

# I. Grundlagen und Messmethoden

In den folgenden Abschnitten wird eine kurze Einführung in das Forschungsgebiet der organischen Solarzellen auf Basis von Phthalocyanin und  $C_{60}$  gegeben. Abschnitt I.1 enthält einige grundlegende Informationen zu organischen Halbleitern und den in der vorliegenden Arbeit eingesetzten molekularen Materialien. Abschnitt I.2 erläutert das Funktionsprinzip organischer Solarzellen und gibt den Stand der Technik wieder. In Abschnitt I.3 werden wichtige Methoden zur Solarzellencharakterisierung vorgestellt, und Abschnitt I.4 erklärt einige Aspekte der Photoelektronenspektroskopie, die für die Untersuchungen in dieser Dissertation eine große Rolle spielt.

## I.1 Organische Halbleiter

Die Bedeutung von Halbleitern für unser tägliches Leben muss kaum mehr betont werden. Bisher basieren nahezu alle elektronischen Bauelemente und Schaltkreise auf anorganischen Halbleitern wie Silizium oder Germanium. In der vorliegenden Arbeit jedoch geht es um das junge Forschungsgebiet organischer Bauelemente.

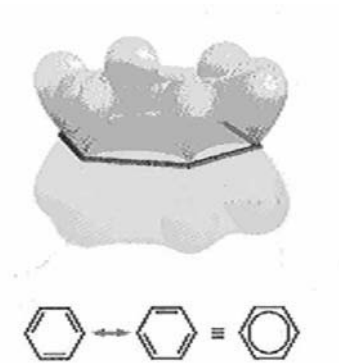
Organische Materialien zeichnen sich durch eine sehr große Vielfalt von Verbindungen aus. Auf dieser Vielfalt beruht nicht zuletzt alles bekannte Leben. In der Halbleitertechnik jedoch spielten organische Substanzen in der Vergangenheit eine untergeordnete Rolle. Ihr Potential wurde zum ersten Mal deutlich, als Shirakawa et al. [Shirakawa77] entdeckten, dass das Polymer Polyacetylen sich durch Dotierung mit Halogen um sieben Größenordnungen leitfähiger machen lässt. Für diese Entdeckung erhielten Heeger, MacDiarmid und Shirakawa im Jahre 2000 den Chemie-Nobelpreis.

Die halbleitenden Eigenschaften organischer Moleküle beruhen auf der Delokalisierung von Elektronen innerhalb des Moleküls. Diese wird durch folgende Besonderheit des Kohlenstoffs möglich: Die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs lässt sich nur erklären, wenn man annimmt, dass der atomare Grundzustand  $(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1$  während einer chemischen Reaktion in den angeregten Zustand  $(2s)^1(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^1$  überführt wird [Eggert68]. Allerdings beobachtet man in Molekülen wie Methan ( $CH_4$ ) vier gleichwertige Bindungen, bei denen offenbar kein Unterschied zwischen p- und s-Orbitalen besteht. Man spricht von  $sp^3$ -Hybridisierung. Die Bindungsorbitale können durch Linearkombinationen der Eigenfunktionen (2s und 2p) beschrieben werden (LCAO-Methode).

Die Delokalisierung von Elektronen lässt sich auf einen ähnlichen Prozess, nämlich die sogenannte  $sp^2$ -Hybridisierung, zurückführen. Dabei bleiben die  $p_z$ -Orbitale der Kohlenstoff-Atome von der Hybridisierung verschont, während ein s- und zwei p-Orbitale hybridisieren. Betrachtet man ein Benzolmolekül (Abbildung I.1, entnommen aus [Atkins03]), bei dem die Kohlenstoffatome alternierend mit Einfach- und Doppelbindungen verbunden sind, so sind die Bindungslängen durch die aus  $sp^2$ -Orbitalen entstandenen  $\sigma$ -Bindungen bestimmt. So kommen die verbleibenden  $p_z$ -Orbitale einander so nahe, dass sie zu einer  $\pi$ -Bindung überlappen. Da jedoch die Abstände zu zwei benachbarten Kohlenstoffatomen gleich sind, kann die  $\pi$ -Bindung

nicht mehr eindeutig dem Zwischenraum zweier Kohlenstoffatome zugeordnet werden. Sie ist über den gesamten Ring delokalisiert [Eggert68].

Erstreckt sich ein System von konjugierten Doppelbindungen über ein ganzes Molekül, so sind folglich die  $\pi$ -Elektronen über das gesamte Molekül delokalisiert. Man spricht von einem  $\pi$ -System. Innerhalb dieses  $\pi$ -Systems sind die Mobilitäten sehr hoch. Bei Graphit, dessen  $\pi$ -System-Ebenen als Grenzfall eines (nahezu) unendlich ausgedehnten, konjugierten Moleküls betrachtet werden kann, liegt die Elektronenmobilität bei ca.  $13000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [Simon85]. Limitierend ist bei der Leitung in organischen Festkörpern die Leitung von Molekül zu Molekül. Die Moleküle werden in Festkörpern lediglich durch van-der-Waals-Wechselwirkung zusammengehalten. Diese ist ca. zwei Größenordnungen schwächer als die Wechselwirkungen in kovalenten Kristallen [Ashcroft76].



**Abbildung 1.1:** Delokalisierte  $\pi$ -Elektronenwolke eines Benzolmoleküls. Deutlich erkennbar sind die Keulen der  $p_z$ -Orbitale, die mit ihren Nachbarn zu  $\pi$ -Bindungen überlappen. Die Abbildung ist [Atkins03] entnommen.

Aus diesem Grund sind die Festkörpereigenschaften von organischen Molekülkristallen stark durch die Eigenschaften ihrer Moleküle bestimmt. Die Wechselwirkung zwischen Molekülen ist in vielen Fällen zu schwach, um breite Bänder entstehen zu lassen [Peumans04]. Für den Fall, dass die Bandbreite in der Größenordnung von  $k_B T$  oder kleiner ist, wird der Ladungsträgertransport besser durch so genannte Hoppingleitung beschrieben [Menon03, Horowitz99]. Darunter versteht man das Hüpfen von Ladungsträgern von einem lokalisiertem Zustand auf den nächsten durch thermisch unterstütztes Tunneln. Dabei werden Mobilitäten deutlich unter  $1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  erzielt, während die Mobilitäten im Falle von Bandleitung darüber liegen [Menon03]. Im Allgemeinen sind damit die Ladungsträgermobilitäten in organischen Halbleitern deutlich kleiner als in anorganischen Halbleitern.

Wie anorganische Halbleiter lassen sich auch organische Halbleiter dotieren. Die Dotanden bei organischen Halbleitern besetzen Zwischengitterplätze [Menon03] und führen dem System durch Oxidation (Reduktion) Löcher (Elektronen) zu. Typische Dotierkonzentrationen liegen im Bereich von 1 % [Drechsel04]. Durch Dotierung konnte bereits eine Variation in der Leitfähigkeit von bis zu 15 Größenordnungen erreicht werden [Menon03].

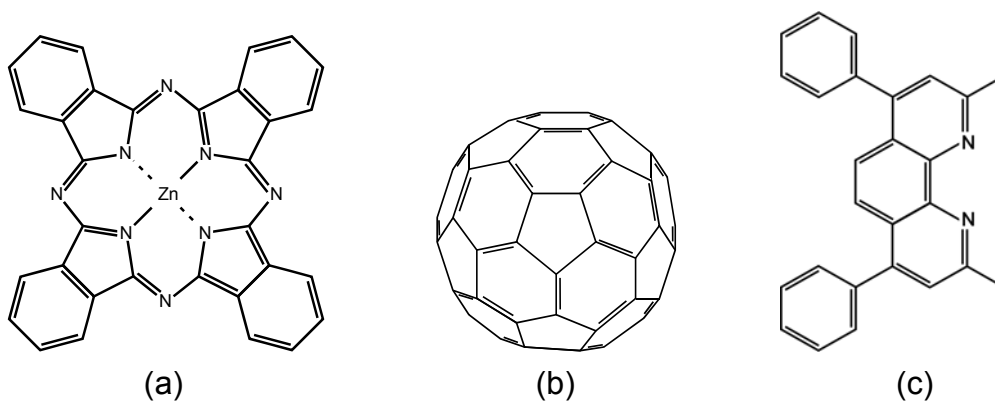
Generell gliedern sich organische Halbleiter in Polymere und kleine Moleküle. Die beiden Gruppen unterscheiden sich vor allem durch die Anzahl der Atome pro Molekül, die bei kleinen Molekülen einige hundert nicht übersteigt ( $\leq 1000 \text{ amu}$ ) [Peumans04]. Polymere bestehen hingegen aus langen Ketten von Molekülen (Monomeren), die in meist wiederkehrender Reihenfolge aneinander gebunden sind. Halblei-

tende Polymere bieten den Vorteil, dass sie ähnliche mechanische Eigenschaften wie Plastik haben und sich aus der Lösung heraus verarbeiten lassen.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Untersuchung von Schichten aus kleinen Molekülen. Diese wurden in der Vergangenheit oft als Modellsysteme untersucht, da aus ihnen hochreine dünne Schichten und Einkristalle hergestellt werden können. Durch die Möglichkeit im Hochvakuum durch thermisches Verdampfen Schichten bis hin zu Monolagen definiert aufzubringen, wurden in den letzten fünfzehn Jahren große Fortschritte in Bezug auf die optoelektronischen Eigenschaften von organischen Schichten erzielt [Forrest97]. Kleine Moleküle erzielen bei organischen Leuchtdioden (OLEDs) Wirkungsgrade, die an anorganische Leuchtdioden heranreichen [Peumans04]. Die Technik ist hier soweit fortgeschritten, dass bereits erste kommerzielle Anwendungen auf den Markt gekommen sind.

### I.1.1 Organische Materialien für die Solarzellenherstellung

Im folgenden sollen die wichtigsten Moleküle vorgestellt werden, mit denen in der vorliegenden Arbeit gearbeitet wird. Die Strukturformeln der Materialien sind in Abbildung I.2 dargestellt.



**Abbildung I.2:** Strukturformeln von (a) Phthalocyanin (hier mit Zn als Zentralatom), (b) dem Buckminsterfulleren  $C_{60}$  und (c) von Bathocuproin.

Phthalocyanine (Pc, s. Abbildung I.2 (a)) sind einfach und billig zu synthetisieren. Aufgrund ihrer intensiven blauen Farbe und ihrer Stabilität finden sie in der Industrie als Farbstoffe breite Anwendung. Zn-Phthalocyanin (ZnPc) ist mit Absorptionskoeffizienten von bis zu  $1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  ein ausgezeichneter Absorber im sichtbaren Bereich von ca. 550 bis 750 nm [Peumans03a]. Die Moleküle sind hinreichend klein und stabil, um im Vakuum thermisch verdampft werden zu können [Siebentritt92]. Die Beweglichkeit von Löchern ist in Phthalocyaninen deutlich höher als die von Elektronen und kann Werte bis zu  $0,02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreichen [Bao96]. Das Material ist folglich als p-Leiter zu bezeichnen. Die Beweglichkeitswerte deuten darauf hin, dass der Transport durch Hoppingleitung dominiert wird. Bei Raumtemperatur aufgedampfte Pc-Schichten sind polykristallin [Maennig01]. In den Kristallen liegen die Moleküle mit einem Abstand von 3,4 Å flach und leicht versetzt aufeinander und bilden so Stapel [Hamann78]. Auf relativ rauen, ungeordneten Substraten wie Indium-Zinnoxid-Schichten ist die Molekülebene senkrecht zum Substrat, bei Einkristalloberflächen wie GeS(001) parallel [Peisert01]. Die oben genannten Eigenschaften von ZnPc sind kaum von denen von CuPc zu unterscheiden [Peumans03a, Siebentritt92, Kommandeur65]. Zur Verwendung in organischen Solarzellen eignen sich

Phthalocyanine vor allem wegen ihrer optischen Eigenschaften und ihrer relativ guten p-Leitfähigkeit.

Seit der ersten Synthetisierung von  $C_{60}$  [Krätschmer90] hat sich ein ganzes Forschungsgebiet entwickelt, das sich mit Fullerenen und verwandten Kohlenstoffstrukturen befasst. Das fußballförmige  $C_{60}$  (Abbildung I.2 (b)) ist außerordentlich stabil und im Vakuum thermisch verdampfbar. Dabei entstehen polykristalline Filme mit Korngrößen von ca.  $100\text{ nm}$  [Priebe97].  $C_{60}$  weist n-leitendes Verhalten auf, wobei die Elektronenbeweglichkeiten Werte von bis zu  $0,08\text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreichen [Haddon95]. Auch hier ist folglich der Transport durch Hoppingleitung bestimmt. Im sichtbaren Bereich absorbiert  $C_{60}$  zwischen  $400$  und  $500\text{ nm}$  mit einem Absorptionskoeffizienten von bis zu  $0,8 \cdot 10^5\text{ cm}^{-1}$  [Richter95]. Für den Einsatz von  $C_{60}$  in organischen Solarzellen sprechen vor allem die herausragenden Akzeptoreigenschaften des Moleküls. Wird ein Donatormolekül in unmittelbarer Nachbarschaft eines  $C_{60}$ -Moleküls optisch angeregt, springt innerhalb von ca.  $40\text{ fs}$  und damit Größenordnungen schneller als konkurrierende Prozesse ein Elektron auf das  $C_{60}$  über [Sariciftci92, Brabec01a]. Die interne Quantenausbeute dieses Prozesses liegt bei nahezu  $100\%$ .

2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (Bathocuproin (BCP), s. Abbildung I.2 (c)) wird in organischen Solarzellen und Leuchtdioden als Pufferschicht eingesetzt [Peumans00, O'Brian99]. Seine Funktion ist dabei die eines Exzitonen- bzw. Lochblockers. Das Material zeichnet sich durch eine Bandlücke von  $3,5\text{ eV}$  [Hill99] aus und ist daher im sichtbaren Spektrum transparent. Es kann bei Ofentemperaturen um  $200\text{ °C}$  im Vakuum verdampft werden.

## I.2 Organische Solarzellen

Das Funktionsprinzip der in der vorliegenden Arbeit untersuchten organischen Solarzellen beruht auf dem photoinduzierten Ladungstransfer von einem Donator- auf ein Akzeptormolekül. Wie umfangreiche Untersuchungen gezeigt haben [Sariciftci95, Brabec01a], ist dieser Prozess besonders schnell ( $<40\text{ fs}$ ) und effizient, wenn  $C_{60}$  als Akzeptor eingesetzt wird. Das verwendete Donatormolekül ist dagegen von geringerer Bedeutung.

Der photoinduzierte Ladungstransfer kann nur stattfinden, wenn folgende Gleichung erfüllt ist [Sariciftci95]:

$$I_{D^*} - A_A - U_C < 0 \quad (I.1)$$

$I_{D^*}$  ist die Ionisierungsenergie des photoangeregten Donators,  $A_A$  die Elektronenaffinität des Akzeptors und  $U_C$  die Coulomb-Energie von ionisiertem Donator und Akzeptor. Sariciftci et al. [Sariciftci95] konnten zeigen, dass der Zustand nach dem Ladungstransfer metastabil ist (Zeitskala sind dabei ms). Das bedeutet, dass konkurrierende Rekombinationsmechanismen um Größenordnungen langsamer ablaufen, so dass die Ladungstrennung eine interne Quantenausbeute von nahezu  $100\%$  aufweist.

In organischen Solarzellen mit  $C_{60}$  als Akzeptor kann also damit gerechnet werden, dass die Ladungstrennung hocheffizient abläuft. Die Herausforderung in der Konzeption effizienter organischer Solarzellen besteht also darin, die folgenden verbleibenden Prozesse zu optimieren.

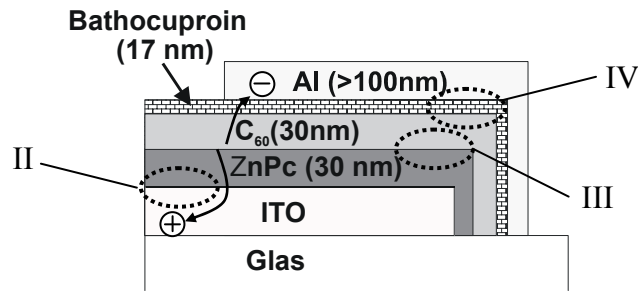
1. Absorption: Materialien und Aufbau der Solarzelle müssen so ausgewählt werden, dass ein möglichst großer Teil der einfallenden Sonnenstrahlung absorbiert wird.
2. Exzitonendiffusion: Die photoinduzierten Anregungen (Exzitonen) müssen an die Donator-Akzeptor-Grenzfläche gelangen, um dort getrennt werden zu können.
3. Ladungstransport und –sammlung: Nach der Trennung müssen die Elektronen und Löcher zu den jeweiligen Elektroden transportiert und dort gesammelt werden.

Wie bereits in Abschnitt I.1 ausgeführt, sind die Ladungsträgermobilitäten von organischen Festkörpern mit Werten  $< 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  in der Regel deutlich niedriger als in anorganischen Materialien. Das gleiche gilt für die Exzitonendifusionslängen, die bei organischen Schichten in der Größenordnung von nur  $10 \text{ nm}$  [Peumans03a] liegen. Diese Parameter erfordern geringe Schichtdicken in organischen Solarzellen. Dadurch wiederum ist die Absorption begrenzt. Die Strategien zur Optimierung von organischen Solarzellen sind darum darauf gerichtet, den Ladungsträger- und Exzitonentransport z.B. durch erhöhte Kristallinität oder Materialien mit besseren Transporteigenschaften zu optimieren, oder durch optische Optimierung auch mit sehr dünnen Schichten einen hohen Anteil des eingestrahlten Lichtes zu absorbieren.

Seit der Herstellung der ersten organischen Solarzellen mit einem nennenswerten Wirkungsgrad von etwa  $1 \%$  [Tang86] konnten in mehreren Schüben große Fortschritte erzielt werden. Ein großer Teil der Forschung fand zunächst auf dem Gebiet der Polymersolarzellen statt. Ein wichtiger Schritt war hier die Einführung einer Akzeptor-Donator-Mischschicht in Polymersolarzellen, die zu einer Verbesserung des Wirkungsgrads auf ca.  $2 \%$  führte [Halls95, Yu95]. Weitere wichtige Verbesserungen wurden durch eine Optimierung der Morphologie der Mischschicht [Shaheen01] sowie Verwendung eines Polymers mit besseren Lochtransporteigenschaften erreicht, so dass mittlerweile um  $5 \%$  Wirkungsgrad demonstriert werden konnten [Brabec04]. Die höchsten Wirkungsgrade konnten nur erreicht werden, wenn  $\text{C}_{60}$  oder  $\text{C}_{60}$ -Derivate als Akzeptor eingesetzt wurden.

Auf dem Gebiet der Solarzellenforschung unter Verwendung kleiner, im Vakuum verdampfbarer Moleküle, zu dem auch die vorliegende Arbeit gehört, erfolgten die meisten Entwicklungssprünge innerhalb der letzten fünf Jahre. So führte auch hier die Verwendung von  $\text{C}_{60}$  als Akzeptor sowie die Einführung einer Pufferschicht zu Wirkungsgraden von bis zu  $3,6 \%$  [Peumans00, Peumans01]. Eine Optimierung der Zellarchitektur durch Konzepte wie die Kombination von reinen Donator- und Akzeptorschichten mit Donator-Akzeptor-Mischschichten und die Herstellung von organischen Tandemsolarzellen konnten den Rekordwirkungsgrad auf  $5,7 \%$  verbessern [Xue05, Xue04a].

Der schematische Aufbau, der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Zweischicht-solarzellen, ist in Abbildung I.3 beispielhaft dargestellt. Anders als bei vielen anorganischen Solarzellen muss aufgrund der limitierenden Transporteigenschaften der organischen Materialien die Zelle auf der ganzen aktiven Fläche kontaktiert werden. Daraus erwächst der Bedarf nach einer transparenten Elektrode, die hier durch eine Indium-Zinnoxid-Schicht auf Glas realisiert ist. Die Solarzelle wird also von der Seite des Glases her beleuchtet. Die Richtung des Ladungstransports nach der Trennung eines Exzitons ist mit Pfeilen in Abbildung I.3 angedeutet.



**Abbildung I.3:** Schematischer Schichtaufbau einer Solarzelle auf Basis von ZnPc und  $C_{60}$ . Die durchsichtige Elektrode wird durch eine Indium-Zinnoxid-Schicht (ITO) realisiert. Die Schichtdicken sind in Klammern angegeben. Die Grenzflächen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, sind mit Bezeichnungen der Kapitel beschriftet, in denen sie näher untersucht werden.

Die Grenzflächen, die in dieser Dissertation untersucht werden, sind mit Zahlen gekennzeichnet. Mit der ITO-Phthalocyanin-Grenzfläche befasst sich Kapitel II, Kapitel III hat die Phthalocyanin- $C_{60}$ -Grenzfläche zum Thema und Kapitel IV untersucht die  $C_{60}$ -Aluminium-Grenzfläche und insbesondere die Funktion der Bathocuproin-Pufferschicht. Zunächst soll jedoch im Folgenden kurz auf die wichtigsten Messmethoden zur Analyse der Grenzflächen und Solarzellen eingegangen werden.

### 1.3 Charakterisierung von Solarzellen

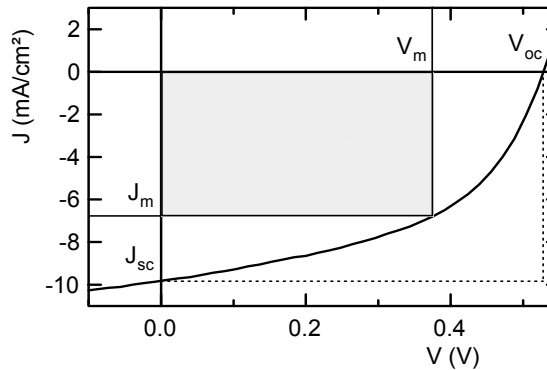
Der Wirkungsgrad einer Solarzelle gibt an, welcher Anteil der eingestrahnten Lichtleistung  $P_{Licht}$  in elektrische Leistung umgewandelt werden kann. Im Allgemeinen ist der Wirkungsgrad sowohl von der eingestrahnten Intensität als auch von der spektralen Verteilung der Lichtleistung abhängig. Um Wirkungsgrade verschiedener Solarzellen dennoch vergleichen zu können, wurde ein Standardspektrum definiert: Es entspricht dem Spektrum der Sonne nach Durchstrahlung einer Luftsäule, die der anderthalbfachen Dicke der Atmosphäre am Äquator entspricht. Dieses Spektrum bezeichnet man mit der Abkürzung AM1,5 global (direkte und indirekte Strahlung). In der Regel wird mit einer Intensität von  $100 \text{ mW/cm}^2$  gemessen, die in etwa der Sonneneinstrahlung entspricht. Alle in der vorliegenden Arbeit gemessenen Wirkungsgrade beziehen sich auf diesen Standard.

Zur Bestimmung des Wirkungsgrades werden IV-Kennlinien der Solarzellen unter Beleuchtung aufgenommen. Die elektrische Leistung der Zelle errechnet sich dann aus dem Produkt von Strom und Spannung, die von ihr erzeugt werden. Der sogenannte Arbeitspunkt der Solarzelle bezeichnet die Strom- und Spannungswerte  $I_m$  und  $V_m$ , bei denen die elektrische Leistung ihr Maximum  $P_{max}$  erreicht. Damit folgt dann für den Wirkungsgrad  $\eta$ : (s. auch Abbildung I.4):

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{Licht}} = \frac{I_m \cdot V_m}{P_{Licht}} \quad (1.2)$$

Die Kennlinie einer organischen Solarzelle mit ihrem Arbeitspunkt ist in Abbildung I.4 dargestellt. Hier ist wie allgemein üblich die Stromdichte der Solarzelle gegen die Spannung aufgetragen, was den Vergleich zwischen Solarzellen mit unterschiedlicher Fläche erleichtert. Die Fläche des schattierten Rechtecks stellt also die maximale Leistung pro Flächeneinheit dar.

Abbildung I.4 lassen sich mit der Leerlaufspannung  $V_{oc}$  und der Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}$  zwei weitere wichtige Parameter entnehmen.  $V_{oc}$  ist die maximale Spannung die von der Solarzelle erzeugt werden kann. Bei  $V=V_{oc}$  ist die angelegte Spannung, die dem Photostrom entgegengerichtet ist, gerade so groß, dass alle photoerzeugten Ladungsträger rekombinieren und somit kein Strom fließt.  $J_{sc}$  ist die maximale Stromdichte, die von der Solarzelle erzeugt werden kann und dann auftritt, wenn die Elektroden der Solarzelle kurzgeschlossen werden ( $V=0$ ).



**Abbildung I.4:** Kennlinie der Stromdichte einer Solarzelle in Abhängigkeit der Spannung. Dargestellt ist der Arbeitspunkt  $(V_m, J_m)$  der Solarzelle sowie ihre Leerlaufspannung  $V_{oc}$  und die Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}$ .

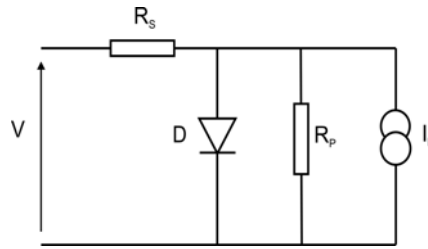
Der Füllfaktor (FF) ist das Verhältnis von  $J_m \cdot V_m$  zu  $J_{sc} \cdot V_{oc}$ . Er gibt also an, wie stark die Kennlinienform der Solarzelle von dem Rechteck abweicht, das durch  $J_{sc}$  und  $V_{oc}$  aufgespannt wird (Abbildung I.4). Je näher die Kennlinie einer Solarzelle einer idealen Diode kommt, desto höher wird der Füllfaktor. Für den in Abbildung I.4 dargestellten Fall beträgt er in etwa 0,5.

Als ideale Solarzelle bezeichnet man ein Bauelement, das im Dunkeln eine ideale Diodenkennlinie nach Shockley [Shockley49] aufweist.

$$I_D = I_0 \cdot \left( e^{\frac{e \cdot V}{n k_B T}} - 1 \right) \quad (I.3)$$

Dabei bezeichnet  $I_D$  den Diodenstrom,  $I_0$  die Sperrsättigungsstrom,  $n$  den Diodenqualitätsfaktor und  $e$  die Elementarladung. Unter Beleuchtung wird die Diodenkennlinie einer idealen Solarzelle um den konstanten Photostrom verschoben, der dem Diodenstrom entgegengesetzt ist.

Für eine realistische Beschreibung von Solarzellen müssen darüber hinaus ein Parallelwiderstand  $R_p$  und ein Serienwiderstand  $R_s$  berücksichtigt werden. Der Serienwiderstand umfasst sowohl Kontakt-, als auch Schichtwiderstände. Der Parallelwiderstand beschreibt das Auftreten von Strömen, die an der Diode vorbei von Elektrode zu Elektrode fließen sowie feldabhängige Rekombination. Die Anordnung dieser beiden Widerstände mit einer idealen Diode  $D$  und einer Stromquelle  $I_L$  ist in einem Ersatzschaltbild wiedergegeben (Abbildung I.5).

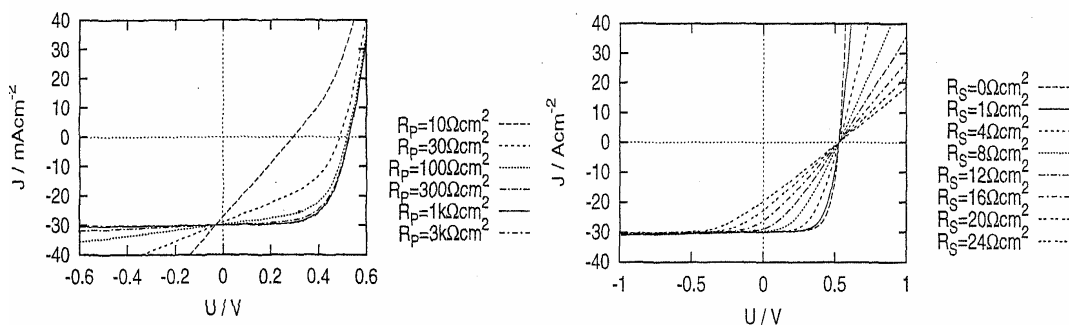


**Abbildung I.5:** Ersatzschaltbild einer realen Solarzelle unter Berücksichtigung von Serienwiderstand  $R_s$  und Parallelwiderstand  $R_p$ . Das Diodenverhalten wird durch die ideale Diode  $D$  beschrieben, der eine Photostrom  $I_L$  überlagert wird.

Berücksichtigt man die Widerstände, erhält man mit Gleichung I.3 folgende Beziehung:

$$I_{SZ} = \frac{I_L - \frac{V}{R_p}}{1 + \frac{R_s}{R_p}} - \frac{I_0}{1 + \frac{R_s}{R_p}} \cdot \left( e^{\frac{e(V - I_{SZ} \cdot R_s)}{nk_B T}} - 1 \right) \quad (I.4)$$

Dieser Ausdruck ist nicht analytisch nach  $I_{SZ}$  auflösbar. Numerische Lösungen von Tober [Tober99] zeigen den Einfluss von  $R_s$  und  $R_p$  auf die Solarzellenkennlinie (



**Abbildung I.6:** IV-Kennlinien bei Variation von Parallelwiderstand  $R_p$  und Serienwiderstand  $R_s$ . Die Abbildungen sind der Quelle [Tober99] entnommen.

Aus Abbildung I.6 ist ersichtlich, dass ein niedriger Parallelwiderstand für eine niedrigere Leerlaufspannung verantwortlich sein kann. Darüber hinaus wirkt sich ein Parallelwiderstand unterhalb von etwa  $300 \Omega cm^2$  auf den Füllfaktor der Solarzelle aus. Bei steigendem Serienwiderstand bleibt die offene Klemmenspannung der Solarzelle unbeeinflusst. Allerdings hat ein Serienwiderstand über  $4 \Omega cm^2$  ebenfalls eine mindernde Auswirkung auf den Füllfaktor. Bei sehr hohen Serienwiderständen ab ca.  $16 \Omega cm^2$  sinkt auch die Kurzschlussstromdichte.

Die externe Quantenausbeute ( $\eta_{ext}$ ) gibt an, welcher Anteil einfallender Photonen der Wellenlänge  $\lambda$  in der Solarzelle in Elektronen und Löcher umgewandelt wird. Sie hängt ab vom Anteil absorbierten Photonen  $A_{as}$ , dem Anteil der Exzitonen, die durch Diffusion die Donator-Akzeptor-Grenzfläche erreichen  $\eta_{ED}$ , dem Anteil der Exzitonen, die dort getrennt werden  $\eta_{ET}$  und dem Anteil der Ladungsträger, die bis in die Elektroden gelangen  $\eta_{CC}$ :

$$\eta_{ext}(\lambda) = A_{as}(\lambda) \eta_{ED} \eta_{ET} \eta_{CC} = \eta_A(\lambda) \eta_{int} \quad (I.5)$$

Die letzteren drei Bruchteile werden unter dem Begriff interne Quantenausbeute  $\eta_{int}$  zusammengefasst.



## I.4 Photoelektronenspektroskopie

Photoelektronenspektroskopie (PES) dient der Bestimmung der besetzten elektronischen Zustände einer Probe. Zu diesem Zweck wird die Probe mit ultraviolettem Licht oder mit Röntgenlicht bestrahlt (UPS bzw. XPS). Dabei werden Elektronen aus der Probe herausgeschlagen. Man spricht vom *äußeren Photoeffekt*.

Dieses Phänomen wurde von Einstein [Einstein05] erklärt, indem er annahm, dass Licht der Frequenz  $\omega$  aus diskreten Quanten mit der Energie  $E_L = \hbar\omega$  besteht. Wird die Energie des Energiequantums (Photons) von einem Elektron absorbiert und ist diese Energie größer als die Ionisierungsenergie (IE) der Probe, so kann das Elektron die Probe maximal mit der kinetischen Energie

$$E_{kin} = \hbar\omega - IE \quad (1.6)$$

verlassen (Photoemission). Im Allgemeinen wird das Elektron in der Probe mit einer bestimmten Bindungsenergie  $E_B$  gebunden sein. Diese Energie ist durch Konvention als der energetische Abstand eines elektronischen Niveaus vom Fermi-Niveau definiert. Der energetische Abstand vom Fermi-Niveau zum Vakuumniveau wird als Austrittsarbeit  $\Phi$  bezeichnet. Dann beträgt die kinetische Energie des Elektrons

$$E_{kin} = \hbar\omega - \Phi - E_B \quad (1.7)$$

$E_B$  bezeichnet die Bindungsenergie des Elektrons.

Berglund und Spicer [Berglund64] haben den Photoemissionsprozess vereinfachend in zwei Schritten beschrieben.

1. Optische Anregung des Elektrons in höhere Zustände
2. Bewegung zur Oberfläche mit oder ohne inelastische Streuung und Austritt in das Vakuum

Der zweite Schritt wird oft noch einmal in Propagation und Austrittsprozess unterschieden. Man spricht dann vom Drei-Stufen-Modell.

Ad 1. Die Übergangsrates der optischen Anregung eines Elektrons von seinem Anfangszustand  $|\Psi_i\rangle$  in den Endzustand  $|\Psi_f\rangle$  ist nach zeitabhängiger Störungstheorie durch Fermis Goldene Regel gegeben

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | H_w | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\nu) \quad (1.8)$$

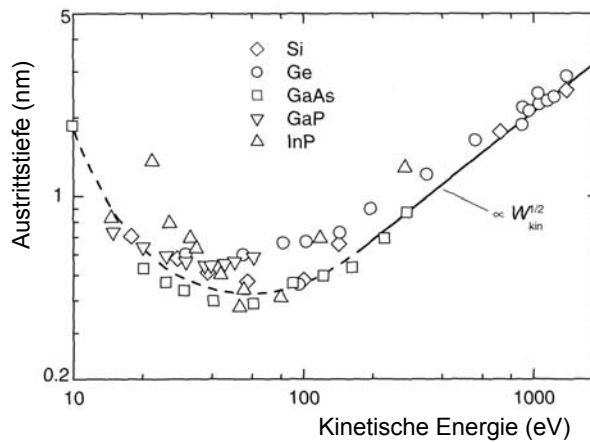
Mit  $H_w$  wird hier der Störoperator bezeichnet, der die Kopplung des elektromagnetischen Feldes an das Elektron beschreibt. Nach einigen Vereinfachungen kann  $H_w$  durch folgenden Ausdruck wiedergegeben werden [Hüfner03].

$$H_w = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (1.9)$$

$\mathbf{A}$  und  $\mathbf{p}$  stehen für das Vektorpotential und den Impuls,  $m$  für die Masse des Elektrons. Durch die Deltafunktion wird die Energieerhaltung immer erfüllt. Die energetische Verteilung der emittierten Elektronen ist allerdings nicht nur Funktion von Fermis Goldener Regel, sondern auch von der Zustandsdichte abhängig.

Ad 2. Bei der Bewegung des Elektrons an die Oberfläche der Probe kann es zu inelastischen Streuprozessen kommen. Elastische Streuprozesse können in der Regel wegen der deutlich höheren freien Weglänge vernachlässigt werden [Berglund64]. Dagegen bestimmen inelastische Streuungen die Austrittstiefe der Elektronen. Abbildung 1.7 zeigt die sogenannte universelle Kurve der Austrittstiefe von Elektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie

[Mönch01]. Daraus ist ersichtlich, dass bei Anregung mit He I Strahlung ( $h\nu=21,22 \text{ eV}$ ) die Oberflächenempfindlichkeit sehr hoch ist (ca.  $0,5 \text{ nm}$ ). Bei Anregung mit Mg  $K\alpha$ -Strahlung ( $h\nu=1253,6 \text{ eV}$ ) ist die Informationstiefe der Photoelektronenspektroskopie deutlich größer (ca.  $3-4 \text{ nm}$ ).



**Abbildung I.7:** Universelle Kurve der Austrittstiefe von Elektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie. Die Abbildung ist der Quelle [Mönch01] entnommen.

Tabelle I.1 fasst die spektralen Eigenschaften der in der vorliegenden Arbeit benutzten Anregungsquellen für UV- und Röntgenstrahlung zusammen. Die Werte stammen von H. Lüth [Lüth95]. Aus Tabelle I.1 geht hervor, dass UV-Gasentladungslampen mit He I Emission eine deutlich geringere Linienbreite aufweisen als Röntgenquellen, bei denen durch Elektronenstöße Mg  $K\alpha$  oder Al  $K\alpha$ -Strahlung angeregt wird. Da zudem der Wirkungsquerschnitt von Valenzbandzuständen mit UV-Strahlung um ca. 2 Größenordnungen höher ist als mit Röntgenstrahlung [Yeh85], eignet sich UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) in der Regel besser zur Valenzbandspektroskopie. Aufgrund der benötigten Energie der Anregungsquelle von in der Regel mehr als  $100 \text{ eV}$  kommt hingegen für die Rumpfelektronenspektroskopie nur Röntgenlicht in Betracht.

**Tabelle I.1:** Spektrale Eigenschaften verschiedener Anregungsquellen, die in der vorliegenden Arbeit für die PES eingesetzt werden. Zusätzlich zu den Hauptemissionslinien sind die wichtigsten Satelliten angegeben. Quelle: [Lüth95].

Quelle	Energie (eV)	Rel. Intensität	Linienbreite (meV)
He I	21,22	100	3
Satelliten	23.09	<2	
Mg $K_{\alpha 1,2}$	1253,6	100	680
Satellit $K_{\alpha 3}$	1262,1	9	
Satellit $K_{\alpha 4}$	1263,7	5	
Al $K_{\alpha 1,2}$	1486,6	100	830
Satellit $K_{\alpha 3}$	1496,3	7	

Aus Tabelle I.1 ist ersichtlich, dass neben den Hauptemissionslinien von  $K\alpha$ - und He I-Strahlungsquellen sog. Satellitenlinien auftreten. Diese können zu Repliken von Photoemissionslinien führen, die dann auf der Bindungsenergieskala um die Energiedifferenz  $h\Delta\nu$  von Haupt- und Satellitenlinie verschoben sind (zu geringeren Bindungsenergien) und eine Intensität von einigen % der Photoemissionslinie aufweisen.

Die Linienbreite der Emissionslinie setzt sich aus drei verschiedenen Komponenten zusammen:

1. Der natürlichen Linienbreite, die auf der begrenzten Lebensdauer des durch die Bestrahlung erzeugten Lochzustandes beruht. Die Linienform ist demnach die einer Lorentz-Kurve.
2. Der Linienbreite der anregenden Strahlung, die in der vorliegenden Arbeit zwischen 3 und 830 meV beträgt (s. Tabelle I.1)
3. Der Detektorauflösung. Diese liegt bei der Messapparatur aus der vorliegenden Arbeit bei ca. 200 meV und hat annähernd die Form einer Gaußverteilung.

Linienform und Linienbreite ergeben sich also aus einer Faltung dieser drei Komponenten. In der Regel wird auch für die Linienform der K $\alpha$ -Anregung eine Gauß-Verteilung angenommen, obwohl diese leicht asymmetrisch ist [Yu96]. Die Funktion, mit der die Emissionslinien angenähert werden lautet dann [PeakFit91]:

$$y = \frac{a_0}{\sqrt{\pi}a_2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{a_3^2 + \left(\frac{x-a_1}{a_2} - t\right)^2} dt \quad (\text{I.10})$$

Das Symbol  $a_0$  steht für die Amplitude,  $a_1$  für die Position des Maximums der Kurve,  $a_2$  bestimmt die Breite und  $a_3$  die Form.

### I.4.1 Rumpfelektronenspektroskopie

In der vorliegenden Arbeit wird die Rumpfelektronenspektroskopie vor allem zur chemischen Analyse von Probenoberflächen benutzt. Dabei macht man sich zwei Eigenschaften der Rumpfelektronenniveaus zunutze.

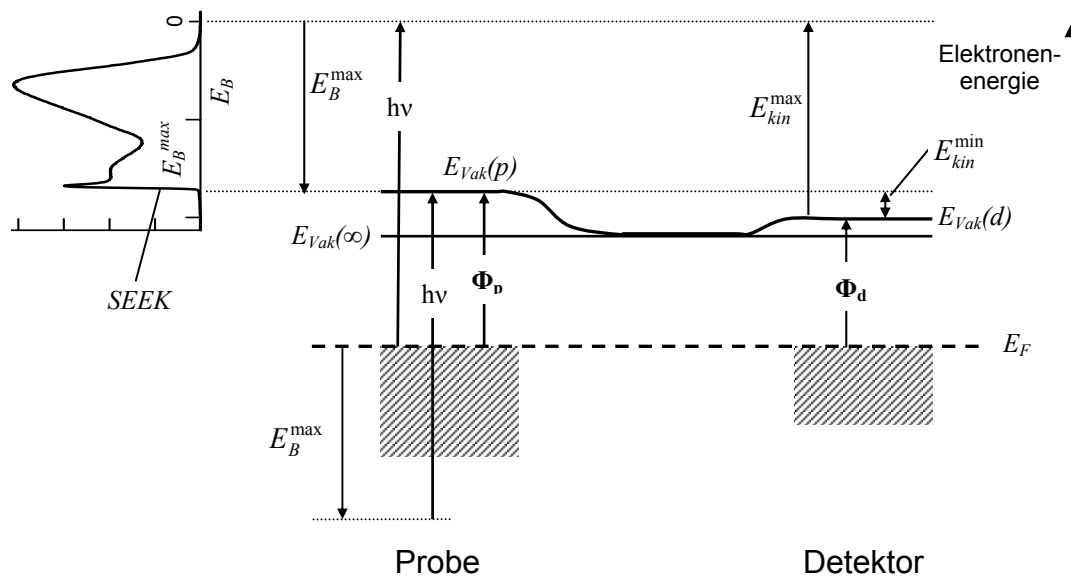
1. Chemische Elemente haben charakteristische Rumpfelektronenniveaus, so dass sich in aller Regel aus den Rumpfelektronenspektren schließen lässt, welche Elemente in der Probe vorkommen [Orchard78].
2. Die Bindungsenergie der Rumpfelektronenniveaus verändert sich je nach chemischer Umgebung des betreffenden Elements. Dies ist qualitativ darauf zurückzuführen, dass sich mit der chemischen Umgebung die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Valenzelektronen in der Nähe der Rumpfelektronen ändert und diese daher unterschiedlich stark von der positiven Ladung des Atomkerns abschirmen [Hüfner03]. Diese „chemische Verschiebung“ beträgt in der Regel nicht mehr als einige eV.

Für das Beispiel eines Metalloxids ist leicht einzusehen, dass sich die Valenzelektronen aufgrund der hohen Elektronegativität von Sauerstoff (3,44 auf der Paulingskala [Winter05]) bevorzugt im Bereich des Sauerstoffkerns aufhalten. Daher werden die Rumpfelektronen des Metalls schwächer von der Ladung des Metallkerns abgeschirmt und so stärker an diesen gebunden. Die Metallrumpfelektronen in Metalloxiden haben also typischerweise eine höhere Bindungsenergie als die Rumpfelektronen des gleichen Metalls in metallischer Form [Hüfner03].

## I.4.2 Austrittsarbemessung mit Photoelektronenspektroskopie

Bei einer PES-Messung wird die kinetische Energie von Elektronen bestimmt, die durch Anregung mit monochromatischer Strahlung aus einer Probe emittiert werden. Die Beziehung zwischen kinetischer Energie, Austrittsarbeit, Anregungsenergie und Bindungsenergie ist in Gleichung 1.6 ausgedrückt. Wie erwähnt, ist dabei der Nullpunkt der Bindungsenergieskala äquivalent mit dem Fermi-Niveau  $E_F$ . Um die Bindungsenergieskala experimentell zu kalibrieren, wird an Referenzproben das Fermi-Niveau gemessen und mit dem Nullpunkt der Bindungsenergieskala in Übereinstimmung gebracht. Mit Hilfe dieser Kalibration kann also der Messwert der kinetischen Energie in Bindungsenergie umgerechnet werden. Voraussetzung dafür ist eine unveränderte Position des Fermi-Niveaus bei verschiedenen Proben. Dies wird dadurch gewährleistet, dass Detektor und Probe und damit ihre Fermi-Niveaus auf gleichem Potential liegen.

Um die energetische Beziehung zwischen Probe und Detektor und dem resultierenden Photoelektronenspektroskopie (PES)-Spektrum zu veranschaulichen, ist diese in einem Energiediagramm in Abbildung 1.8 dargestellt, das an den hervorragenden Übersichtsartikel von Cahen et al. [Cahen03] angelehnt ist.



**Abbildung 1.8:** Energiediagramm von Probe (hier ein Metall) und Detektor mit gemeinsamen Fermi-Niveau  $E_F$ . In das Diagramm eingetragen sind die Austrittsarbeiten von Probe ( $\Phi_p$ ) und Detektor ( $\Phi_d$ ), die jeweiligen lokalen Vakuumniveaus  $E_{vak}(p)$  und  $E_{vak}(d)$ , das Vakuumniveau in unendlicher Entfernung von der Probe  $E_{vak}(\infty)$ , die minimale und maximale kinetische Energie von Elektronen am Detektor  $E_{kin}^{max}$  und  $E_{kin}^{min}$ , sowie die maximale Bindungsenergie  $E_B^{max}$  von Elektronen, die mit Anregungsenergie  $h\nu$  aus der Probe geschlagen werden. SEEK steht für Sekundärelektronenemissionskante.

Aus Abbildung 1.8 lässt sich nun entnehmen, wie man die Austrittsarbeit aus dem PES-Spektrum ermittelt. Es muss lediglich die maximale Bindungsenergie  $E_B^{max}$  ermittelt werden. Diese entspricht genau der spektralen Breite des Spektrums, das die minimale Bindungsenergie  $E_B^{min}$  mit dem Wert 0 feststeht.  $E_B^{max}$  entspricht der Position der Sekundärelektronenemissionskante (SEEK). Zieht man diese von der Anregungsenergie  $h\nu$  ab, erhält man die Austrittsarbeit  $\Phi_p$  der Probe.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass mit  $\Phi_p$  und der Austrittsarbeit des Detektors  $\Phi_d$  jeweils die lokale Austrittsarbeit der Probe gemeint ist. Damit wird die Energie

bezeichnet, die mindestens benötigt wird, ein Elektron auf eine Position außerhalb, aber sehr nahe an der Probe zu bringen. Die potentielle Energie des Elektrons an dieser Position hängt vom elektrischen Feld ab, das von der Probe erzeugt wird. Ein solches Feld kann zum Beispiel durch einen Oberflächendipol entstehen. Damit weicht also die potentielle Energie des Elektrons von der potentiellen Energie eines anderen Elektrons unendlich weit von der Probenoberfläche entfernt und damit im *feldfreien* Vakuum ab. Man veranschaulicht diesen Umstand durch das Konzept des *lokalen* Vakuumniveaus  $E_{\text{Vak}}(p)$  –  $p$  steht für Probe – in Abgrenzung zum *absoluten* Vakuumniveau  $E_{\text{Vak}}(\infty)$ .

Nun wird durch Abbildung I.8 deutlich, dass lediglich die lokale Austrittsarbeit der Probe experimentell durch Photoelektronenspektroskopie zugänglich ist. Dies wird leicht verständlich, wenn man ein Elektron betrachtet, das nach Anregung in das lokale Vakuumniveau eine kinetische Energie von 0 aufweist. Da aber das lokale Vakuumniveau des Detektors im Allgemeinen vom lokalen Vakuum-Niveau der Probe  $E_{\text{Vak}}(p)$  verschieden sein wird, kann die minimale kinetische Energie am Detektor  $E_{\text{kin}}^{\text{min}}$  größer sein. In jedem Fall hängt der Messwert  $E_{\text{kin}}^{\text{min}}$  nur von  $E_{\text{Vak}}(p)$  und  $E_{\text{Vak}}(d)$ , nicht aber vom absoluten Vakuumniveau ab  $E_{\text{Vak}}(\infty)$ .

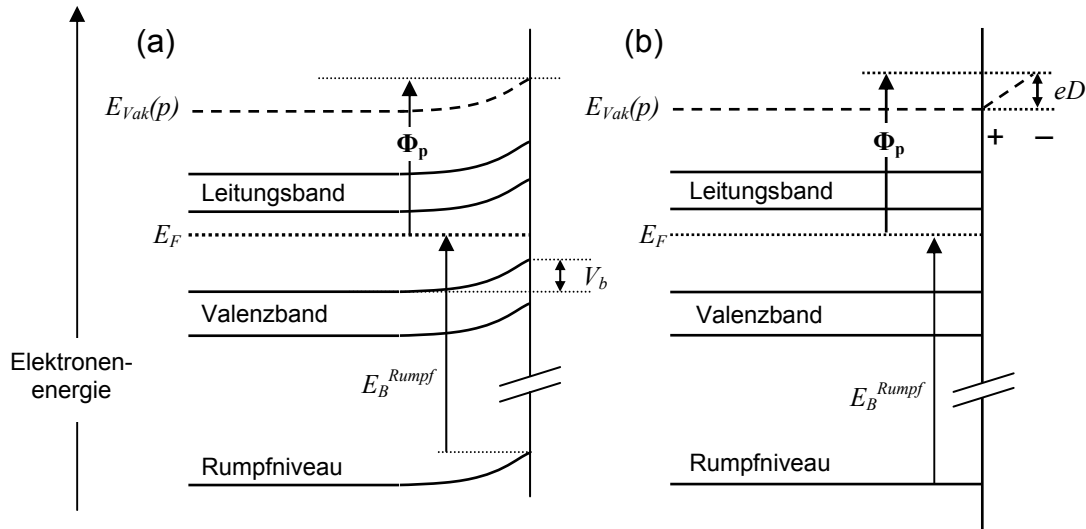
Für den Fall, dass  $E_{\text{Vak}}(d) > E_{\text{Vak}}(p)$  (dies ist gleichbedeutend mit  $\Phi_d > \Phi_p$ ) lässt sich in Abbildung I.8 erkennen, dass Elektronen, die an der Probe  $E_{\text{kin}}=0$  haben den Detektor nicht erreichen können. In diesem Fall wird durch Auswertung des Spektrums die scheinbare Austrittsarbeit der Probe gleich der Austrittsarbeit des Detektors sein. Aus diesem Grund wird zur Austrittsarbeitsbestimmung in der Regel die Probe auf ein Potential gelegt, das um einige eV höher liegt als das des Detektors. Dieses Vorgehen trägt auch dazu bei, die sehr langsamen Elektronen der Sekundärelektronenemissionskante zu einem größeren Anteil zu detektieren und so die Position der Kante genauer zu bestimmen.

### I.4.3 Unterscheidung zwischen Austrittsarbeitsänderung durch Grenzflächendipole oder Bandverbiegung

Da die Austrittsarbeit als die Differenz von Vakuumniveau  $E_{\text{Vak}}$  und Fermi-Niveau  $E_{\text{F}}$

$$\phi = E_{\text{Vak}} - E_{\text{F}} \quad (I.11)$$

definiert ist [Mönch01], gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten, sie zu beeinflussen: Es kann zu diesem Zweck das Fermi-Niveau  $E_{\text{F}}$  oder das Vakuumniveau  $E_{\text{Vak}}$  verändert werden. Im vorangegangenen Abschnitt I.4.2 ist bereits darauf hingewiesen worden, dass das Vakuumniveau und damit die Austrittsarbeit von einem Oberflächendipol abhängig sein kann. Ein weiterer Mechanismus, der die Austrittsarbeit direkt beeinflusst, ist die Bandverbiegung. Hier wird z.B. durch Abreicherung von Ladungsträgern an der Oberfläche  $E_{\text{F}}$  in Relation zu den Bändern verändert. Da aber im Gleichgewicht  $E_{\text{F}}$  in seiner Position festgelegt ist, bedeutet das eine Verschiebung der Bänder. Die Veränderung von  $E_{\text{Vak}}$  durch einen Dipol und von  $E_{\text{F}}$  durch Bandverbiegung ist in Abbildung I.9 dargestellt.



**Abbildung 1.9:** (a) Energiediagramm einer Halbleiteroberfläche, an der Bandverbiegung auftritt.  $E_B^{Rumpf}$  steht für die Bindungsenergie der Rumpfniveaus, die anderen Bezeichnungen sind aus Abbildung 1.4 bekannt. (b) Energiediagramm einer Halbleiteroberfläche mit Oberflächendipol. Die Verschiebung des Vakuumniveaus durch den Oberflächendipol wird mit  $eD$  bezeichnet.

In Abbildung 1.9 sind sowohl Bandverbiegung (Abbildung 1.9 (a)) als auch Oberflächendipol (Abbildung 1.9 (b)) so gewählt, dass sie die Austrittsarbeit gegenüber einer Flachbandsituation bzw. Dipolfreiheit um den gleichen Betrag verändern (hier: erhöhen). Stellt man an einer Probe durch PES-Messung eine Veränderung der Austrittsarbeit fest, lässt sich also noch nicht sagen, ob diese durch Bandverbiegung oder einen Oberflächendipol zustande kommt. Aus Abbildung 1.9 geht nun hervor, dass sich diese Unterscheidung anhand der Bindungsenergie der Rumpfelektronenniveaus  $E_B^{Rumpf}$  treffen lässt.

Abbildung 1.9 (a) zeigt deutlich, dass die Bandverbiegung alle Niveaus einschließlich der Rumpfniveaus und  $E_{Vak}(p)$  betrifft, während das Fermi-Niveau unverändert bleibt. Daraus folgt aber, dass sich  $E_B^{Rumpf}$  ändern muss. Anders ist die Situation in Abbildung 1.9 (b). Dort ändert sich durch den Oberflächendipol nur  $E_{Vak}(p)$ . Da  $E_B^{Rumpf}$  nicht von  $E_{Vak}(p)$  abhängt, bleibt diese Größe hier gleich. An der Bindungsenergie der Rumpfelektronenniveaus lässt sich also ablesen, ob sich die Austrittsarbeit aufgrund von Bandverbiegung oder aufgrund eines Oberflächendipols verändert hat.