann, G. H. Wagniere, L. C. Snyder, J. Mol. Spectr., **11** (1963) 108
- [11] O. H. Le Blanc, J. Chem. Phys., **35** (1961) 1275
- [12] I. Katz, S. Rice, S. Choi, J. Jortner, J. Chem. Phys., **39** (1963) 1683
- [13] R. Silbey, J. Jortner, S. Rice, M. T. Vala, J. Chem. Phys., **42** (1965) 733
- [14] L. Friedmann, Phys. Rev., **133 A** (1964) 1668
- [15] A. F. Joffe, Can. J. Phys., **34** (1956) 1342
- [16] H. Fröhlich, G. Sewell, Proc. Phys. Soc. London, **74** (1959) 643
- [17] S. H. Glarum, J. Phys. Chem. Solids, **24** (1963) 1577
- [18] D. D. Eley, G. D. Parfitt, Trans. Faraday Soc., **51** (1955) 1529
- [19] H. A. Pohl, D. A. Opp, J. Phys. Chem., **66** (1962) 2121
- [20] Die Herstellung und der Vertrieb des MPP's ist von der Fa. Hoechst eingestellt worden. Der Farbstoff kann bei der Fa. BASF, Ludwigshafen unter der Bezeichnung Paliogenrot bezogen werden.
- [21] J. Simon, J.-J. André, "Molecular Semiconductors", Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1985
- [22] J. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jap., **36** (1963) 1237
- [23] S. R. Forrest, M. L. Kaplan, P. H. Schmidt, J. Appl. Phys., **55** (1984) 1492
- [24] T. Ogawa, S. Irie, S. Isoda, T. Kobayashi, M.-H. Whangbo, Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) 3864
- [25] L. Edwards, M. Goutmann, J. Mol. Spectr., **33** (1970) 292
- [26] S. Siebentritt, Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Hannover, 1992
- [27] E. H. Roderick, R. H. Williams, "Metal-Semiconductor Contacts", Clarendon Press Oxford 1988
- [28] R. H. Bube, "Photoelectronic Properties of Semiconductors, Cambridge University Press 1992
- [29] H. Ibach, H. Lüth, "Festkörperphysik", Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1990
- [30] S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, Inc. New York 1981
- [31] IEC-Norm 904-3: "Measurement principles for terrestrial photovoltaic solar devices with reference spectral irradiance data", IEC Genf 1987
- [32] K. Heidler in D. Meissner (ed.) "Solarzellen", Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden 1993
- [33] R. Hulstrom, R. Bird, C. Riordan, Solar Cells, **15** (1985) 365
- [34] G. B. Airy, Trans. Cam. Phil. Soc., **4** (1833) 409
- [35] F. Goos, Z. f. Phys., **105** (1937) 606
- [36] H. Wolter, Z. f. Phys., **105** (1937) 269
- [37] P. H. Berning, J. Opt. Soc. Am., **46** (1955) 779

- [38] J. A. Berning, P. H. Berning, *J. Opt. Soc. Am.*, **50** (1960) 813
- [39] O. S. Heavens, S. D. Smith, *J. Opt. Soc. Am.*, **47** (1956) 469
- [40] F. Abelès, *J. Opt. Soc. Am.*, **47** (1956) 473
- [41] O. S. Heavens, "Optical properties of thin solid films", Dover Publications New York 1991
- [42] H. A. Macleod, "Thin-Film Optical Filters", Adam Hilger Ltd. London
- [43] P. H. Berning, *Physics of Thin Films* **1**, (1963) 69
- [44] W. Weinstein, *Vacuum* **4**, (1954) 3
- [45] B. Den Boer, R. M. van Strijp, *Solar Cells*, **8** (1983) 169
- [46] F. Demichelis, A. Tagliaferro, E. Tresso, *Solar Cells*, **11** (1983) 375
- [47] F. Demichelis, *Solar Cells*, **14** (1985) 149
- [48] F. Zhu, J. Singh, *J. Non-Cryst. Sol.*, **152** (1993) 75
- [49] F. Zhu, J. Singh, *Sol. Eng. Mat. and Solar Cells*, **31** (1993) 119
- [50] H. Kagermann, W. Köhler, "Aufgabensammlung Theoretische Physik, Teil 2: Elektrodynamik", Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1987
- [51] E. Hecht, "Optik", Addison-Wesley (Deutschland) GmbH 1989
- [52] J. Lekner, "Theory of Reflection", *Developments in Electromagnetic Theory and Applications*, Martinus Nijhoff Publishers, 1987
- [53] B. Harbecke, *Appl. Phys.*, **B 39** (1986) 165
- [54] A. Helmbold, Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Hannover 1993
- [55] C. Engel, private Mitteilung 1996
- [56] A. Bertram, private Mitteilung 1997
- [57] C. F. Bohren, D. R. Huffman, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", John Wiley & Sons, Inc. New York 1983
- [58] Scoutfit Manual, Fa. Softscience Aachen 1996
- [59] R. Brendel, *Appl. Phys.* **A50** (1990) 587
- [60] M. G. Harrison, J. Grüner, G. C. W. Spencer, *Phys. Rev.*, **B 55** (1997) 7831
- [61] C. W. Tang, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **62** (1978) 2139
- [62] S. Günster, S. Siebentritt, D. Meissner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **229** (1993) 111
- [63] A. K. Gosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.*, **49** (1979) 5982
- [64] M. Liess, S. Jeglinski, Z. V. Vardeny, M. Ozaki, K. Yoshino, Y. Ding, T. Barton *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1997) 15712
- [65] F. Rohlfing, D. Bradley, *Chem. Phys.*, **227** (1998) 133
- [66] G. Weiser, *Phys. Rev.*, **B 45** (1992) 14076.
- [67] I. H. Campbell, T. W. Hagler, D. L. Smith., *Phys Rev. Lett.*, **76** (1995) 1900
- [68] I. H. Campbell, M. D. Joswick, I. D. Parker, *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 3171
- [69] S. Grossmann, T. Weyrauch, S. Saal, W. Haase, *Optical Materials*, **9** (1998) 236
- [70] I. H. Campbell, P. S. Davis, J. P. Ferraris, T. W. Hagler, C. M. Heller, A. Saxena, D. L. Smith, *Synthetic Metals*, **80** (1996) 105
- [71] G. A. Chamberlain, *Solar Cells* **8** (1983) 47
- [72] T. Tsutsui, T. Nakashima, Y. Fujita, S. Saito, *Synthetic Metals*, **71** (1995) 2281
- [73] M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, **58** (1991) 1062
- [74] M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, *J. Appl. Phys.*, **72** (1992) 3781
- [75] T. Tsuzuki, N. Hirota, N. Noma, Y. Shiota, *Thin Solid Films*, **273** (1996) 177
- [76] N. Noma, T. Tsuzuki, Y. Shiota, *Adv. Mat.* **7** (1995) 647
- [77] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature*, **376** (1995) 498
- [78] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **270** (1995) 1789
- [79] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **258** (1992) 1474
- [80] M. Granström, K. Petrisch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Nature*, **395** (1998) 257

- [81] H. Laurs, Dissertation, Fachbereich I, RWTH Aachen, 1984
- [82] T. Haueisen, Diplomarbeit, Fachbereich Physik, Universität Siegen, 1998
- [83] M. Westphalen, Diplomarbeit, Fachbereich I, RWTH Aachen, 1998
- [84] C. Giebeler, PhD-Thesis, Department of Physics and Astronomy, University of Sheffield, 1998
- [85] A. Bertram, private Mitteilung, 1996
- [86] P. E. Fielding, N. C. Stevenson, *Austr. J. Chem.*, **18** (1965) 1691
- [87] E. P. Hardicke, S. Graser, *Acta. Cryst.*, **C42** (1986) 189
- [88] B. Stenkamp, Diplomarbeit, Fachbereich I, RWTH Aachen 1991
- [89] M. Laube, F. Rauch, C. Ottermann, D. Anderson, K. Bange, *Nuclear Inst. And Methods in Phys. Res.*, **B 113** (1996) 288
- [90] L. Onsager, *Phys. Rev.* **54** (1938) 554
- [91] E. Lifshitz, A. Kaplan, E. Ehrenfreud, D. Meissner, *J. Phys. Chem.*, **B102** (1998) 967
- [92] U. Kreibig, M. Vollmer, „Optical Properties of Metal Clusters“, Springer Verlag Berlin Heidelberg, (1995)
- [93] W. Theiß, Habilitationsschrift, RWTH Aachen 1996
- [94] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev.*, **B6** (1972) 4370
- [95] T. Akashi, S. Morita, A. A. Zakhidov, K. Yoshino, *Synthetic Metals*, **70** (1995) 1363
- [96] C. H. Lee, G. Yu, K. Pakbaz, N. S. Sariciftci, F. Wudl, A. J. Heeger
Synthetic Metals, **70** (1995) 1353
- [97] D. Moses, C. H. Lee, B. Kraabel, G. Yu, V. I. Srdanov, *Synthetic Metals*, **70** (1995) 1422
- [98] N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, *Synthetic Metals*, **70** (1995) 1349
- [99] W. Chen, Z. Xu, W. Li, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **88** (1995) 179
- [100] K. Narushima, M. Takeuchi, M. Masui, H. Mase, *IS&T's NIP 12: International Conference on Digital Printing Technologies*, 436-439
- [101] H. Meier, *Organic Semiconductors-Dark- and Photoconductivity of Organic Solids*, Monographs in Modern Chemistry, Verlag Chemie Weinheim 1974
- [102] A. Rose, *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*, Interscience Publ. 1963
- [103] H. Laurs, G. Heiland, *Thin Solid Films*, **149** (1987) 129
- [104] D. Schlettwein, N. R. Armstrong, P. A. Lee, K. W. Nebesny, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **253** (1994) 161
- [105] T. A. Jones, B. Bott, *Sensors and Actuators*, **9** (1986) 27
- [106] T. G. Abdel-Malik, R. M. Abdel-Latif, *Thin Solid Films*, **286** (1996) 277
- [107] A. Twarowski, *J. Chem. Phys.*, **77** (1982) 5840
- [108] A. K. Hassan, R. D. Gould, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1** (1989) 6679
- [109] A. Ahmad, R. A. Collins, *Thin Solid Films*, **217** (1992) 75
- [110] T. G. Abdel-Malik, R. M. Abdel-Latif, *Physica, B* **205** (1995) 59
- [111] K. Furukawa, Y. Terasaka, H. Ueda, M. Matsumura, *Synthetic Metals*, **91** (1997) 99
- [112] D. Meissner, T. Haueisen, J. Rostalski, "Bauelement, Sensor, Solarzelle und Verfahren zum Betreiben eines Bauelementes", Deutsche Patenmeldung 19. 10. 1998, Nr. 19848131.4
- [113] N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, *Int. J. Mod. Phys.*, **8** (1994) 237
- [114] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **258** (1992) 1474
- [115] J. C. Maxwell Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **203** (1904) 385
- [116] D. A. G. Bruggemann, *Ann. Phys.*, **24** (1935) 636
- [117] W. Theiß, in *Festkörperprobleme/Advances in Solid State Physics* **33**, ed. by R. Helbig, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden
- [118] B. Kessler, *Appl. Phys. A* **67** (1998) 125
- [119] S. Hayashi, K. Kozaru, K. Yamamoto, *Solid State Communications*, **79** (1991) 763
- [120] T. Kume, S. Hayashi, K. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) 3486

- [121] T. Kume, S. Hayashi, H. Ohkuma, K. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys., **34** (1995) 6448
- [122] T. Wakamatsu, K. Saito, Y. Sakakibara, H. Yokoyama, Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 155
- [123] A. Stendal, Dissertation, Fachbereich Physik, Chemnitz (1996)
- [124] O. Stenzel, A. Stendal, K. Voigtsberger, C. von Borczykowski, Solar Energy Mater., Solar Cells **37** (1995) 337
- [125] Dieter Meissner, Jörn Rostalski, Michael Westphalen, Uwe Kreibitz
"Solarzelle mit Clustern im aktiven Bereich"
Deutsche Patentanmeldung, hinterlegt 1. 9.
- [126] T. Oekermann, D. Schlettwein, D. Wöhrle, J. Appl. Electrochem., **27** (1997) 1172
- [127] R. C. Weast (Hrsg.) „CRC Handbook of Chemistry and Physics 67th“, Boca Raton 1986
- [128] T. Kugler, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, Vortrag "Electronic and chemical structure of conjugated Polymer Surfaces and Interfaces: Applications in polymer-based light emitting devices", 4th European Conference on Molecular Electronics, St. John's College, Cambridge, UK (1997)
- [129] N. E. Cusack, "The Physics of Structurally Disordered Matter: An Introduction", Adam Hilger, Bristol, Philadelphia 1987
- [130] C. J. Brabec, V. Dyakonov, N. S. Sariciftci, W. Graupner, G. Leising, J. C. Hummelen, J. Chem. Phys., **109** (1998) 1185
- [131] R. A. J. Janssen, M. P. T. Christiaans, K. Pakbaz, D. Moses, J. C. Hummelen, N. S. Sariciftci
- [132] M. I. Sluch, I. D. W. Samuel, M. C. Petty, Chem. Phys. Lett., **280** (1997) 315

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. H. Lüth für die Erstbegutachtung der vorliegenden Arbeit, für sein Interesse am Fortgang der Arbeit und seine Diskussionsbereitschaft,

Herrn Prof. Dr. U. Kreibitz für die Zweitbegutachtung der vorliegenden Arbeit sowie für sein reges Interesse Metallcluster photovoltaisch nutzbar zu machen,

Herrn Dr. D. Meissner für die Themastellung, die intensive Betreuung und Diskussionsbereitschaft sowie für die lehrreichen Anregungen und Hinweise,

Michael Westphalen und Thomas Haueisen für die intensive Zusammenarbeit bei der Realisation der Meßaufbauten sowie für die vielen Fragen, Antworten und Anregungen,

Herrn Prof. Dr. Y. Shirota und seiner Arbeitsgruppe von der Universität Osaka, Japan, die mir die C₆₀-Coverdampfung ermöglichten und dem japanischen Ministerium Monboshō, die den Aufenthalt finanzierten,

Dr. Paul Lane und Dr. Carsten Giebeler von der Universität Sheffield, GB, für die gemeinsame Arbeit zur Elektroabsorption,

Dr. Rolf Neuendorf von der RWTH Aachen für die freundliche Unterstützung bei der Messung der spannungsabhängigen Lumineszenz,

Herrn Dr. A. Heilmann für die Durchführungen der optischen Tieftemperaturmessungen

allen Kollegen aus dem EUROSCI-Projekt für die vielen im Rahmen der Projekttreffen durchgeführten Diskussionen,

Herrn G. Gerhards und Herrn H.-J. Hoffmann aus den Institutswerkstätten, die mit ihren Teams wesentlich zum schnellen Gelingen der geplanten Apparaturen beigetragen haben,

den Mitarbeitern der zentralen technischen Abteilungen (ZAT) des Forschungszentrums,

und allen hier nicht namentlich genannten Kollegen.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3729
Dezember 1999
ISSN 0944-2952