

II. Die Indium-Zinnoxid-Phthalocyanin-Grenzfläche

Für eine effiziente photovoltaische Stromerzeugung ist der verlustarme Transport von Löchern von der photoaktiven Schicht in die Elektrode von entscheidender Bedeutung. In organischen Solarzellen auf Basis von Phthalocyanin und C_{60} wird die Sammlung der Löcher aus dem Phthalocyanin (Donator) von der transparenten Indium-Zinnoxid (ITO)-Elektrode übernommen. Die Optimierung der ITO-Phthalocyanin-Grenzfläche mit dem Ziel eines verlustarmen, ohmschen Kontaktes stellt aus folgenden Gründen eine Herausforderung dar: Erstens handelt es sich um eine Grenzfläche zwischen einem anorganischen (ITO) und einem organischen Material (Phthalocyanin). Zweitens ist ITO ein entarteter n-Typ-Halbleiter [Hartnagel95], das Phthalocyanin hingegen ein p-Typ-Halbleiter [Cao97]. Drittens sind die transportrelevanten Niveaus, das höchste besetzte molekulare Orbital (HOMO) des Phthalocyanins (5,3 eV [Gao02]) und das Leitungsband des ITOs (4,2 eV [Song01]), mit 1 eV Differenz schlecht aneinander angepasst.

Im folgenden Kapitel werden vor allem zwei Behandlungen der Oberfläche von kommerziellem ITO zur Optimierung des elektronischen Übergangs von ITO zu Phthalocyanin untersucht: Erstens wurde die ITO-Oberfläche mit dem leitenden, p-dotierten Polymer Poly(ethylen dioxythiophen) dotiert mit polystyrenener Sulfonsäure (PEDOT:PSS) beschichtet. Diese Behandlung ist die Standardlösung zur Verbesserung des Lochtransports von Phthalocyanin zur ITO-Elektrode in organischen Solarzellen [Peumans01]. Zweitens wurde ITO mit Phosphorsäure (H_3PO_4) oder Periodsäure (HIO_4) behandelt, um die Austrittsarbeit besser an Phthalocyanin anzupassen. Diese Behandlung wurde in der Literatur bisher kaum erwähnt und bildet den Schwerpunkt des Kapitels II.

In Abschnitt II.1 werden die Probenpräparation, die experimentellen Bedingungen und die Datenanalysen dieses Kapitels erläutert. In Abschnitt II.2 werden chemische Beschaffenheit und Austrittsarbeit der ITO-Oberfläche mit Hilfe von Photoelektronenspektroskopie (PES) bestimmt, um den Effekt der Oberflächenbehandlungen durch Säuren oder PEDOT:PSS zu studieren. Abschnitt II.3 enthält die Ergebnisse einer Ultraviolett- und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie-Studie (UPS bzw. XPS) des Übergangs von phosphorsäurebehandeltem ITO zu Phthalocyanin. Abschnitt II.4 schließlich untersucht den Einfluss der Behandlungen sowohl mit PEDOT:PSS als auch mit Phosphor- oder Periodsäure auf die Solarzellenparameter.

II.1 Probenpräparation und Messverfahren

Im folgenden Abschnitt werden Probenpräparation und experimenteller Ablauf der Untersuchungen geschildert, deren Ergebnisse in den Abschnitten II.2, II.3 und II.4 diskutiert werden.

II.1.1 Probenpräparation

Die mit ITO beschichteten Glassubstrate (ITO/Glas) mit einer Größe von $13 \cdot 24\text{ mm}^2$ und einem Widerstand von $10\ \Omega/\square$ wurden von der Firma PGO GmbH bezogen. Vor jeder weiteren Behandlung oder Messung wurden die Proben umfassend gereinigt.

Der Reinigungsprozess wurde in staubfreier Atmosphäre durchgeführt und umfasste folgende Schritte:

Grobe Verunreinigungen wie Fingerabdrücke wurden mit der Reinigungslösung Vector HTR (2 %ige Lösung in Wasser) der Firma N. Bucher AG mit Papiertüchern abgewischt. Anschließend wurden die Proben für 15 Minuten im Ultraschallbad der Reihenfolge nach mit folgenden Lösemitteln gereinigt: 1. Aceton, 2. Ethanol, 3. Vector HTR, 4. Vector HTC-plus (ebenfalls 2 %ige wässrige Lösung, N. Bucher AG). Zwischen je zwei Lösemittelbädern wurden die Proben mit deionisiertem Wasser ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) gespült. Der letzte Reinigungsschritt bestand in einem Ultraschallbad in deionisiertem Wasser. Die verbleibende Flüssigkeit auf den Proben wurde im Anschluss mit einem Strahl von ionisiertem Stickstoff mit ca. 4 bar Druck entfernt. Mit der obigen Prozedur gereinigte ITO-Proben werden in Folge als „unbehandelt“ oder „lösemittelgereinigt“ bezeichnet.

Zum Entfernen von verbleibenden Kohlenstoffverunreinigungen (s. Abbildung II.4) wurde ein Teil der Proben im Ultrahochvakuum (UHV)-System des Photoelektronenspektrometers mit Ar^+ -Ionen beschossen. Standardeinstellung hierfür waren eine Ionenenergie von 500 eV, 6 min. Sputterzeit und 11 μA Emissionsstrom.

Für die Oberflächenbehandlungen mit verschiedenen Säuren zur Anpassung der Austrittsarbeit wurden die lösemittelgereinigten ITO-Substrate für einige Minuten in 1M Säure getaucht und anschließend mit hochreinem Wasser gespült. Dabei wurden folgende Säuren angewendet: Salzsäure (HCl), Phosphorsäure (H_3PO_4) und Periodsäure (HIO_4). Die Behandlung mit Salzsäure erfolgte als Vorbehandlung zur Phosphorsäurebehandlung und diente als zusätzlicher Reinigungsschritt.

Zur Beschichtung der ITO/Glas-Substrate mit dem leitfähigen Polymer Poly(ethylen dioxythiophen) dotiert mit polystyrenener Sulfonsäure (PEDOT:PSS) wurden die von der Firma H.C. Starck erhaltenen PEDOT:PSS Dispersionen (Baytron) mit Wasser verdünnt. Die Kurzbezeichnung P70 steht für 70 % Baytron-P Lösung mit 30 % Wasser. Die so hergestellte Lösung wurde kurz im Ultraschallbad homogenisiert und anschließend durch einen Filter auf das Substrat getropft. Die Filme entstanden durch einen Schleuderprozess, bei dem das Substrat für 1 min mit 2000 U/min gedreht wurde. Die Trocknung der Substrate erfolgte auf einer ca. 120 °C heißen Platte während 15 Minuten, um Wasser aus der PEDOT-Schicht zu entfernen [Greczynski01].

Zur Bestimmung der besetzten elektronischen Niveaus in der Grenzflächenregion von phosphorsäurebehandeltem ITO mit ZnPhthalocyanin (ZnPc) durch UPS- und XPS-Messungen (Abschnitt II.3) wurden folgende Experimentreihe durchgeführt: Die vorbehandelten ITO-Proben (auf eine Größe von $8 \cdot 13 \text{ mm}^2$ zugeschnitten) wurden mit 2, 4, 8, 16, 32, und 64 Å ZnPc in der in Anhang A beschriebenen Hochvakuum-Beschichtungsanlage bedampft. Diese Schichtdicken erlauben die gleichzeitige Beobachtung von ZnPc-Valenzband (UPS) und von ITO- und ZnPc-Rumpfniveaus (XPS) an der Grenzfläche beider Materialien. 2 Å sind deutlich weniger als eine Monolage, 64 Å eine geschlossene Schicht, dünn genug, um Aufladungseffekte auszuschließen. Die Parameter für die Herstellung von ZnPc-Schichten lauteten:

Substrattemp.:	$30 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$
ZnPc-Ofentemp:	480 – 490 °C
Depositionsrate:	$0,2 \pm 0,05 \text{ \AA/s}$
Basisdruck:	$1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$

Die so hergestellten ZnPc/ITO-Proben wurden anschließend mit Hilfe des in Anhang B beschriebenen Vakuumtransfersystems in die Analysekammer zur Photoelektronenspektroskopie gebracht. Dabei erreichte der Druck maximal $2 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Für die Herstellung von Solarzellen (Abschnitt II.4) wurden die $13 \times 24 \text{ mm}^2$ großen ITO-Substrate vor der Reinigung mit Hilfe eines Lasers in drei voneinander isolierte Felder strukturiert (vgl. Abbildung II.2 (b)). Nach der Reinigung fand in staubfreier Atmosphäre die Säurebehandlung bzw. die Beschichtung der ITO/Glas-Substrate mit PEDOT:PSS P70 statt (s. Abschnitt II.1.1). Es wurden zwei unterschiedliche Typen von Solarzellen hergestellt, die in Abbildung II.1 dargestellt sind. Bei sequentiell hergestellten Solarzellen („Zweischicht-solarzellen“) werden ZnPc und C_{60} nacheinander in getrennten Schichten aufgebracht (Abbildung II.1 (a)), bei Mischschicht-solarzellen hingegen CuPc und C_{60} durch Koverdampfung gleichzeitig in einer Schicht (Abbildung II.1 (b)). Wie in Abschnitt III.2 näher erläutert wird, unterscheiden sich ZnPc und CuPc nicht wesentlich in ihrem optischen Verhalten, den Transporteigenschaften und der elektronischen Struktur.

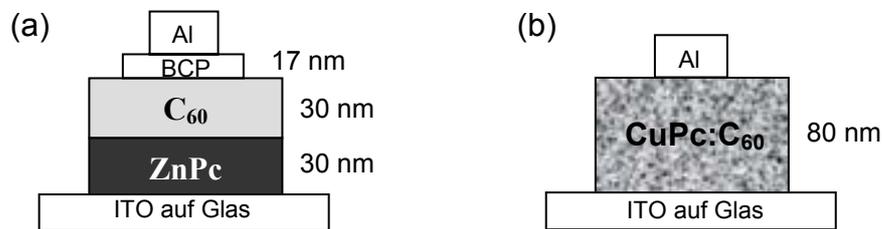


Abbildung II.1: Schichtenschemata einer sequentiell hergestellten Solarzelle (Zweischicht-solarzelle) (a) und einer Mischschicht-solarzelle (b). Die durchsichtige Elektrode besteht aus ITO auf Glas, das zunächst lösemittelgereinigt und anschließend säurebehandelt oder mit PEDOT:PSS P70 beschichtet wurde.

Zur Beschichtung wurden die Proben sofort nach der Substratbehandlung in die Hochvakuum-Beschichtungsanlage eingebracht. Auf rotierendem Halter erfolgte die Aufbringung von ZnPc bzw. CuPc, C_{60} und ggf. Bathocuproin durch eine Schattenmaske mittels thermischen Verdampfens aus Effusoren. Die Temperaturen der Effusoren lagen dabei bei ca. $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (Phthalocyanine), $540 \text{ }^\circ\text{C}$ (C_{60}) und $220 \text{ }^\circ\text{C}$ (Bathocuproin). Die Substrate wurden bei der Solarzellenherstellung nicht aktiv geheizt und die Substrattemperatur lag bei ca. $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Vor der Beschichtung mit der Al-Elektrode durch thermisches Verdampfen ($1100\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ Effusortemperatur) wurde die Schattenmaske in situ gewechselt (s. Anhang A). Die Größe der Aluminiumschicht definiert die Größe der Solarzelle. Die Form der Al-Elektrode ist aus Abbildung II.2 (b) ersichtlich. Die Solarzellen sind als die Fläche zu erkennen, die sich aus der Schnittmenge von organischer Schicht, Aluminiumschicht und der Fläche oberhalb der „T“-förmigen Strukturierung ergibt.

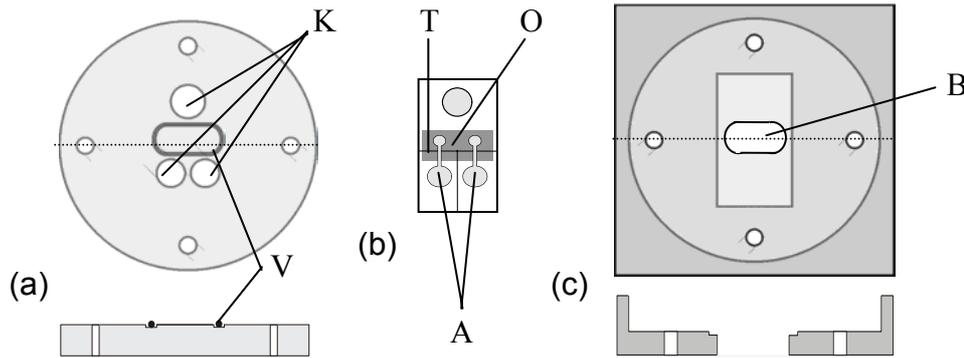


Abbildung II.2: VerkapSELung aus Plexiglas in Aufsicht und Querschnitt, bestehend aus Deckel (a) mit Vitonring (V) und Löchern zur Kontaktierung (K) sowie Boden (c) mit Loch zur Beleuchtung der Solarzellen (B). Bei den Solarzellen (b) ist die T-förmige Strukturierung (T) des ITO-Substrats, die aktive Schicht (O) und die Aluminium-Schicht (A) erkennbar. Die kreisförmige Aluminium-Fläche dient nur einer besseren Kontaktierung der ITO-Elektrode. Die gestrichelte Linie in (a) und (b) deutet jeweils an, wo der Querschnitt im unteren Teil des Bildes angesetzt wurde.

Die Schichtdicken wurden während des Bedampfungsprozesses mit Hilfe eines Schwingquarzes gesteuert (Inficon, 6 MHz). Die Kalibrierung der Schwingquarze erfolgte durch Vergleich mit Messergebnissen eines Profilometers (Veeco, Modell Dektak 3030) an Schichten von ca. 150 nm Schichtdicke. Nach ihrer Herstellung durch die Bedampfungsprozesse wurden die Solarzellen über eine Schleuse direkt in eine Inertgasatmosphäre (N₂) transferiert. Dort erfolgte die VerkapSELung in einer Konstruktion aus Plexiglas, die eine Vitondichtung auf die beschichtete Seite des Substrates drückt (Abbildung II.2 (a), (b) und (c)). Öffnungen in der VerkapSELung erlauben ungehinderte Beleuchtung und Kontaktierung der Solarzellen.

II.1.2 Photoelektronenspektroskopie

Photoelektronenspektroskopie (PES) wurde in diesem Kapitel zu drei verschiedenen Zwecken angewandt:

1. Bestimmung der chemischen Beschaffenheit der ITO/Glas-Proben vor und nach Behandlung (s. Abschnitt II.1.1) mit Hilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) an Rumpfelektronenniveaus (Abschnitt II.2).
2. Bestimmung der Austrittsarbeit vorgenannter Proben mit Hilfe von XPS und UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) (Abschnitt II.2).
3. Erstellen eines Energiediagramms der höchsten besetzten Niveaus am Übergang von lösemittelgereinigtem und phosphorsäurebehandeltem ITO zu Zn-Phthalocyanin mit Hilfe von UPS und XPS (Abschnitt II.3).

Im Folgenden werden der Ablauf der Experimente und die experimentellen Bedingungen skizziert.

Der Transfer der ITO-Proben von der staubfreien Atmosphäre in das UHV-System der PES-Anlage erfolgte innerhalb weniger Minuten nach der Reinigung bzw. Behandlung mit Säure oder PEDOT:PSS. Der Basisdruck in der Analysechamber betrug $8 \cdot 10^{-11}$ mbar. Ar⁺-Ionen Sputtern wurde in situ durchgeführt. Der Analysator wurde mit Hilfe von Ar⁺-gereinigten Cu-, Ag- und Au-Proben so kalibriert, dass die Fermi-Kante innerhalb von $0,00 \pm 0,01$ eV auf der Bindungsenergieskala lag und die

Rumpfniveaus genau mit den gut dokumentierten Literaturdaten übereinstimmten [Moulder92].

Für die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)-Messungen wurde Mg K α -Strahlung (1253,6 eV, Quelle: Specs XR 50) und Al K α -Strahlung (1486,6 eV, gleiche Quelle), für die UV-Photoelektronenspektroskopie(UPS)-Messungen He I Emission (21,22 eV, Quelle: Specs UVS 10/35) benutzt. Die Rumpfniveauspektren wurden bei voller Leistung der Röntgenröhre von 250 W aufgenommen, die Emissionskanten zur Bestimmung der Austrittsarbeit bei 10 W und mit um 3,7 cm zurückgezogener Röhre (insgesamt ca. Faktor 100 verringerte Intensität). Die kinetische Energie der Elektronen wurde mit Hilfe eines Hemisphärischen Spiegelanalytators des Typs Specs Phoibos 100 bestimmt. Standardeinstellungen der Analysator-Passenergie waren 10 eV (XPS-Rumpfniveauspektren), und 30 eV (XPS-Übersichtsspektren) im CAE-Modus (constant analyzer energy). Die UPS-Messungen wurden im CRR-Modus (constant retard ratio) durchgeführt.

Die Position der ITO-Proben wurde vor Beginn der Messungen so eingestellt, dass das Mo3d Signal des Molybdän-Probenhalters verschwand, um sicherzustellen, dass nur die Probe und nicht der Halter für das Messsignal verantwortlich war. Für die Bestimmung der Austrittsarbeiten und die UPS-Messungen wurde die Probe auf eine Spannung von -5,00 V gegenüber dem Detektor gebracht, um die sehr langsamen Elektronen im Bereich der Sekundärelektronen-Emissionskante zu einem größeren Teil detektieren zu können und die Probenaustrittsarbeit von der Detektoraustrittsarbeit zu unterscheiden.

Die Experimente zur Bestimmung der Temperaturstabilität der Säurepassivierung wurden in der Analysechamber der PES-Anlage durchgeführt. Dabei wurde der Molybdän-Probenhalter von der Rückseite durch Elektronenbeschuss geheizt. Ein Thermoelement zur Temperaturkontrolle war dicht neben dem Probenhalter auf dem Probenrad befestigt. Durch langsames Aufheizen innerhalb von 30-60 Minuten auf bis zu 400 °C wurden die Temperaturunterschiede zwischen Substrathalter und Probenrad gering gehalten. Die Endtemperatur wurde für 5-10 Min. beibehalten. Es ist davon auszugehen, dass die angegebenen Temperaturen die tatsächliche Temperatur unterschätzen, da sich ein Temperaturgradient zwischen Probenhalter und Probenrad in dieser Anordnung prinzipiell nicht vermeiden lässt. Die Rumpfelektronenspektren wurden nach Abkühlung des Probenrads auf unter 100 °C durchgeführt.

Das In/Sn-Verhältnis wurde durch Auswertung der Flächen unter den In3d_{5/2} und Sn3d_{5/2}-Rumpfelektronenspektren und unter Berücksichtigung der elementabhängigen Empfindlichkeitsfaktoren 5,44 für In3d_{5/2} und 6 für Sn3d_{5/2} [Pause98] bestimmt. Die so ermittelten Werte sind aufgrund des großen Fehlers im Bereich von 20-30 % als semi-quantitativ zu verstehen. Zur Angabe der Gründe hierfür wird auf Moulder et al. [Moulder92] verwiesen.

Um der in Abschnitt II.2.1.2 beschriebenen Veränderung der Austrittsarbeit der ITO/Glas-Substrate durch UV-Bestrahlung Rechnung zu tragen, wurde die ZnPc/ITO-Proben wie folgt vermessen: Der beleuchtete Bereich wurde auf der Probe mit Hilfe eines Manipulators verschoben, so dass Messungen wiederholt auf bis dahin unbestrahlten Probenabschnitten durchgeführt werden konnten. Dabei erwiesen sich Spektren als reproduzierbar, die während einer Beleuchtungsdauer von ca. 1 min auf Bereichen der Probe aufgenommen wurden, die zuvor noch nicht der UV-Strahlung ausgesetzt gewesen waren.

Berücksichtigung der Detektorauflösung in Photoelektronenspektren

Für eine genaue Bestimmung der Emissionskanten und der Kanten der molekularen Niveaus im Photoelektronenspektrum muss die Detektorauflösung berücksichtigt werden. Eine Abschätzung der Detektorauflösung findet sich in Abbildung II.3. anhand der Fermi-Kante einer Ar+-gereinigten ITO-Probe bei Raumtemperatur nach einem Verfahren von Schlaf et al. [Schlaf00]. Die Probe Abbildung II.3 wurde mit UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) gemessen. Es wurden drei Geraden an das Spektrum angepasst: eine für den Untergrund bei positiver Bindungsenergie, die zweite für das Signal bei Bindungsenergien größer als die der Kante und die dritte in die Kante selbst. Der Abstand der beiden Schnittpunkte entspricht nun der Breite der Kante mit $\Delta E_D = 0,21 \pm 0,02 \text{ eV}$. Das arithmetische Mittel der Bindungsenergie der Schnittpunkte ergibt das Fermi-Niveau (E_F). Wie in Abschnitt I.4 erwähnt, wird der Detektor so kalibriert, dass E_F bei $0,00 \text{ eV}$ auf der Bindungsenergieskala liegt. Da die thermische Verbreiterung der Fermi-Kante in der Größenordnung von $k_B T$ liegt [Kittel69], bei Raumtemperatur also 25 meV , ist hier davon auszugehen, dass die Verbreiterung auf den Detektor zurückzuführen ist. Wir können also von einer Detektorverbreiterung von $0,21 \pm 0,02 \text{ eV}$ ausgehen.

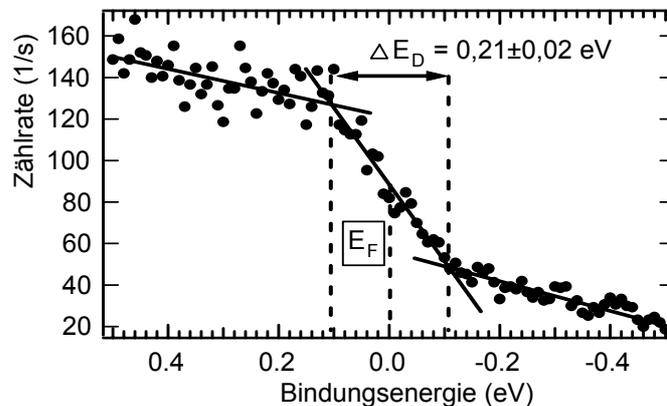


Abbildung II.3: UPS-Spektrum von Ar+-geputterten ITO auf Glas im Bereich von 0 eV Bindungsenergie. Anhand der Verbreiterung der Fermi-Kante (Fermi-Niveau $E_F = 0 \text{ eV}$ Bindungsenergie) lässt sich die Detektorverbreiterung nach dem von Schlaf et al. [Schlaf00] vorgeschlagenen Verfahren abschätzen. Zu diesem Zweck wurden drei Geraden in das Spektrum angepasst. Die Detektorverbreiterung (ΔE_D) beträgt $0,21 \pm 0,02 \text{ eV}$.

Datenanalyse der Röntgen- und Ultraviolett-Photoelektronenspektren

Zur Anpassung der XP-Spektren von Rumpfelektronenniveaus wurde das Programm „PeakFit“ verwandt. Zunächst wurde der Untergrund mit einer linearen Anpassung ermittelt und abgezogen. Anschließend wurde der Datensatz mit Voigt-Funktionen angepasst. Die Anzahl der Voigt-Linien wurde dabei so gewählt, dass eine Halbwertsbreite von $1,5 \pm 0,2 \text{ eV}$ eingehalten wurde. Im Falle gleichwertiger Anpassung mit einer unterschiedlichen Anzahl von Linien wurde von der geringeren Anzahl ausgegangen.

Die Lage der Sekundärelektronenemissionskante wurde durch Anpassung einer Geraden in das mittlere Drittel der Kante bestimmt [Schlaf99]. Zur genauen Bestimmung der Austrittsarbeit muss diese um die halbe Detektorverbreiterung, also $0,1 \text{ eV}$, in Richtung niedrigerer Bindungsenergien verschoben werden. Der Schnittpunkt der Geraden mit der x-Achse entspricht dann der Bindungsenergie der Kante. Zieht man diese von der Anregungsenergie ab ($1253,6 \text{ eV}$ im Falle von XPS, $21,22 \text{ eV}$ bei UPS), erhält man die Austrittsarbeit (vgl. Anhang A). Die mit XPS bestimmten Austrittsarbeitswerte sind jeweils die arithmetischen Mittelwerte aus mehreren Messun-

gen. In der Regel lag die Schwankung innerhalb von $\pm 0,1$ eV der angegebenen Werte. Wo dies nicht der Fall war, wird im Text darauf hingewiesen. Die Fehlerangaben umfassen also die Auflösung der Messung, geringe Schwankungen bei der Kurvenanpassung und Variationen durch die Probenpräparation.

Die Rumpfniveaus für die ZnPc-Moleküle wurden bestimmt, um die ZnPc-Schicht auf ITO/Glas-Proben auf Bandverbiegung zu untersuchen. Dafür wurden die Niveaus Zn2p und N1s gewählt, da diese Elemente für die Phthalocyanin-Moleküle spezifisch waren und nicht auf unbeschichteten ITO-Proben vorkommen. Die resultierenden Spektren (Abbildung II.20 (b) und (c)) konnten mit jeweils einer Voigt-Funktion angefüttet werden, während für In3d_{5/2} (Abbildung II.20 (a)) aufgrund mehrerer In-Verbindungen an der Oberfläche drei Voigt-Funktionen notwendig waren (vgl. Abschnitt II.2.4.1). Im letzteren Fall wurde für die Position die Komponente von In₂O₃ als das intensivste Signal als maßgeblich angenommen. Da der Abzug des Untergrunds und die Berücksichtigung der Detektorverbreiterung in den UPS-Messungen am besten anhand der UP-Spektren erläutert werden kann, wird hier zu diesem Thema auf Abschnitt II.3 verwiesen.

II.1.3 Kelvinsonden-Kraftmikroskopie

Die Kelvinsonden-Kraftmikroskopie(KPFM)-Messungen zur lokal aufgelösten Bestimmung der Austrittsarbeit von ITO/Glas-Proben werden in Abschnitt II.2 vorgestellt. Die Messungen wurden im Ultrahochvakuum ($p \leq 10^{-10}$ mbar) durchgeführt. Um den Einfluss von Kontaminationen zu minimieren, wurden die ITO-Proben nach der Präparation sofort von der staubfreien Atmosphäre in die UHV-Kammer transferiert. Das KPFM wurde im frequenzmodulierten "noncontact"-Modus betrieben. Zur Bestimmung der Austrittsarbeit wird eine konstante Spannung an die KPFM-Spitze angelegt, bei der die elektrostatische Anziehungskraft zwischen Probe und Spitze minimal wird. Diese Spannung entspricht der Austrittsarbeitendifferenz zwischen Probe und Spitze. Zur Ermittlung der Austrittsarbeit der Spitze diente im UHV gespaltenes, hochorientiertes, pyrolytisches Graphit. Das Messprinzip wurde detailliert von Th. Glatzel beschrieben [Glatzel03]. Die Energieauflösung der Austrittsarbeitmessungen betrug ca. 5 meV, die laterale Auflösung lag bei ca. 20 nm [Sommerhalter00]. Zur Auswertung der Daten wurde die Verteilung der Austrittsarbeitwerte mit einer Gauß-Kurve angepasst. Der Austrittsarbeitwert entspricht dem Maximum der Gauß-Kurve, der Fehler entspricht der Standardabweichung. Weitere Details zur Messmethode finden sich in folgenden Artikeln [Sommerhalter00, Sommerhalter99].

II.1.4 Solarzellencharakterisierung durch Quantenausbeute und IV-Kennlinien

Zur Bestimmung des Wirkungsgrades der Solarzellen wurde die Strom-Spannungs-Charakteristik (I-V-Kennlinien) bei Raumtemperatur unter Beleuchtung mit einem kommerziellen Sonnensimulator (VOSS Electronic GmbH, Modell WXS-140S-Super) mit spektraler AM1,5-Verteilung [Goetzberger94] und 100 mW/cm^2 durchgeführt. Das Gerät enthält eine Xenonlampe für den kurzwelligen Spektralbereich und eine Halogenlampe für den langwelligen Bereich. Es wird regelmäßig mit Hilfe einer Si-Referenzzelle kalibriert. Die Solarzellen werden an vier Punkten kontaktiert (je zwei für Front- und Rückkontakt), um den Effekte Kontaktwiderstände zu minimieren. Das Messgerät Keithley SMU 238 legt eine Spannung an die Solarzelle an und misst gleichzeitig den resultierenden Strom.

Die externe Quantenausbeute wurde in Lock-In-Technik mit Hilfe von monochromatisiertem Licht aus zwei Lichtquellen (Xenonlampe für den kurzwelligen Bereich, Halogenlampe für den Rest des Spektrums) in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen. Zu diesem Zweck wird das Licht von den Lampen mit einer Frequenz von ca. 68 Hz zerhackt, anschließend monochromatisiert und auf die Solarzelle fokussiert. Diese wird wie bei Messung der IV-Kennlinien an vier Punkten kontaktiert. Das von der Solarzelle erzeugte Stromsignal wird in eine Spannung umgewandelt, diese wird von dem Lock-In-Verstärker DSP 7260 verstärkt und anschließend von dem Instrument Keithley 428 gemessen. Die externe Quantenausbeute ergibt sich aus dem Verhältnis dieses Messsignals zu den Messwerten einer kalibrierten Si-Referenzzelle, die in einer unabhängigen Messung bestimmt wurden. Dadurch konnten Instabilitäten in der Beleuchtungsintensität bei den Quantenausbeute-Messungen korrigiert werden.

II.2 Chemische Beschaffenheit und Austrittsarbeit der Indium-Zinnoxid-Oberfläche

Im folgenden Abschnitt werden Messungen an Indium-Zinnoxid-Proben auf ihre chemische Oberflächenbeschaffenheit und Austrittsarbeit hin vorgestellt, um den Effekt von Oberflächenbehandlungen mit verschiedenen Säuren und dem leitenden Polymer PEDOT:PSS zu untersuchen. Die elektronische Bandanpassung der Indium-Zinnoxid (ITO)-Oberfläche als Elektrode an die Erfordernisse von elektronischen Bauelementen aus organischen Materialien ist Thema einer Reihe von Artikeln [Milliron00, Chkoda00, Bruner02, Peumans01]. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Behandlungen mit Sauerstoffplasma zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit und dadurch bedingt zu einer um $0,5$ eV niedrigeren Barriere für Lochinjektion in Organischen Leuchtdioden (OLEDs) führte [Milliron00, Chkoda00]. Allerdings zeigte sich bei Untersuchungen an organischen Solarzellen, dass O_2 -Plasmabehandlung der ITO-Schicht Oberflächendefekte verursacht, die für erhöhte Ladungsträgerrekombination verantwortlich sind und so die Quantenausbeute um ca. 10 % verringern [Xue04].

Die Beschichtung der ITO-Oberfläche mit einer zusätzlichen Polymerschicht (i.e. Poly(ethylen dioxythiophen) dotiert mit polystyrenener Sulfonsäure (PEDOT:PSS)) ergab eine Steigerung des Wirkungsgrads von organischen Solarzellen von ca. einer Größenordnung [Peumans01]. Dies wurde auf einen verbesserten Kontakt zwischen Phthalocyanin und ITO durch die gegenüber lösemittelgereinigtem ITO um $0,5$ eV höhere Austrittsarbeit der PEDOT:PSS-Schicht zurückgeführt. Eine solche PEDOT:PSS-Pufferschicht stellt zur Zeit die Standardmethode zur elektronischen Anpassung der ITO-Elektrode an eine organische Donatorschicht wie z.B. Phthalocyanin dar [Peumans01, Schilinsky02]. Diese Pufferschicht hat allerdings auch einen Nachteil: Die zusätzliche Schicht im Bauelement führt zu einem um ca. Faktor 3 höheren Serienwiderstand [Johnev05b].

Eine interessante Alternative bieten mono-molekulare Passivierungen der ITO-Elektroden. Eine Erhöhung der Austrittsarbeit konnte durch Passivierung der ITO-Elektrode mit einer chemisch gebundenen Monolage erreicht werden [Bruner02]. Nüesch et al. [Nüesch99] zeigen, dass die Austrittsarbeit der ITO-Elektroden auch durch Phosphorsäurebehandlung um $0,7$ eV erhöht werden kann. Nach Nüesch et al. [Nüesch99] führt die Behandlung mit Phosphorsäure zu Adsorption von negativ geladenen Säureionen auf der ITO-Oberfläche. So entsteht ein Oberflächendipol, der die Austrittsarbeit von ITO erhöht. Dadurch wird die Lochinjektion verbessert und der Wirkungsgrad von organischen Leuchtdioden (OLED) um bis zu zwei Größenordnungen gesteigert [Nüesch00].

In enger Zusammenarbeit mit B. Johnev [Johnev05b] wurden diese Methoden im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf organische Solarzellen angewandt und weiterentwickelt [Fostiropoulos04, Johnev05a]. Der Schwerpunkt des folgenden Kapitels wird auf die Analyse und das Verständnis der Oberflächenbehandlungen gelegt. Das Hauptaugenmerk gilt dabei den Säurebehandlungen mit Phosphorsäure und mit Periodsäure.¹ Die Ergebnisse und Interpretationen von Nüesch et al. [Nüesch99] in Bezug auf die Behandlung mit Phosphorsäure werden überprüft. Zur Behandlung

¹ Die Begründung hierfür liegt zum einen darin, dass PEDOT:PSS-Beschichtungen schon ausführlicher in der Literatur diskutiert wurden, zum anderen in der Verbesserung des Wirkungsgrades von Solarzellen durch Säurebehandlung (s. Abschnitt II.4.1).

mit Periodsäure existieren nach bestem Wissen in der Literatur keine Veröffentlichungen.

Um den Effekt der Behandlungen auf die ITO-Oberfläche zu untersuchen wird wie folgt vorgegangen: Zunächst werden die Proben mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) auf ihre chemische Oberflächenbeschaffenheit untersucht. Anschließend werden die Austrittsarbeiten ermittelt und mit den Ergebnissen zur Oberflächenchemie interpretiert.

In Abschnitt II.2.1 werden die Untersuchungen sowohl an lösemittelgereinigtem ITO und Ar^+ -gesputterten ITO vorgestellt. Lösemittelgereinigtes ITO dient als Referenzprobe, da die Lösemittelreinigung vor jeder weiteren Behandlung durchgeführt wurde. Zusätzliches Sputtern mit Ar^+ -Ionen ermöglicht die Entfernung von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen. Abschnitt II.2.2 enthält Informationen aus der Literatur über die chemische Oberflächenbeschaffenheit von PEDOT:PSS-beschichteten ITO-Proben. Diesen werden eigene Austrittsarbeitsmessungen zur Seite gestellt. Abschnitt II.2.3 befasst sich mit der chemischen Oberflächenbeschaffenheit und der Austrittsarbeit von periodsäurebehandelten ITO-Substraten. Die Austrittsarbeitsänderung wird anhand der XPS-Ergebnisse diskutiert und ein Modell der periodsäurebehandelten Oberfläche vorgestellt. Abschnitt II.2.4 schließlich widmet sich der Behandlung von ITO-Proben mit Phosphorsäure. Wie auch in den vorangegangenen Abschnitten werden XPS-Untersuchungen der Oberflächenchemie und der Austrittsarbeit präsentiert.

II.2.1 Lösemittelgereinigte und Ar^+ -gesputterte Indium-Zinnoxid-Oberflächen

In Abschnitt II.2.1.1 wird die chemische Oberflächenbeschaffenheit von lösemittelgereinigtem ITO als Referenzprobe und Ar^+ -gesputterten ITO als kohlenstofffreie Vergleichsprobe untersucht. Die Austrittsarbeitwerte dieser Proben aus Messungen mit Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS), Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Kelvinsonden-Kraftmikroskopie (KPFM) werden in Abschnitt II.2.1.2 vorgestellt und diskutiert.

II.2.1.1 Chemische Oberflächenbeschaffenheit

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) an Rumpfelektronenniveaus bietet die Möglichkeit, Oberflächen auf ihre chemischen Komponenten hin zu untersuchen. Im folgenden Abschnitt soll dies an lösemittelgereinigten und Ar^+ -gesputterten ITO/Glas-Proben geschehen. Die lösemittelgereinigten Proben sind hier Referenz für weitere Vergleiche, da vor jeder weiteren Behandlung eine Lösemittelreinigung durchgeführt wurde (s. Abschnitt II.1.1). Mittels Ar^+ -Sputtern lassen sich kohlenstoffhaltige Verunreinigungen von der ITO-Oberfläche entfernen (s. Abbildung II.4). Auf diese Weise gereinigte ITO-Proben können also Aufschluss darüber geben, welchen Einfluss adsorbierte Kohlenstoffverbindungen auf das XPS-Spektrum unbehandelter ITO/Glas-Substrate haben.

Abbildung II.4 zeigt die Übersichtsspektren von einer Ar^+ -gesputterten ITO-Probe im Vergleich mit einer lösemittelgereinigten ITO-Probe. Im Einschub ist der Bereich des $\text{C}1\text{s}$ -Rumpfniveauspektrums zu erkennen. Daraus wird ersichtlich, dass Kohlenstoff durch die Ar^+ -Behandlung nahezu vollständig entfernt wird. Zu erkennen sind darüber hinaus die Rumpfelektronenemissionen der in ITO enthaltenen Ele-

mente Indium, Zinn und Sauerstoff. Die mit SAT beschriftete Emissionslinie ist ein Satellit der $\text{In}3d_{3/2}$ -Linie und auf die $\text{Mg } K\alpha_3$ -Linie der Röntgenquelle zurückzuführen (s. Abschnitt I.4).

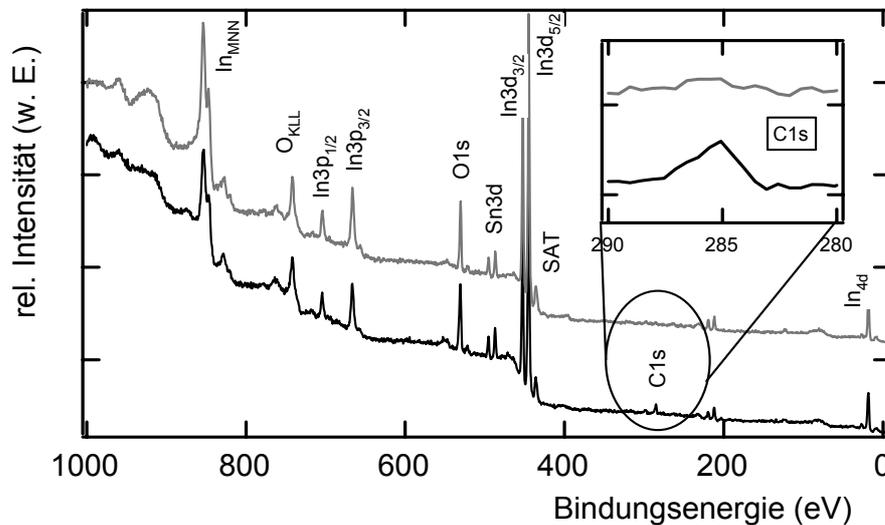


Abbildung II.4: XPS-Übersichtsspektrum einer lösemittelgereinigten (schwarze Linie) sowie einer Ar^+ -gesputterten ITO/Glas-Probe (graue Linie). Zu erkennen sind die intensiven Emissionen der Rumpfelektronen von In, Sn, O und C. Die C1s-Emission ist im Ausschnitt vergrößert. Die mit SAT beschriftete Emissionslinie ist ein Satellit der $\text{In}3d_{5/2}$ -Linie.

Für eine Analyse der chemischen Oberflächenbeschaffenheit müssen die Detailspektren der Rumpfelektronenemissionen herangezogen werden. Die Emissionslinien der $\text{O}1s$, $\text{In}3d_{5/2}$ und $\text{Sn}3d_{5/2}$ Rumpfniveaus sind in Abbildung II.5 für lösemittelgereinigte ((a)-(c)) und Ar^+ -gesputterte ITO-Proben ((d)-(f)) dargestellt. Über die Emissionsspektren und die zugehörigen Anpassungslinien sind Balken eingezeichnet. Diese symbolisieren Bindungsenergiebereiche, die in der Literatur für chemische Verbindungen der betreffenden Elemente angegeben werden und dienen der Zuordnung der Anpassungslinien. Eine genaue Aufstellung der zugrunde liegenden Literaturdaten findet sich in Anhang C.

Abbildung II.5 (a) zeigt das $\text{O}1s$ Rumpfniveauspektrum von lösemittelgereinigtem ITO. Die Anpassung des Linienverlaufs der Daten wird in Abschnitt II.1.2 näher erläutert. Der Datensatz wird von den drei Anpassungslinien A, B und C gut beschrieben, wie aus der zufälligen Verteilung des Residuums um die 0-Linie ersichtlich ist (0 entspricht hier dem linearen Untergrund, der vom Spektrum abgezogen wurde (s. Abschnitt II.1.2)). Bei Anpassung mit nur zwei Linien sind die Ausschläge des Residuums doppelt so hoch und weniger gleichmäßig verteilt.

Hingegen lässt sich das $\text{O}1s$ -Rumpfniveauspektrum von Ar^+ -gesputterten ITO in Abbildung II.5 (d) bereits mit zwei Anpassungslinien beschreiben. Bei Hinzunahme einer weiteren Linie ändert sich das Residuum kaum. Die Positionen der Linien stimmen mit den Bindungsenergien der Linien A und B aus dem $\text{O}1s$ -Spektrum lösemittelgereinigten ITOs überein, so dass sie hier mit den gleichen Buchstaben bezeichnet werden.

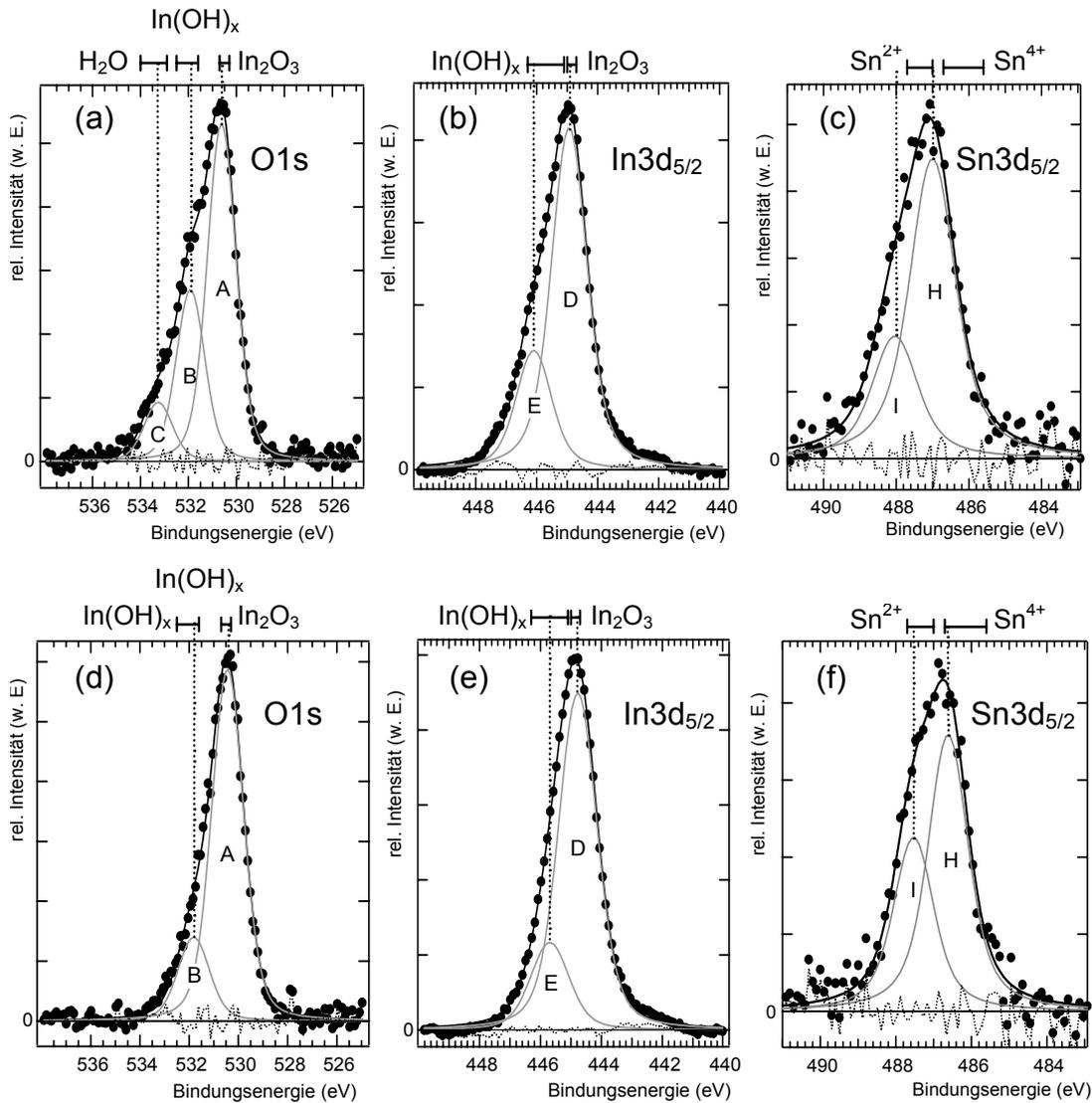


Abbildung II.5: Rumpfniveauspektren von lösemittelgereinigtem ITO (O1s (a), In_{3d_{5/2}} (b) und Sn_{3d_{5/2}} (c)) und von Ar⁺-gesputterten ITO (O1s (d), In_{3d_{5/2}} (e) und Sn_{3d_{5/2}} (f)). Die Balken über den Spektren fassen Bindungsenergiewerte aus der Literatur zusammen und dienen der Zuordnung der Emissionslinien zu chemischen Verbindungen. Eine ausführlichere Darstellung der Literaturwerte findet sich in Anhang C. Kurvenzuordnung: Punkt - Messdaten; graue Linie - Anpassungslinien, jeweils mit Großbuchstaben bezeichnet; schwarze Linie - Summe der Anpassungslinien; gepunktete Linie - Residuum.

Die Bindungsenergien der Anpassungslinien der O1s-Spektren sowie ihre Zuordnung zu chemischen Verbindungen sind in Tabelle II.1 zusammengefasst. Linie A kann dem Beitrag von In₂O₃ zugeordnet werden. Die Bindungsenergie ist auch mit O-Sn-Verbindungen wie SnO₂ kompatibel. Allerdings kann im Laufe dieses Abschnitts noch gezeigt werden, dass aufgrund des Sn-Anteils der ITO-Schicht hier ein Beitrag zur Emissionslinie von nicht mehr als 10% erwartet wird. Linie B geht auf die Emission von In(OH)_x-Verbindungen zurück. In(OH)_x steht hier für In-OH-Verbindungen, die einerseits in Form von In(OH)₃ vollständig hydroxiliert sein können und an der Oberfläche adsorbiert sind, andererseits aber in Form von InOOH-Verbindungen vorliegen können und an das Volumen-ITO gebunden sind. Nach Donley et al. [Donley02] sind diese beiden Formen von OH-Verbindungen im O1s-Spektrum nur um 0,1 eV voneinander getrennt und können so nicht zuverlässig unterschieden werden. Linie C schließlich kann der Emission von adsorbierten H₂O-

Molekülen zugeordnet werden. Dies bestätigten die Ergebnisse von Kim et al. [Kim99], die auf lösemittelgereinigtem ITO eine Monolage H_2O nachweisen konnten.

Tabelle II.1: Bindungsenergie der Emissionslinien des $\text{O}1s$ -Spektrums von lösemittelgereinigtem und Ar^+ -gesputterten ITO-Proben. Für jede Linie ist eine Interpretation angegeben, die sich auf die Literatur in Anhang C stützt.

Bindungsenergie (eV)		Emissionslinie	Interpretation
Lös.ger. ITO	Ar^+ -gesp. ITO		
530,6±0,1	530,4±0,1	A	In_2O_3
531,9±0,1	531,8±0,1	B	$\text{In}(\text{OH})_x$
533,3±0,1	-	C	H_2O

Im Vergleich der Emissionslinien von lösemittelgereinigtem und Ar^+ -gesputterten ITO lässt sich feststellen, dass Linie B in ihrer relativen Intensität von erstgenannter Probe zu letztgenannter um ca. 50 % abnimmt. Linie C verschwindet ganz. Durch den Prozess des Ar^+ -Sputterns werden also In-OH -Verbindungen teilweise und H_2O völlig von der Probenoberfläche entfernt.

Die Ergebnisse aus der Analyse der $\text{O}1s$ -Spektrums lassen sich anhand des $\text{In}3d_{5/2}$ Signals überprüfen. Die $\text{In}3d_{5/2}$ -Spektrums derselben Proben sind in Abbildung II.5 (b) (lösemittelgereinigt) und Abbildung II.5 (e) (Ar^+ -gesputtert) aufgetragen. Beide Spektren konnten mit zwei Anpassungslinien beschrieben werden. Das Hinzufügen einer weiteren Anpassungslinie führte dazu, dass zwei Linien mit derselben Bindungsenergie errechnet wurden oder das Residuum sich kaum veränderte. Eine weitere Emissionslinie, die bei beiden Proben bei ca. 442 eV Bindungsenergie auftritt, lässt sich anhand ihrer Intensität (ca. 5 % der Intensität des $\text{In}3d_{3/2}$ -Spektrums) und ihrer Bindungsenergie (10,1 eV gegenüber $\text{In}3d_{3/2}$ verschoben) auf einen Mg $\text{K}\alpha_4$ -Satelliten des $\text{In}3d_{3/2}$ -Signals zurückführen [Moulder92]. Berücksichtigung des Satelliten in Anpassungen führte zu keiner Veränderung der Bindungsenergien der Emissionslinien D und E.

Die Bindungsenergien der Anpassungslinien sowie deren Interpretation anhand der Literaturdaten aus Anhang C sind in Tabelle II.2 zusammengefasst. Emissionslinie D mit einer Bindungsenergie von 444,9 eV befindet sich in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für In_2O_3 (vgl. Anhang C). Die mit E bezeichnete Emissionslinie unterscheidet sich bei den beiden Proben in ihrer Bindungsenergie um 0,4 eV. Die einheitliche Bezeichnung ist dennoch gerechtfertigt, da beide Bindungsenergien (445,7 eV und 446,1 eV) mit der Interpretation als $\text{In}(\text{OH})_x$ -Signal kompatibel sind. Anders als im Emissionssignal des $\text{O}1s$ -Spektrums, sind bei $\text{In}3d_{5/2}$ unterschiedlich stark hydroxilierte In-OH -Verbindungen gut voneinander zu unterscheiden. So liegt laut Donley et al. [Donley02] die Bindungsenergie der $\text{In}(\text{OH})_3$ -Linie 0,6 eV höher als die der InOOH -Linie. Demnach sind die beiden mit E bezeichneten Emissionslinien auf $\text{In}(\text{OH})_x$ -Emission zurückzuführen, wobei im Falle von lösemittelgereinigtem ITO ein höherer Anteil stark hydroxiliertes In-OH -Verbindungen (z.B. $\text{In}(\text{OH})_3$) vorliegt.

Tabelle II.2: Bindungsenergie der Emissionslinien des $\text{In}3d_{5/2}$ -Spektrums von lösemittelgereinigtem und Ar^+ -gesputterten ITO. Für jede Linie ist eine Interpretation angegeben, die sich auf die Literatur in Anhang C stützt.

Bindungsenergie (eV)		Emissionslinie	Interpretation
Lös.ger. ITO	Ar^+ -gesp. ITO		
444,9±0,1	444,8±0,1	D	In_2O_3
446,1±0,1	445,7±0,1	E	$\text{In}(\text{OH})_x$

Wie bereits beim O1s-Spektrum ist auch beim $\text{In}3d_{5/2}$ -Spektrum die relative Intensität der $\text{In}(\text{OH})_x$ -Linie nach dem Ar^+ -Sputtern deutlich reduziert (um 30 %). Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass $\text{In}(\text{OH})_x$ -Verbindungen an der Oberfläche durch das Ar^+ -Sputtern zu einem Teil entfernt werden.

Abbildung II.5 (c) und (f) stellen die $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Rumpfniveauspektren von lösemittelgereinigtem und Ar^+ -gesputtertem ITO dar. In beiden Fällen ließen sich die Spektren mit zwei Emissionslinien anpassen. Die Hinzunahme einer weiteren Linie führte kaum zu einer Verringerung des Residuums.

Die Bindungsenergiewerte und Interpretationen der Emissionslinien von $\text{Sn}3d_{5/2}$ sind in Tabelle II.3 zusammengefasst. Sn besetzt in ITO die Gitterplätze von In, es liegt also nicht in SnO_2 -Kristallstruktur vor [Hartnagel95]. Darauf beruht auch der Dotierungsmechanismus von Sn in ITO. Sn^{4+} wirkt in In_2O_3 -Struktur als Elektronendonator [Hartnagel95]. Hier werden die beiden Emissionslinien des Spektrums als Sn^{2+} und Sn^{4+} interpretiert. Diese Deutung stimmt für Ar^+ -gesputtertes ITO gut mit der Literatur überein. Bei lösemittelgereinigtem ITO liegen die Bindungsenergien ca. 0,3 eV über den von Lee et al. [Lee02] angegebenen Werten. Da Hydroxilierung zu bis zu 1 eV höheren Bindungsenergien führt [Donley02], ist die Erklärung wahrscheinlich ein Anteil von Sn-OH-Verbindungen. Wie sich auch am $\text{In}3d_{5/2}$ -Spektrum erkennen ließ, wird dieser Anteil durch Ar^+ -Sputtern verringert und damit werden die Bindungsenergien niedriger.

Tabelle II.3: Bindungsenergie der Emissionslinien des $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Spektrums von lösemittelgereinigtem und Ar^+ -gesputtertem ITO. Für jede Linie ist eine Interpretation angegeben, die sich auf die Literatur in Anhang C stützt.

$\text{Sn}3d_{5/2}$			
Bindungsenergie (eV)		Emissions- linie	Interpretation
Lös.ger. ITO	Ar^+ -gesp. ITO		
487,0±0,1	486,6±0,1	H	Sn^{2+}
488,0±0,1	487,5±0,1	I	Sn^{4+}

Mit dem in Abschnitt II.1.1 beschriebenen Verfahren wurde ein In/Sn-Verhältnis von 10 ± 2 für die lösemittelgereinigte ITO-Probe und von 13 ± 3 für die Ar^+ -gesputterten ITO-Probe bestimmt. Im Rahmen des Fehlers ändert sich also das Verhältnis durch den Sputterprozess nicht.

Zusammenfassend lassen sich also über die chemische Oberflächenbeschaffenheit der unbehandelten ITO-Proben durch Analyse der Rumpfniveauspektren folgende Aussagen treffen:

- Die Oberfläche lösemittelgereinigter ITO-Substrate besteht neben In_2O_3 auch aus $\text{In}(\text{OH})_x$, H_2O und kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen. Letztere sowie H_2O können durch Ar^+ -Sputtern nahezu vollständig von der Oberfläche entfernt werden. Die $\text{In}(\text{OH})_x$ -Verbindungen werden durch den Sputterprozess reduziert.
- Das In/Sn-Verhältnis beträgt ca. 10 zu 1.
- Sn liegt in Form von Sn^{2+} und Sn^{4+} vor.

Diese Erkenntnisse sind in einem Modell der Oberfläche von lösemittelgereinigtem ITO zusammengefasst (Abbildung II.6). Dieses Modell für die Oberflächensammensetzung von lösemittelgereinigtem ITO wurde von Donley et al. [Donley02] vorgeschlagen und kann durch die XPS-Ergebnisse bei lösemittelgereinigten ITO-Proben der vorliegenden Arbeit bestätigt werden. Kohlenstoffhaltige Verunreinigungen und adsorbiertes Wasser wurden im Modell nicht berücksichtigt.

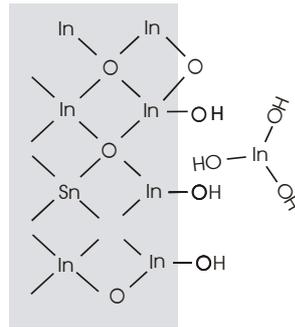


Abbildung II.6: Modell der lösemittelgereinigten ITO-Oberfläche nach Donley et al. [Donley02].

Neben den unterschiedlich stark hydroxilierten In-OH-Verbindungen an der Oberfläche erkennt man in Abbildung II.6 Sn-Atome an In-Gitterplätzen und Sauerstofffehlstellen, die zur n-Dotierung von ITO beitragen [Hartnagel95].

II.2.1.2 Vergleich der Austrittsarbeitsbestimmung durch Ultraviolett- und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie sowie durch Kelvinsonden-Kraftmikroskopie

In Veröffentlichungen finden sich große Unterschiede in den Austrittsarbeitswerten für lösemittelgereinigtes ITO. Die Spanne reicht von $3,9$ [Chkoda00] über $4,15$ [Song01] bis $4,7$ eV [Yu01] und weist somit auf große Variationen zwischen den unterschiedlichen ITO-Proben hin. Aus diesem Grund war es nötig, eigene Austrittsarbeitmessungen bei vergleichbarer Oberflächenkonditionierung durchzuführen. Ergänzend zu den Messungen an lösemittelgereinigtem ITO wurden ITO-Substrate Ar⁺-gesputtert, um eine Oberfläche frei von Kohlenstoffkontamination durch Luftexposition zu erhalten (vgl. Abbildung II.4).

Die Austrittsarbeit lässt sich sowohl mit UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) als auch mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmen [Schlaf01]. Wegen der geringeren Linienbreite des UV-Lichts (3 meV für He I UV gegenüber 680 meV für Mg K α -Röntgenstrahlung) und seiner Freiheit von Bremsstrahlung war in der Vergangenheit UPS die gebräuchlichere Methode [Yu01, Mason99]. Es gibt jedoch Beobachtungen in der Literatur, denen zufolge die He I-Strahlung der UV-Quelle die Austrittsarbeit von lösemittelgereinigten ITO-Proben verringert [Schlaf01, Tadayyon04]. Schlaf et al. [Schlaf01] berichten, dass diese Beeinflussung der Austrittsarbeit nicht auftritt, wenn die Probe mit Mg K α -Strahlung beleuchtet wird.

Dieser Effekt wurde in der vorliegenden Arbeit durch Messungen mit UPS (He I) und XPS (Mg K α) überprüft. Abbildung II.7 zeigt das Photoemissionsspektrum im Bereich der Sekundärelektronenemissionskante einer mit Phosphorsäure behandelten ITO/Glas Probe¹ mit XPS (a) und mit UPS (b) aufgenommen. Die schwache Emission um $1249,5$ eV in den XPS-Spektren ist vermutlich auf gestreute Elektronen zurückzuführen, die aus dem Aluminiumfenster der Röntgenröhre herausgeschlagen wurden [Schlaf01].

¹ Bei dieser Probe wurde der Effekt besonders deutlich, trat aber in qualitativ gleicher Weise auch bei unbehandelten ITO-Proben auf. Details zu der Behandlung finden sich in Abschnitt II.1.1.

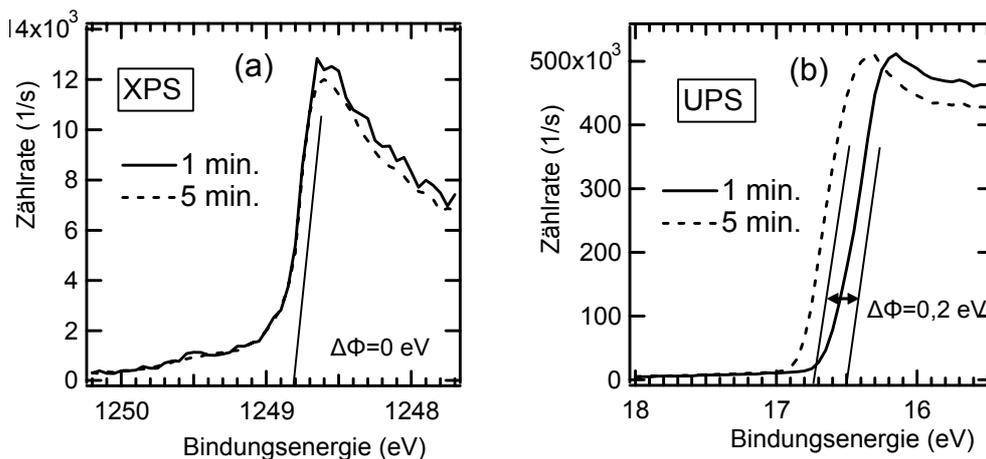


Abbildung II.7: Photoemissionsspektrum einer phosphorsäurebehandelten (vgl. Abschnitt II.2.1) ITO/Glas Probe mit Röntgenanregung (a) und unter UV-Beleuchtung (b). Die Spektren wurden je nach einer und nach fünf Minuten Bestrahlung aufgenommen. Die Austrittsarbeitänderung durch die Bestrahlung ist mit $\Delta\Phi$ angegeben und war für die phosphorsäurebehandelte Probe besonders deutlich.

Sowohl bei der XPS-Messung als auch bei der UPS-Messung wurde das erste Spektrum nach einer Minute Bestrahlung, das zweite nach 5 Minuten Bestrahlung gemessen. Wie ersichtlich wird, ändert sich die Bindungsenergieposition der Emissionskante und damit die Austrittsarbeit durch die Röntgenstrahlung nicht. Ermittelt man die Austrittsarbeit mit Hilfe des in Abschnitt II.1.2 beschriebenen Verfahrens (durch die Gerade angedeutet), erhält man einen Wert von $4,8 \pm 0,1$ eV. Der durch UPS nach 1 min Bestrahlung gewonnene Wert liegt bei $4,7 \pm 0,1$ eV und stimmt damit im Rahmen des Fehlers mit dem ersten Wert überein. Allerdings verschiebt sich die Emissionskante schon nach 5 Min. Bestrahlung um 0,2 eV in Richtung höherer Bindungsenergien. Die Austrittsarbeit gemäß der zweiten UPS-Messung beträgt also nur noch $4,5 \pm 0,1$ eV. Damit kann hier die Verringerung der Austrittsarbeit durch UV-Bestrahlung bestätigt werden [Schlaf01, Tadayyon04]. Diese Verringerung wird durch XPS-Messungen nach der UV-Bestrahlung reproduziert.

Es konnte ebenfalls bestätigt werden, dass die Verringerung der Austrittsarbeit bei Ar^+ -gesputterten ITO/Glas-Proben nicht auftritt [Schlaf01]. Die Tatsache, dass allein bei Ar^+ -gesputterten (kohlenstofffreien) ITO-Substraten die Austrittsarbeit von der UV-Bestrahlungszeit unabhängig war, lässt vermuten, dass die Austrittsarbeitverringerung bei zuvor luftexponierten Proben durch Wechselwirkung der UV-Strahlung mit kohlenstoffhaltigen Adsorbaten bedingt ist.

Wie die Messung in Abbildung II.7 zeigt, liefern UPS-Messungen mit Bestrahlungszeiten im Bereich von einer Minute Austrittsarbeitswerte, die mit den Ergebnissen aus XPS-Messungen übereinstimmen. Da sich jedoch die Werte aus XPS-Messungen als unabhängig von der (Röntgen-)Bestrahlungsdauer erwiesen haben, wurde im Sinne maximaler Reproduzierbarkeit die Austrittsarbeit standardmäßig mit XPS bestimmt.

Die Austrittsarbeiten von lösemittelgereinigtem und von Ar^+ -gesputterten ITO-Proben aus eigenen Messungen sowie Literaturdaten sind in Tabelle II.4 zusammengefasst. Für lösemittelgereinigtes ITO wurden in der vorliegenden Arbeit im Mittel $4,2$ eV gemessen. Von neun gemessenen Proben lagen acht im Bereich von $4,2 \pm 0,2$ eV. Dabei reichten die Messergebnisse von $4,0$ eV bis zu $4,6$ eV, in letzterem Fall für eine Probe, die nach der Reinigung einige Tage in einem Exzikator aufbewahrt wurde und

somit Verunreinigungen aus der Luft länger ausgesetzt war. Aufgrund dieser großen Varianz wurde der Fehler mit $\pm 0,2 \text{ eV}$ angegeben. Im Unterschied dazu lagen die Messwerte von Ar^+ -gesputterten ITO immer innerhalb $4,1 \pm 0,1 \text{ eV}$. Entsprechend ist auch hier das Fehlerintervall mit $\pm 0,1 \text{ eV}$ angegeben.

Tabelle II.4: Austrittsarbeitswerte (Φ) von lösemittelgereinigten und Ar^+ -gesputterten ITO/Glas-Proben aus eigenen Messungen und aus der Literatur. Die eigenen Messungen wurden mit XPS vorgenommen, für die Literaturwerte ist jeweils angegeben, ob die Messung mit XPS oder UPS erfolgte.

Probe	Φ aus vorliegender Arbeit (XPS) (eV)	Literaturdaten		
		Φ (eV)	Methode	Ref.
ITO/Glas – lösemittelgereinigt	$4,2 \pm 0,2$	3,9	UPS	Chkoda00
		4,15	UPS	Song01
		4,5	UPS	Hill04
		4,7	XPS	Yu01
ITO/Glas – Ar^+ -gesputtert	$4,1 \pm 0,1$	3,9	UPS	Song01
		4,2	UPS	Peisert00
		4,3	XPS	Schlaf01

Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Werte bestätigen die Daten von Song et al. [Song01] lösemittelgereinigtes sowie von Peisert et al. [Peisert00] für Ar^+ -gesputtertes ITO (vgl. Tabelle II.4).

Um eine Vorstellung von der Variation der Austrittsarbeit zu bekommen, wurden im Rahmen der Dissertation von B. Johnev [Johnev05b] Messungen lösemittelgereinigter und Ar^+ -gesputterter ITO/Glas-Proben an einem Ultrahochvakuum Kelvinsondenkraftmikroskop (UHV-KPFM) vorgenommen (s. Abschnitt II.1.3). Diese Methode erlaubt die lokal aufgelöste Messung von Austrittsarbeiten nahezu mit der lateralen Auflösung eines herkömmlichen Rasterkraftmikroskops (AFM) von ca. 20 nm [Sommerhalter00]. Die Ergebnisse sind in Tabelle II.9 gemeinsam mit den entsprechenden Austrittsarbemessungen durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) aufgetragen.¹

Tabelle II.5: Austrittsarbeitswerte von Messungen mit XPS und mit KPFM im Vergleich. Die angegebene Schwankungsbreite der KPFM-Messwerte ist nicht als Fehler, sondern als Inhomogenität zu verstehen.

Probe	Φ (XPS) (eV)	Φ (KPFM) (eV)
ITO lösemittelgereinigt	$4,2 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,2$
ITO Ar^+ -gesputtert	$4,1 \pm 0,1$	$4,30 \pm 0,01$

Nach Tabelle II.5 stimmen die XPS-Messwerte recht gut mit den Werten aus KPFM-Messungen überein. Auch die leichte Abweichung von ca. $+0,2 \text{ eV}$ für Ar^+ -gesputterte ITO-Oberflächen ist verständlich, da im Falle von XPS die Elektronen bevorzugt an Orten mit niedriger Austrittsarbeit in das Vakuum übertreten. Dies kann z.B. an Korngrenzen geschehen, die kleiner als die Ortsauflösung des KPFM von ca. 20 nm sind [Sommerhalter00], so dass mit XPS niedrigere Austrittsarbeiten gemessen werden.

¹ Auch bei KPFM-Messungen an lösemittelgereinigten ITO-Proben traten erhebliche Variationen in der Austrittsarbeit auf, die in der Fehlerangabe in Tabelle II.5 berücksichtigt sind. In Übereinstimmung mit den XPS-Messungen wurden Abweichungen nach oben von bis zu $+0,4 \text{ eV}$ gemessen.

II.2.2 PEDOT:PSS-beschichtete Indium-Zinnoxid-Oberflächen

Thema der folgenden beiden Abschnitte ist sind die Oberflächenbeschaffenheit und Austrittsarbeit der PEDOT:PSS-Beschichtung auf ITO-Proben, die eine Standardmethode zur elektronischen Bandanpassung in organischen Solarzellen darstellt [Peumans01]. Abschnitt II.2.2.1 gibt einen kurzen Überblick über Literaturergebnisse zur chemischen Oberflächenbeschaffenheit von PEDOT:PSS-Schichten. In Abschnitt II.2.2.2 werden eigene Austrittsarbetsmessungen mittels XPS vorgestellt und diskutiert.

II.2.2.1 Chemische Oberflächenbeschaffenheit von PEDOT:PSS-beschichteten Oberflächen

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die chemische Oberflächenbeschaffenheit von PEDOT:PSS-Schichten auf ITO/Glas-Proben gegeben werden. Zu diesem Zweck wird auf Literaturdaten zurückgegriffen.

Poly(3,4-Ethylendioxythiophen) (PEDOT) ist ein leitendes Polymer. Die Struktur von PEDOT ist in Abbildung II.8 (a) wiedergegeben. In Kombination mit Poly(styrener Sulfonsäure) (PSS) als Dotand (bzw. Gegenion) lässt sich mit PEDOT eine wässrige Dispersion herstellen [Groenendaal00]. Aus der Dispersion heraus können mit diesem Material stabile, transparente und leitfähige (10 S/cm) Schichten aufgebracht werden [Groenendaal00].

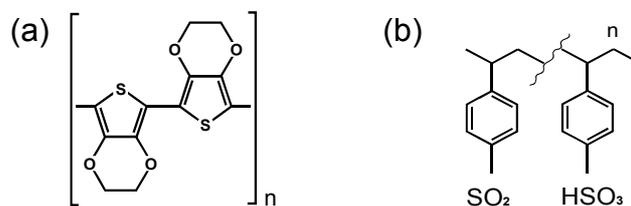


Abbildung II.8: Strukturformeln von (a): Poly(3,4-Ethylendioxythiophen) (PEDOT) und von (b): Poly(styrener Sulfonsäure) (PSS).

Diese Schichten bestehen aus mehreren Komponenten. Greczynski et al. [Greczynski01] konnten mit XPS-Messungen diese Komponenten als PSSH, PSS—Na⁺, PEDOT und PEDOT⁺ identifizieren. Es findet Phasenseparation von PEDOT und PSS statt. So sind PEDOT:PSS-Schichten aus PEDOT-reichen Agglomeraten zusammengesetzt, die von einer 3-4 nm dicken PSS-reichen Schicht umgeben sind [Greczynski01]. Die PSS-reiche Schale hat schlecht leitenden Charakter [Jönsson03]. Ihre Dicke kann durch Variationen in den Präparationsbedingungen (z.B. Hinzufügen des Lösungsmittels Sorbitol) verringert werden [Jönsson03].

II.2.2.2 Austrittsarbeit von PEDOT:PSS-beschichteten Indium-Zinnoxid-Oberflächen

Die Literaturangaben für Austrittsarbeiten von PEDOT:PSS-Schichten variieren stark von $4,4 \text{ eV}$ ([Xing97], UPS-Messung von selbst synthetisiertem PEDOT:PSS)

bis $5,2\text{--}5,3\text{ eV}$ ([Brown99], Kelvin-Probe-Messung von nicht näher beschriebenen PEDOT:PSS-Schichten). Aus diesem Grund mussten Austrittsarbeytmessungen der in der vorliegenden Arbeit hergestellten PEDOT:PSS (P70)-Schichten auf ITO-Substraten durchgeführt werden.

Interessanterweise traten Veränderungen der Austrittsarbeit durch UV-Bestrahlung, wie sie in Abschnitt II.2.1.2 an lösemittelgereinigten ITO/Glas-Proben beschrieben werden, bei PEDOT:PSS (P70)-beschichteten ITO-Oberflächen nicht auf. Die Austrittsarbeiten der PEDOT:PSS(P70)-Schicht wurden dennoch wie in Abschnitt II.2.1.2 mit XPS bestimmt, um eine möglichst gute Vergleichbarkeit mit den Austrittsarbeytmessungen an den ITO-Proben zu gewährleisten.

Für PEDOT:PSS(P70)-Schichten wurde eine Austrittsarbeit von $\Phi=4,6\pm0,1\text{ eV}$ gemessen. Damit kann der Wert von Greczynski et al. [Greczynski01] $\Phi=4,7\text{ eV}$ bestätigt werden. Dieser Wert wurde für Schichten aus dem gleichen Ausgangsmaterial wie in der vorliegenden Arbeit (Baytron P, s. Abschnitt II.1.1) ermittelt.

UPS-Experimente von Greczynski et al. [Greczynski01] zeigen, dass PEDOT:PSS metallisches Verhalten bei der Bandanpassung an Grenzflächen zu Metallen zeigt. Die Austrittsarbeit der PEDOT:PSS-Schicht ist unabhängig von der Austrittsarbeit des metallischen Substrats. Die Vakuumniveaus an der Grenzfläche zwischen PEDOT:PSS und Metall zeigen einen Versatz in Höhe der Differenz der Austrittsarbeiten, der sich als Grenzflächendipol interpretieren lässt. Dieses Verhalten ist in dem Energieschema der ITO-PEDOT:PSS (P70)-Grenzfläche in Abbildung II.9 berücksichtigt, das mit Hilfe eigener Austrittsarbeytmessungen erstellt wurde.

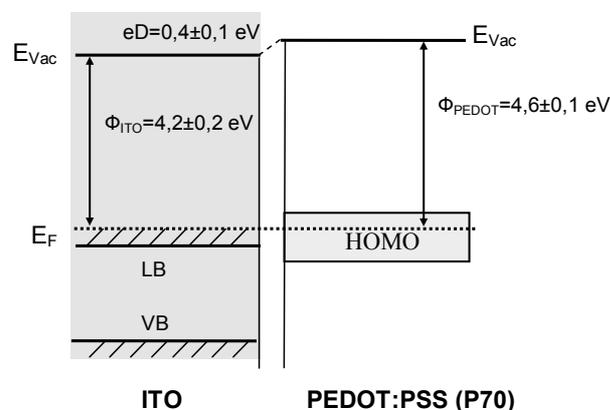


Abbildung II.9: Energiediagramm der ITO-PEDOT:PSS(P70)-Grenzfläche. Das Schema basiert auf eigenen Austrittsarbeytmessungen und Ergebnissen zur Bandanpassung zwischen ITO und PEDOT:PSS, die den Quellen [Greczynski01] und [Xing97] entnommen sind.

II.2.3 Periodsäurebehandelte Indium-Zinnoxid-Oberflächen

In den beiden folgenden Abschnitten wird der Einfluss der Behandlung der Indium-Zinnoxid-(ITO)-Oberfläche mit Periodsäure (HIO_4) untersucht. Zu diesem Thema konnten in der Literatur kaum Angaben gefunden werden. Das Konzept ist jedoch ähnlich wie für die Behandlung mit Phosphorsäure (H_3PO_4), die erstmals von Nüesch et al. [Nüesch99] untersucht wurde. Durch das Aufbringen von Säuremolekülen, die aus Atomen mit hoher Elektronegativität bestehen (auf der

külen, die aus Atomen mit hoher Elektronegativität bestehen (auf der Paulingskala für Sauerstoff: 3,44, Iod: 2,66, zum Vergleich Indium: 1,78 [Winter05]), wird auf der Oberfläche ein Dipol erzeugt, der die Austrittsarbeit der Probe durch Anheben des lokalen Vakuumniveaus vergrößert.

II.2.3.1 Chemische Modifikation von Indium-Zinnoxid-Oberflächen durch Periodsäure

Wie bereits in Abschnitt II.2.1.1 wird die chemische Modifikation der Indium-Zinnoxid-Oberfläche mit Hilfe der XPS-Rumpfniveauspektren von $\text{Sn}3d_{5/2}$, $\text{O}1s$ und $\text{In}3d_{5/2}$ untersucht. Hier wird zusätzlich noch das Rumpfniveauspektrum von $\text{I}3d_{5/2}$ herangezogen, um Iodverbindungen nachzuweisen, die möglicherweise durch die Periodsäurebehandlung (HIO_4) auf der Oberfläche abgelagert werden.

Das $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Spektrum unterscheidet sich bei periodsäurebehandelten ITO-Substraten nicht wesentlich von dem Spektrum von lösemittelgereinigten ITO-Substraten. Demzufolge ist Sn im Rahmen der Messgenauigkeit nicht an chemischen Reaktionen beteiligt. Zur detaillierten Diskussion des $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Spektrums wird deshalb auf Abschnitt II.2.1.1 verwiesen.

In Abbildung II.10 (a) ist das $\text{O}1s$ -Spektrum für periodsäurebehandeltes ITO aufgetragen. Das Spektrum konnte mit den drei Emissionslinien A, B und C angepasst werden. Bei einer Anpassung mit lediglich zwei Emissionslinien verdreifachte sich das Residuum. Die Bindungsenergie der Linien sowie ihre Zuordnung zu chemischen Verbindungen sind in Tabelle II.6 zusammengefasst.

Tabelle II.6: Bindungsenergie der Emissionslinien des $\text{O}1s$ -Spektrums von periodsäurebehandeltem ITO. Für jede Linie ist eine Interpretation angegeben, die sich auf die Literatur in Anhang C stützt.

O1s		
Bindungsenergie (eV)	Emissions- linie	Interpretation
530,4±0,1	A	In_2O_3 und In_xIO_4
531,9±0,1	B	$\text{In}(\text{OH})_x$
533,4±0,1	C	H_2O

Emissionslinie A lässt sich In_2O_3 zuordnen. Allerdings haben auch IO_4 -Verbindungen wie NaIO_4 die gleiche Bindungsenergie [Sherwood76]. Es ist also nicht auszuschließen, dass z.B. auch In_xIO_4 einen Beitrag zu dieser Emissionslinie liefert. Linie B geht auf $\text{In}(\text{OH})_x$ -Verbindungen zurück. Diese umfassen unterschiedlich stark hydroxilierte Verbindungen wie $\text{In}(\text{OH})_3$ und InOOH . Linie C lässt sich auf adsorbiertes H_2O auf der ITO-Oberfläche zurückführen.

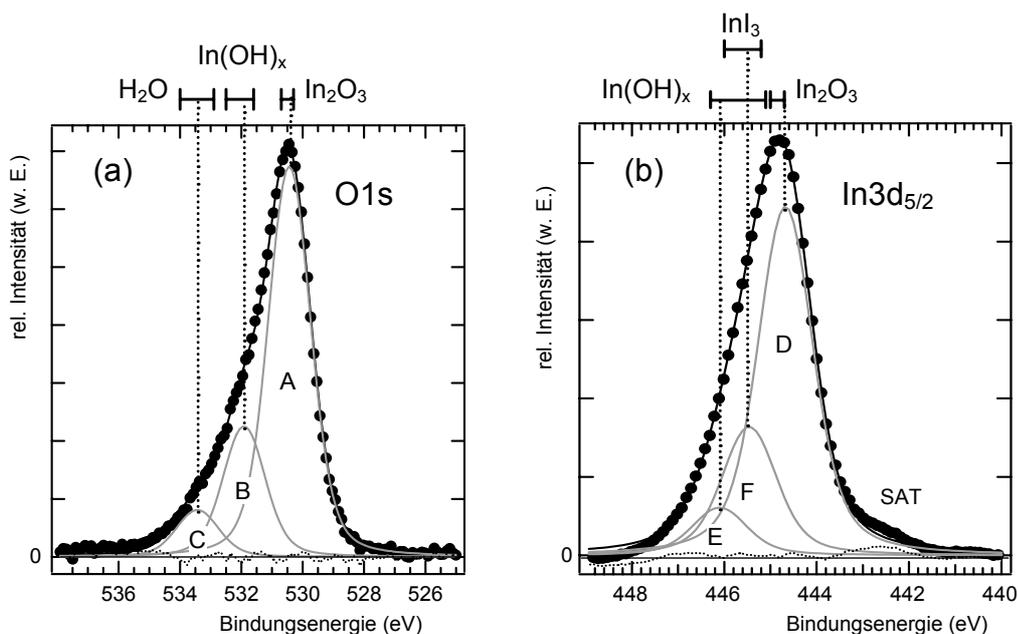


Abbildung II.10: Rumpfniveauspektren von periodensäurebehandeltem ITO (O1s (a), In3d_{5/2} (b)). Die Balken über den Spektren fassen Bindungsenergiewerte aus der Literatur zusammen und dienen der Zuordnung der Emissionslinien zu chemischen Verbindungen. Eine ausführlichere Darstellung der Literaturwerte findet sich in Anhang C. Kurvenzuordnung – Punkt -: Messdaten; graue Linien - Anpassungslinien, jeweils mit Großbuchstaben bezeichnet; schwarze Linie -: Summe der Anpassungslinien; gepunktete Linie -: Residuum. SAT steht für Satellit (s. Text).

Insgesamt unterscheiden sich die Positionen der Emissionslinien um maximal $0,2 \text{ eV}$ von den Emissionslinien im O1s-Spektrum lösemittelgereinigten ITOs (s. Abschnitt II.2.1.1). Hier können folglich noch keine Rückschlüsse auf eine chemische Veränderung der Probe gezogen werden. Interessanterweise ist das Intensitätsverhältnis der Emissionslinien jedoch anders als bei lösemittelgereinigtem ITO, da sich die In₂O₃-Komponente zur In(OH)₃-Komponente wie 3 zu 1 verhält (im anderen Fall wie 2 zu 1). Unter der Annahme, dass hier eine ähnliche Verbindung wie InIO₄ mit einer Bindungsenergie von $530,4 \text{ eV}$ vorliegt, lässt sich das abweichende Amplitudenverhältnis dadurch erklären, dass ein Teil der OH-Gruppen zugunsten der Iodverbindung abgebaut wurden und in die Emissionslinie bei $530,4 \text{ eV}$ mit einfließt.

Das In3d_{5/2}-Emissionsspektrum der periodensäurebehandelten ITO/Glas-Probe in Abbildung II.10 (b) kann mit den drei Emissionslinien D, E und F angepasst werden. Eine Anpassung mit nur zwei Linien führt zu einem dreimal größeren Residuum. Die Bindungsenergien dieser Linien sind im Vergleich mit Literaturdaten in Tabelle II.7 zusammengefasst.

Tabelle II.7: Bindungsenergie der Emissionslinien des In3d_{5/2}-Spektrums von periodensäurebehandeltem ITO. Für jede Linie ist eine Interpretation angegeben, die sich auf die Literatur in Anhang C stützt.

In3d _{5/2}		
Bindungsenergie (eV)	Emissionslinie	Interpretation
444,7±0,1	D	In ₂ O ₃
445,5±0,1	F	InIO ₄
446,3±0,1	E	In(OH) _x

Emissionslinie A lässt sich In_2O_3 zuordnen (vgl. Abschnitt II.2.4). Linie B wurde bereits bei lösemittelgereinigtem ITO in Abschnitt II.2.1.1 als $\text{In}(\text{OH})_x$ identifiziert. Im Unterschied zu lösemittelgereinigten Proben tritt hier aber gegenüber unbehandeltem ITO eine weitere Linie bei $445,5 \text{ eV}$ auf (Linie C). Die Emission bei etwa $442,5 \text{ eV}$ (SAT) wurde in ähnlicher Form von Nelson et al. [Nelson87] beobachtet und „shake-up“-Effekten zugeschrieben. Donley et al. [Donley02] zeigen ebenfalls ein $\text{In}3d_{5/2}$ -Signal mit einem ähnlichen Merkmal, gehen aber nicht näher darauf ein. In der vorliegenden Arbeit wird diese Linie folgendermaßen interpretiert: Anpassung der Schulter ergibt eine Komponente mit einer Bindungsenergie von $443,0 \text{ eV}$. Diese passt zu dem Al $K\alpha_3$ -Satelliten der $\text{In}3d_{3/2}$ -Emissionslinie, da die erwartete Bindungsenergie des Al $K\alpha_3$ -Satelliten bei $442,7 \text{ eV}$ und ca. 7 % der Amplitude des $\text{In}3d_{3/2}$ -Spektrums liegt (s. Tabelle I.1). Diese Intensität erklärt auch die stärkere Ausprägung der Schulter gegenüber den In-Spektren in Abschnitt II.2.1.1, denn dort wird die Schulter von dem Mg $K\alpha_4$ -Satelliten verursacht, der gegenüber dem Al $K\alpha_3$ -Satelliten um $-0,3 \text{ eV}$ verschoben ist und ca. 30 % weniger Intensität aufweist.

Emissionslinie C deutet darauf hin, dass die Behandlung mit Periodsäure zu einer chemischen Reaktion führt, an der Indium beteiligt ist. Leider ließen sich zu den Bindungsenergien des $\text{In}3d_{5/2}$ -Spektrums von In-I-Verbindungen in der Literatur kaum Angaben finden. Als einziger Wert kann $445,2\text{-}446,0 \text{ eV}$ für InI_3 angegeben werden [Wagner78]. Aufgrund der Datenlage erfolgt eine weitere Diskussion anhand des $\text{I}3d$ -Spektrums.

Auf der Probe konnte ein deutliches $\text{I}3d$ -Signal nachgewiesen werden, das in $3d_{3/2}$ und $3d_{5/2}$ aufgespalten ist (Abbildung II.11). Von der Messung des Übersichtsspektrums (1. Messung ohne vorangegangene Bestrahlung der Probe) konnte zum Detailspektrum (2. Messung nach ca. 40 Min. Al $K\alpha$ -Bestrahlung) bereits eine Veränderung des Signals festgestellt werden. Die Maxima des Detailspektrums liegen um ca. 4 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben.

Das Detailspektrum wurde mit vier Emissionslinien angepasst (d.h. zwei Emissionslinien für die $\text{I}3d_{3/2}$ -Emission sowie zwei für die $3d_{5/2}$ -Emission). Die nächstgrößere Linienanzahl (sechs Emissionslinien) führte bereits zu keinem sinnvollen Ergebnis mehr, da zwischen den Komponenten der Abstand zwischen den beiden $\text{I}3d$ -Emissionen ($11,5 \text{ eV}$ [Moulder92]) nicht erhalten blieb und das Linienverhältnis der Komponenten für $3d_{3/2}$ und $3d_{5/2}$ nicht übereinstimmte. Allerdings sind bei der Anpassung mit vier Linien die Halbwertsbreiten mit $2,4 \text{ eV}$ deutlich größer als die erwarteten $1,6 \text{ eV}$ [Moulder92]. Dies ist ein Hinweis darauf, dass noch weitere Iodverbindungen zu dem Signal beitragen, die aber aufgrund des geringen Verhältnisses von Signal zu Rauschen nicht ermittelt werden können.

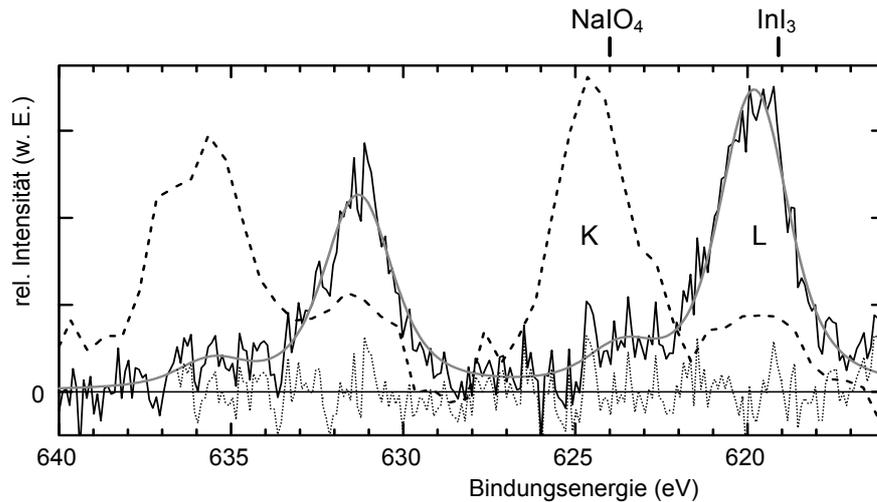


Abbildung II.11: I_{3d} -Emissionsspektrum: Messungen vor (gestrichelte Linie) und nach ca. 40 Minuten $Al\ K\alpha$ Bestrahlung durch die Röntgenröhre (durchgezogene schwarze Linie). Die 1. Messung wurde mit den in Abschnitt II.1.2 genannten Parametern eines Übersichtsspektrums, die 2. mit denen eines Detailspektrums aufgenommen. Die 2. Messung wurde mit 4 Emissionslinien angepasst, deren Summe als graue Linie in der Abbildung dargestellt ist.

Eine Übersicht der Emissionslinien und ihrer Interpretation findet sich in Tabelle II.8. Die in der 1. Messung stärker vertretene Linie K von $I_{3d_{5/2}}$ bei ca. $623,7\ eV$ liegt mit ihrer Bindungsenergie in der Nähe sauerstoffhaltiger Iodverbindungen ($NaIO_4$ bei $624,0\ eV$ [Sherwood76], I_2O_5 bei $623,3\ eV$ [ebd.], HIO_3 bei $623,1\ eV$ [ebd.]). Die Komponente bei $619,8\ eV$ hingegen weist eine Bindungsenergie ähnlich der von reinem Iod auf ($619,9\ eV$ [Sherwood76]). Sherwood beobachtete die Entstehung von Iod während des Messvorgangs an einer Iodsäure-Probe (HIO_3). Möglicherweise kann hier ein ähnlicher Vorgang an Periodsäure (in gelöster Form: HIO_4) beobachtet werden. Dieser erklärt allerdings nicht die zusätzliche Komponente im $In_{3d_{5/2}}$ -Signal.

Tabelle II.8: Bindungsenergie der Emissionslinien des $I_{3d_{5/2}}$ -Spektrums von periodsäurebehandeltem ITO. Für Linie K ist $X-InIO_4$ als Interpretation angegeben, die sich auf die Literatur in Anhang C stützt. Das X steht hier für die Oberfläche, an die das Indium-Atom gebunden ist.

$I_{3d_{5/2}}$		
Bindungsenergie (eV)	Emissions- linie	Interpretation
$619,8 \pm 0,2$	L	keine Aussage
$623,7 \pm 0,2$	K	$X-InIO_4$

Folgende Interpretation ist mit den Bindungsenergien von $In_{3d_{5/2}}$ und I_{3d} gemäß der Literatur (s. Anhang C) kompatibel: Das H^+ -Ion der Säure reagiert mit einer OH-Gruppe der Oberfläche zu Wasser und lässt eine ungesättigte In-Bindung zurück. Mit dieser reagiert das IO_4^- -Ion, so dass $X-InIO_4$ entsteht. Das X deutet an, dass In dabei noch an die Oberfläche gebunden ist. Diese Interpretation ist Basis des Modells der ITO-Oberfläche, das im folgenden Abschnitt im Zusammenhang mit der Austrittsarbeit diskutiert wird (Abbildung II.15 (a) in Abschnitt II.2.3.2).

Es ist bekannt, dass MIO_4 -Verbindungen (M steht für Metall) thermisch unter Abspaltung von H_2O , O_2 und I_2 zerfallen [Downs73]. Gelegentlich entsteht dabei auch das Metalliodid MI_x . Die eben vorgestellten XPS-Ergebnisse deuten darauf hin, dass

ein ähnlicher Prozess unter der Bestrahlung mit Röntgenlicht abläuft, wobei molekulares Iod oder InI_x entsteht.

II.2.3.2 Austrittsarbeit periodensäurebehandelter Indium-Zinnoxid-Oberflächen

In dem folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Behandlung mit Periodensäure auf die Austrittsarbeit von Indium-Zinnoxid (ITO)/Glas-Proben untersucht. Wie erwähnt, konnte zu diesem Thema kaum Literatur gefunden werden.

Wie bei lösemittelgereinigten und Ar^+ -gesputterten ITO-Proben wurden auch bei periodensäurebehandelten ITO-Proben im Rahmen der Dissertation von B. Johnev [Johnev05b] UHV-KPFM-Messungen vorgenommen. Das Ergebnis ist zusammen mit dem XPS-Messwert in Tabelle II.9 eingetragen.

Tabelle II.9: Austrittsarbeit periodensäurebehandelter ITO-Proben mit den beiden Messmethoden XPS und KPFM. Das für die KPFM-Ergebnisse angegebene Intervall bezeichnet nicht den Fehler, sondern lokale Schwankungen in der Austrittsarbeit der Probe. Zum Vergleich sind die Messwerte lösemittelgereinigter ITO-Proben aus Abschnitt II.2.1.2 hinzugefügt.

Probe	Φ (XPS) (eV)	Φ (KPFM) (eV)
ITO lösemittelgereinigt	$4,2 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,2$
ITO periodensäurebehandelt	$4,8 \pm 0,1$	$4,991 \pm 0.007$

Bemerkenswert an den KPFM-Messwerten der periodensäurebehandelten ITO-Proben ist die außerordentlich hohe Homogenität der Austrittsarbeit in der Größenordnung von unter 10 meV . Dies spricht dafür, dass die Proben gleichmäßig beschichtet worden sind.

Sowohl mit XPS als auch mit KPFM kann eine deutliche Steigerung der Austrittsarbeit von $0,6 \pm 0,1 \text{ eV}$ der periodensäurebehandelten Proben im Vergleich zu lösemittelgereinigtem ITO festgestellt werden. Im Folgenden soll diskutiert werden, ob diese Steigerung durch Bandverbiegung oder einen Oberflächendipol bedingt ist und wie diese zustande kommen. Zur Unterscheidung zwischen Bandverbiegung und Oberflächendipol müssen neben der Austrittsarbeit die Bindungsenergien der Rumpfniveaus betrachtet werden (aus Abschnitt II.2.3.1). Dafür wurden jeweils Emissionslinien gewählt, die eindeutig der ITO-Oberfläche (nicht Adsorbaten) zugeordnet werden konnten. Dies waren für $\text{O}1s$ - und $\text{In}3d_{5/2}$ -Spektren die Anpassungslinien von In_2O_3 . Bei periodensäurebehandelten ITO-Oberflächen sind diese Linien um $-0,2 \text{ eV}$ gegenüber lösemittelgereinigten ITO/Glas-Proben verschoben. Also liegt der Anteil der Bandverbiegung an der Austrittsarbeitsänderung ($+0,6 \text{ eV}$) bei $0,2 \text{ eV}$, der Anteil des Oberflächendipols bei $0,4 \text{ eV}$.

Ein Modell¹ der chemischen Beschaffenheit der periodensäurebehandelten ITO-Oberfläche, das mit Hilfe der XPS-Messungen aus Abschnitt II.2.3.1 erstellt wurde, ist in Abbildung II.12 (a) dargestellt. Die Informationen über Grenzflächendipol, Bandverbiegung und Austrittsarbeit wurden in einem Energieschema in Abbildung II.12 (b) zusammengefasst.

¹ Kohlenstoffhaltige Verunreinigungen und adsorbiertes Wasser wurden bei dem Modell nicht berücksichtigt.

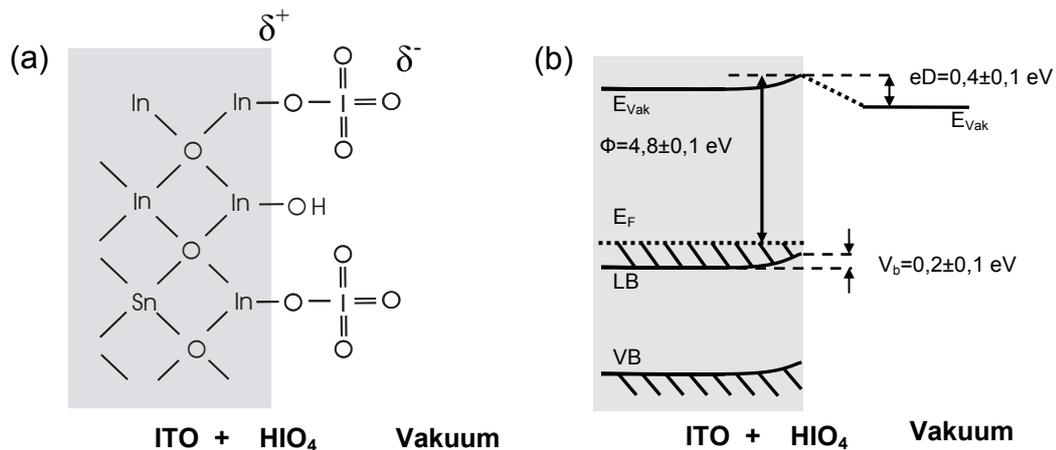


Abbildung II.12: (a) Modell der ITO-Oberfläche nach Periodsäure(HIO_4)-Behandlung. Die hohe Elektronegativität der IO_4^- -Gruppe führt zu einem Grenzflächendipol mit negativer Ladung auf der Seite des Vakuums. (b) Energieschema der periodsäurebehandelten ITO-Oberfläche mit Leitungsband (LB) und Valenzband (VB) und Vakuumniveau E_{vak} . V_b und eD bezeichnen die durch die Behandlung mit Periodsäure entstandene Bandverbiegung bzw. den Grenzflächendipol.

Der Oberflächendipol ist mit Hilfe von Abbildung II.12 (a) leicht zu erklären. Wie bereits erwähnt, haben sowohl Sauerstoff als auch Iod im Vergleich zu In eine hohe Elektronegativität (auf der Paulingskala O: 3,44, I: 2,66, zum Vergleich In: 1,78 [Winter05]). Lagert sich nun ein Periodsäureion (IO_4^-) an die ITO-Oberfläche an, steigt dort die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen und es bildet sich ein Dipol, bei dem die negativen Ladungen auf der Vakuumseite liegen. Dieser hebt das lokale Vakuumniveau an und ist damit für eine erhöhte Austrittsarbeit verantwortlich Abbildung II.12 (b).

Zur Begründung der Bandverbiegung eignet sich folgende Erklärung: Wie in Abschnitt II.2.3.1 festgestellt, verändert sich der chemische Zustand des Iods auf der Oberfläche durch Bestrahlung. Da Metall- IO_4^- -Verbindungen unter Abspaltung von Sauerstoff zerfallen [Downs73], kann der so erzeugte Sauerstoff Sauerstofffehlstellen im ITO absättigen und somit die Donatorkonzentration herabsetzen [Hartnagel95]. Dies führt dann zu einer Bandverbiegung zu geringeren Bindungsenergien und somit einer Erhöhung der Austrittsarbeit.

II.2.4 Behandlung der Indium-Zinnoxid-Oberfläche mit Phosphorsäure

Die Behandlung von Indium-Zinnoxid-Elektroden mit Phosphorsäure (H_3PO_4) wurde zuerst von Nüesch et al. [Nüesch99] angewandt, um die Austrittsarbeit zu erhöhen und das Material auf diese Weise besser an organische Schichten anzupassen. Es ist allerdings schon gezeigt worden, wie stark die Literaturangaben in Bezug auf die Austrittsarbeit von Indium-Zinnoxid (ITO) variieren (vgl. Abschnitt II.2.1.2), so dass eigene Austrittsarbemessungen an phosphorsäurebehandelten ITO-Substraten vorgenommen werden mussten. Zudem geht aus dem Artikel von Nüesch et al. [Nüesch99] hervor, dass die ITO-Oberfläche durch die Säurebehandlung chemisch nicht modifiziert wird. Diese Aussage soll im Folgenden mit Hilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) überprüft werden.

II.2.4.1 Chemische Modifikation der Indium-Zinnoxid-Oberfläche durch Phosphorsäurebehandlung

In der vorliegenden Arbeit wurden ITO-Substrate mit Phosphorsäure oder alternativ mit einer Kombination von Salzsäure (HCl) und Phosphorsäure behandelt (vgl. Abschnitt II.1.1). Die Vorbehandlung von Salzsäure erfolgte mit dem Ziel, die ITO-Oberfläche für die Wechselwirkung mit der schwächeren Phosphorsäure zu aktivieren. Im folgenden Abschnitt werden beide Verfahren mit XPS an Rumpfelektronenniveaus untersucht und verglichen.

Da die $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Spektren bei phosphorsäurebehandeltem ITO sich nicht signifikant von den $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Spektren von lösemittelgereinigtem ITO unterscheiden, werden sie hier nicht näher diskutiert. Im Rahmen der Messgenauigkeit war Zinn nicht an chemischen Reaktionen durch die Säurebehandlung beteiligt.

In Abbildung II.13 sind die $\text{O}1s$ $\text{In}3d_{5/2}$, und $\text{P}2p$ Rumpfniveauspektren von phosphorsäurebehandeltem ITO mit ((a)-(c)) und ohne ((d)-(e)) Salzsäurevorbehandlung dargestellt. Die $\text{O}1s$ -Spektren werden für beide Proben mit drei Emissionslinien angepasst. Bei nur zwei Linien ist das Residuum drei mal größer, bei vier Linien ergibt sich keine signifikante Verringerung.

Die Zuordnung der $\text{O}1s$ Emissionslinien mit Hilfe von Literaturdaten ist in Tabelle II.10 zusammengefasst. Emissionslinie A hat bei beiden Proben ihr Maximum bei $530,6 \pm 0,1 \text{ eV}$ und kann damit wie in Abschnitt II.2.1.1 In_2O_3 zugeordnet werden. Emissionslinie B liegt bei $532,0 \pm 0,1 \text{ eV}$ (Salz- und Phosphorsäurebehandlung) bzw. $532,1 \pm 0,1 \text{ eV}$ und kann damit wie im Falle von lösemittelgereinigtem ITO (Abschnitt II.2) den Verbindungen $\text{In}(\text{OH})_x$ zugerechnet werden. Allerdings liegt laut Literatur das Signal für InPO_4 ([Wager81] bzw. InH_xPO_4 [Thurgate90] ebenfalls bei einer Bindungsenergie von $532,0 \text{ eV}$. Eine klare Unterscheidung ist hier also nicht möglich und wird anhand des Phosphor- $2p$ -Emissionsspektrums näher diskutiert (s.u.). Emissionslinie C liegt bei $533,3 \pm 0,1 \text{ eV}$ ($533,5 \pm 0,1 \text{ eV}$) und ist damit mit der Interpretation in Abschnitt II.2.1.1 eines Signals durch adsorbiertes H_2O verträglich.

Tabelle II.10: Bindungsenergie der Emissionslinien des $\text{O}1s$ -Spektrums von phosphorsäurebehandeltem ITO mit und ohne Salzsäurevorbehandlung. Für jede Linie ist eine Interpretation angegeben, die sich auf die Literatur in Anhang C stützt.

Bindungsenergie (eV)		Emissionslinie	Interpretation
ITO+HCl* H_3PO_4	ITO+ H_3PO_4		
530,6±0,1	530,6±0,1	A	In_2O_3
532,0±0,1	532,1±0,1	B	$\text{In}(\text{OH})_x$ oder InH_xPO_4
533,3±0,1	533,5±0,1	C	H_2O

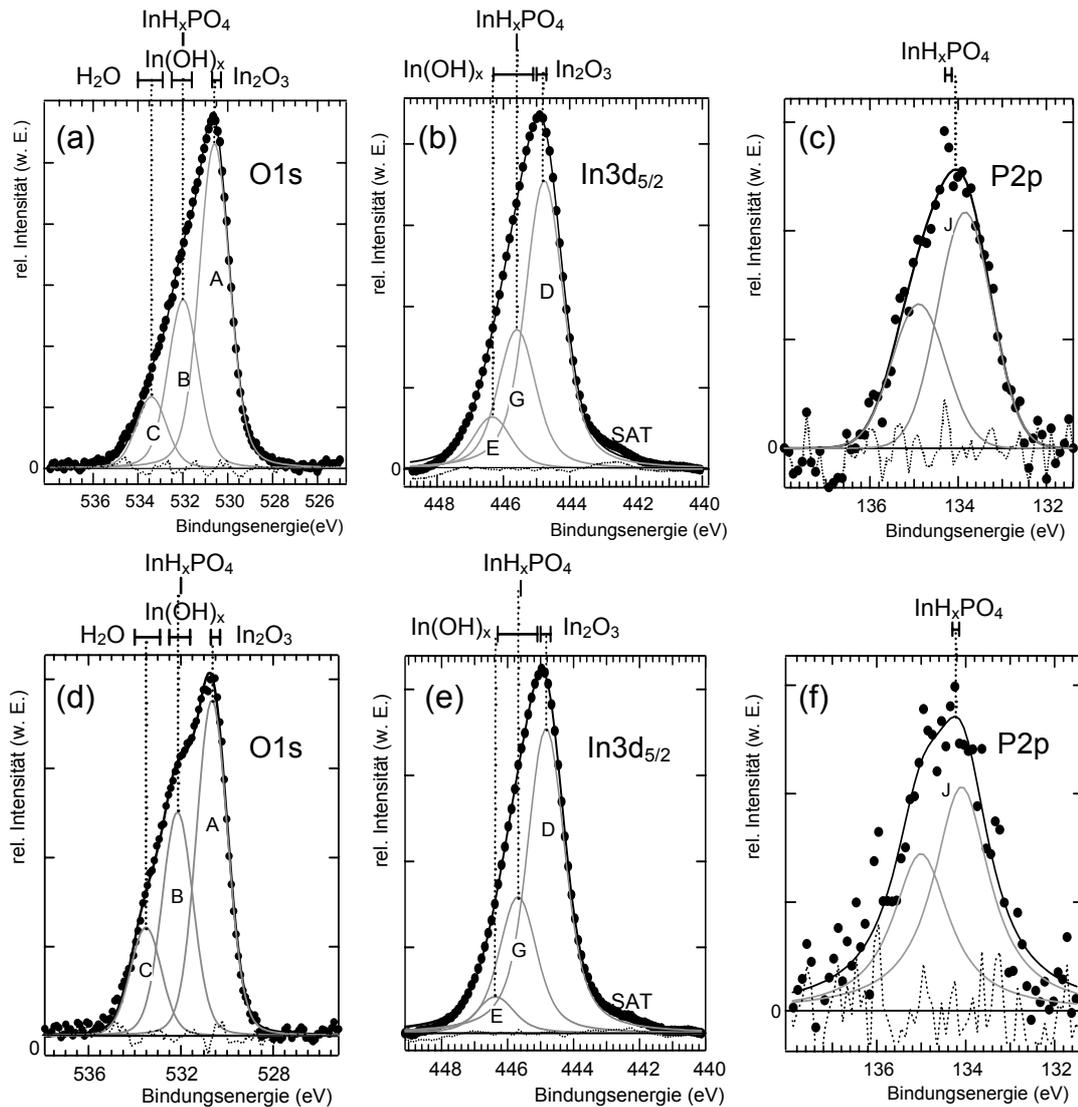


Abbildung 11.13: O1s, In3d_{5/2} und P2p Rumpfniveauspektren von HCl und H₃PO₄-behandelten (O1s (a), In3d_{5/2} (b) und P2p (c)) sowie von H₃PO₄-behandelten ITO-Oberflächen (O1s (d), In3d_{5/2} (e) und P2p (f)). Die Balken über den Spektren fassen Bindungsenergiewerte aus der Literatur zusammen und dienen der Zuordnung der Emissionslinien zu chemischen Verbindungen. Eine ausführlichere Darstellung der Literaturwerte findet sich in Anhang C. Kurvenzuordnung: Punkt - Messdaten; graue Linie - Anpassungslinien, jeweils mit Großbuchstaben bezeichnet; schwarze Linie - Summe der Anpassungslinien; gepunktete Linie - Residuum. SAT steht für Satellit (s. Text).

Das In3d_{5/2}-Spektrum sowohl von mit Salz- und Phosphorsäure behandelter ITO-Oberflächen als auch von nur mit Phosphorsäure behandelter ITO-Oberflächen konnte mit drei Emissionslinien angepasst werden. Bei nur zwei Emissionslinien war das Residuum mehr als doppelt so groß, vier Emissionslinien konnten das Residuum nicht weiter verkleinern. Die Bindungsenergie der Emissionslinien des In3d_{5/2}-Emissionsspektrums und ihre Interpretation ist in Tabelle II.11 zusammengefasst.

Tabelle II.11: Bindungsenergie der Emissionslinien des $In3d_{5/2}$ -Spektrums von phosphorsäurebehandeltem ITO mit und ohne Salzsäurevorbehandlung. Für jede Linie ist eine Interpretation angegeben, die sich auf die Literatur in Anhang C stützt.

Bindungsenergie (eV)		Emissions- linie	Interpretation
ITO+HCl*H ₃ PO ₄	ITO+H ₃ PO ₄		
444,8±0,1	444,8±0,1	D	In ₂ O ₃
446,3±0,1	446,4±0,1	E	In(OH) _x
445,6±0,1	445,7±0,1	G	InH _x PO ₄

Wie bereits beim O1s-Spektrum kann auch hier zwischen mit Salz- und Phosphorsäure behandelten ITO-Oberflächen und nur mit Phosphorsäure behandelten ITO-Oberflächen kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Die Emissionslinien D ($444,8\pm 0,1$ eV (lös.ger.: $444,8\pm 0,1$ eV)) und E ($446,3\pm 0,1$ eV bzw. $446,4\pm 0,1$ eV (lös.ger.: $446,1\pm 0,1$ eV)) stimmen in ihren Positionen mit denen von lösemittelgereinigtem ITO überein und können als In₂O₃ (D) und InOH_x (E) interpretiert werden. Allerdings weisen die phosphorsäurebehandelten Proben gegenüber lösemittelgereinigtem ITO die zusätzliche Emissionslinie G bei $445,6\pm 0,1$ eV auf. Die Bindungsenergie der Linie G ist identisch mit dem für InPO₄ in der Literatur bestimmten Wert [Wager81, Mouton90].

Die In3d_{5/2} Daten rechtfertigen die Annahme, dass ein zusätzlicher chemischer Zustand auf der Probe durch die Säurebehandlung entstanden ist. Die Vermutung liegt nahe, dass Phosphor an der Reaktion beteiligt ist. Tatsächlich kann Phosphor auf den phosphorsäurebehandelten Proben anhand seines 2p-Signals nachgewiesen werden (Abbildung II.13 (c) und (f)). Das P2p-Signal ist in 2p_{1/2} und 2p_{3/2} aufgespalten. Die beiden Komponenten sind aber nur $0,84$ eV voneinander getrennt [Moulder92], so dass sie hier nicht aufgelöst werden können. Allerdings lässt sich das 2p-Signal mit zwei Emissionslinien gut anpassen (Abbildung II.13 (c) und (f)). Die beiden Maxima sind dann in guter Übereinstimmung mit [Moulder92] um $0,84$ eV bei salz- und phosphorsäurebehandeltem ITO ($0,91$ eV bei ausschließlich mit Phosphorsäure behandeltem ITO) getrennt, während bei Anpassung mit vier Emissionslinien der Abstand der Emissionslinien von 2p_{1/2} und 2p_{3/2} nicht mit der Literatur kompatibel ist [Moulder92].

Da sich die Literaturdaten in der Regel auf das Maximum des gesamten P2p-Signals beziehen (P2p_{1/2} und P2p_{3/2}), wird hier die Bindungsenergie der Summe der beiden Anpassungslinien zum Vergleich mit der Literatur herangezogen und mit dem Buchstaben J bezeichnet (Tabelle II.12). Nach diesen Ergebnissen lässt sich wieder zwischen den beiden Phosphorsäurebehandlungen (mit und ohne Salzsäurevorbehandlung) kein Unterschied feststellen.

Tabelle II.12: Bindungsenergie der Summe der Emissionslinien des P2p-Spektrums von phosphorsäurebehandeltem ITO mit und ohne Salzsäurevorbehandlung. Für jede Linie ist eine Interpretation angegeben, die sich auf die Literatur in Anhang C stützt.

Bindungsenergie (eV)		Emissions- linie	Interpretation
ITO+HCl*H ₃ PO ₄	ITO+H ₃ PO ₄		
134,2±0,1	134,1±0,2	J	X-InH _x PO ₄

Folgende Interpretation erscheint angesichts der Behandlung der Probe mit Phosphorsäure naheliegend: Ein H^+ -Ion der Säure reagiert mit einer OH-Gruppe der Oberfläche zu Wasser und lässt eine ungesättigte In-Bindung zurück. Das In-Atom an der ITO-Oberfläche reagiert dann mit den Phosphorsäureionen $H_2PO_4^-$ oder HPO_4^{2-} , so dass $X-InH_2PO_4$ oder $X-InHPO_4$ ¹ entsteht. Die Reaktion von In_2O_3 mit Phosphorsäure (H_3PO_4) zu den Reaktionsprodukten $X-InPO_4$, $X-InHPO_4$ und $X-InH_2PO_4$ wurde auch bereits in der Literatur beschrieben [Sun03]. Die P2p Bindungsenergie der Verbindungen $In_yH_xPO_4$ wird mit $134,3\text{ eV}$ angegeben [Thurgate90] und stimmt somit mit dem hier gemessenen Wert überein.

Zu Beantwortung der Frage, wie viele Wasserstoffatome in $X-InH_xPO_4$ vorkommen, liefert eine Betrachtung der H_3PO_4 -Lösung Hinweise. So kommt bei einem realistischen pH-Wert einer 1 M Lösung von ca. 1 nur das $H_2PO_4^-$ -Ion vor [Holleman76]. Aus diesem Grund erscheint die Verbindung $X-InH_2PO_4$ am wahrscheinlichsten. Das daraus resultierende Modell der ITO-Oberfläche (Abbildung II.15 (a) in Abschnitt II.2.4.2) wird im Zusammenhang mit der Austrittsarbeit im folgenden Abschnitt diskutiert.

In Abbildung II.14 ist das Ergebnis eines Ausheizexperimentes dargestellt. Aufgenommen wurden die P2p-Signale einer Probe bei Raumtemperatur und nach jeweils $130\text{ }^\circ\text{C}$, $300\text{ }^\circ\text{C}$ und $400\text{ }^\circ\text{C}$ Ausheizschritten (vgl. Abschnitt II.1.2). Dabei fällt auf, dass die phosphorhaltige Passivierung thermisch sehr stabil ist. Bis $300\text{ }^\circ\text{C}$ bleibt Position und Form des Signals unverändert! Nach $400\text{ }^\circ\text{C}$ lässt sich immer noch das Phosphorsignal messen, das allerdings leicht zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist. Erst ab über $300\text{ }^\circ\text{C}$ ändert sich also der chemische Zustand des Phosphors auf der Oberfläche. Da sich die Amplitude nicht ändert (also die Menge des Phosphors an der Oberfläche in etwa gleich bleibt), stützen diese Ergebnisse noch einmal die Vermutung einer chemisch gebundenen Passivierungsschicht.

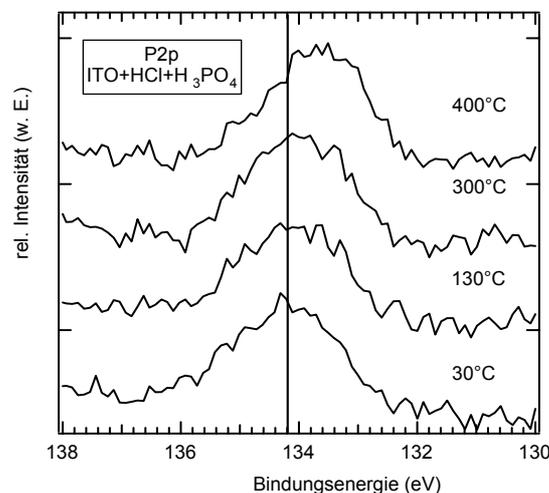


Abbildung II.14: P2p-Spektrum von lösemittelgereinigtem und mit HCl und H_3PO_4 behandeltem ITO nach verschiedenen Ausheizschritten. Die Kurven sind zur besseren Unterscheidung vertikal verschoben worden.

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu Aussagen von Nüesch et al. [Nüesch99]. Sie stellen die Hypothese auf, dass die Säureionen auf der Oberfläche lediglich adsorbiert sind und zusammen mit OH^+ -Gruppen eine doppelte Ionenschicht bilden. In

¹ Diese Verbindungen sind nicht als eigenständige Moleküle zu verstehen, da das In noch an die ITO-Oberfläche gebunden sein kann. Dies soll auch mit der Schreibweise $X-InH_xPO_4$ angedeutet werden.

der vorliegenden Arbeit weisen jedoch die XPS-Ergebnisse darauf hin, dass eine chemische Reaktion zwischen der Phosphorsäure und der Probe stattfindet.

II.2.4.2 Austrittsarbeit phosphorsäurebehandelter Indium-Zinnoxid-Oberflächen

An Indium-Zinnoxid-Oberflächen konnte durch Nüesch et al. [Nüesch99] mittels UPS-Messungen eine Steigerung der Austrittsarbeit um $0,7$ eV durch die Behandlung mit Phosphorsäure (H_3PO_4) beobachtet werden. Zur Überprüfung dieser Aussage wurden die Austrittsarbeiten der beiden Proben aus dem vorangegangenen Abschnitt (ITO behandelt mit H_3PO_4 bzw. HCl und H_3PO_4) mit XPS bestimmt (s. Abschnitt II.2.1.2). Die Messwerte sind im Vergleich mit den Daten aus KPFM-Messungen [Johnev05b] in Tabelle II.13 aufgetragen.

Tabelle II.13: Austrittsarbeit phosphorsäurebehandelter ITO-Proben mit den beiden Messmethoden XPS und KPFM. Das für die KPFM-Ergebnisse angegebene Intervall bezeichnet nicht den Fehler, sondern lokale Schwankungen in der Austrittsarbeit der Probe. Zum Vergleich sind die Messwerte lösemittelgereinigter ITO-Proben aus Abschnitt II.2.1.2 hinzugefügt.

Probe	Φ (XPS) (eV)	Φ (KPFM) (eV)
ITO lösemittelgereinigt	$4,2 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,2$
ITO beh. mit $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$	$4,6 \pm 0,1$	-
ITO beh. mit H_3PO_4	$4,8 \pm 0,1$	$5,030 \pm 0.017$

Aus Tabelle II.13 ist ersichtlich, dass durch die Behandlung mit Phosphorsäure die Austrittsarbeit um $0,4$ - $0,6$ eV gegenüber lösemittelgereinigten ITO-Proben gesteigert werden kann. Der geringe Unterschied in der Austrittsarbeit von phosphorsäurebehandeltem ITO mit und ohne HCl -Vorbehandlung von $0,2$ eV ist aufgrund des Fehlers von $\pm 0,1$ eV nur wenig signifikant zu nennen. Da die beiden Probenoberflächen chemisch weitgehend identisch sind, ist der geringe Unterschied in der Austrittsarbeit wahrscheinlich auf einen etwas geringeren Bedeckungsgrad mit H_xPO_4 -Molekülen der salz- und phosphorsäurebehandelten Probe zurückzuführen.

Wie in Abschnitt II.2.3.2 kann durch Auswertung der Rumpfelektronenniveaus bestimmt werden, ob die Austrittsarbänderung auf Bandverbiegung oder einen oberflächendipol zurückgeht. Es kann hier festgestellt werden, dass die höhere Austrittsarbeit durch Phosphorsäurebehandlung alleine durch einen oberflächendipol zu erklären ist. Ein Modell der Oberfläche von phosphorsäurebehandeltem ITO ist in Abbildung II.15 (a) dargestellt.

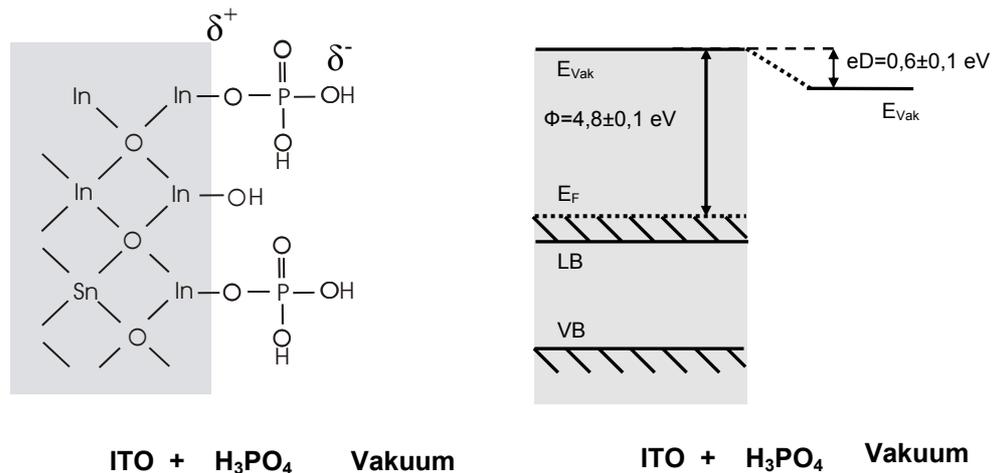


Abbildung 11.15: (a) Modell der ITO-Oberfläche nach Behandlung mit Phosphorsäure (ohne HCl-Vorbehandlung). Die hohe Elektronegativität der H_2PO_4 -Gruppe führt zu einem Grenzflächendipol mit negativer Ladung auf der Seite des Vakuums. (b) Energieschema derselben Oberfläche mit Leitungsband (LB), Valenzband (VB) und Vakuumniveau. Der Grenzflächendipol wird mit eD bezeichnet.

Die Entstehung des Oberflächendipols ist mit Blick auf das Modell Abbildung 11.15 (a) leicht verständlich. Die H_2PO_4 -Gruppen, die chemisch an die ITO-Oberfläche gebunden sind, bestehen aus Atomen mit höherer Elektronegativität als der von In-Atomen (Indium 1,78, Phosphor: 2,19, Wasserstoff: 2,20 und Sauerstoff: 3,44 auf der Paulingskala nach [Winter05]). Durch die Elektronegativitätsdifferenz erhöht sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen im Bereich der H_2PO_4 -Gruppe, so dass sich ein Dipol mit relativ negativer Ladung (δ^-) auf der Seite des Vakuums ausbildet. Durch den Dipol erhöht sich das lokale Vakuumniveau relativ zum ITO-Fermi-Niveau und bedingt so eine höhere Austrittsarbeit. Dies ist in einem Energiediagramm in Abbildung 11.15 (b) dargestellt.

II.2.5 Zusammenfassung

In Abschnitt II.2 konnte mit Hilfe von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)-Messungen gezeigt werden, dass eine Behandlung von lösemittelgereinigten Indium-Zinnoxid-Proben sowohl mit Periodsäure als auch mit Phosphorsäure zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit um $0,6 \text{ eV}$ führt. In beiden Fällen ist dies größtenteils auf einen Oberflächendipol zurückzuführen. Wie eine XPS-Analyse der chemischen Oberflächenbeschaffenheit der säurebehandelten ITO-Proben ergeben hat, entsteht der Dipol durch die chemische Reaktion von Säureionen mit der ITO-Oberfläche. Im Falle der Phosphorsäurebehandlung ist diese chemisch gebundene Schicht deutlich stabiler gegenüber Bestrahlung mit Röntgenlicht und Heizen der ITO-Proben als bei der Periodsäurebehandlung.

II.3 Elektronischer Übergang von Indium-Zinnoxid zu Phthalocyanin

Im folgenden Abschnitt werden UV-Photoelektronenspektroskopie-Messungen der höchsten besetzten Niveaus am Übergang von Indium-Zinnoxid (ITO) zu Phthalocyanin vorgestellt. Ziel der Messungen ist die Erstellung eines Energieschemas, das die höchsten besetzten Niveaus darstellt. Diese sind in der hier untersuchten Phthalocyanin-C₆₀-Solarzelle für den Transport von Löchern vom Phthalocyanin in die ITO-Elektrode verantwortlich. Die Messungen wurden exemplarisch für lösemittelgereinigtes ITO und für phosphorsäurebehandeltes ITO jeweils im Übergang zu ZnPc durchgeführt. Diese beiden Behandlungen wurden für die Untersuchung aus folgenden Gründen ausgewählt: Lösemittelgereinigtes ITO dient als Vergleichsprobe. Bei der Phosphorsäurebehandlung handelt es sich, wie erwähnt, um ein für organische Solarzellen neues Verfahren, das in diesem Zusammenhang bisher kaum untersucht wurde. Wie in Abschnitt II.4.1 gezeigt wird, kann mit Hilfe dieser Behandlung der Wirkungsgrad der Solarzellen um durchschnittlich nahezu 50 % gesteigert werden. Durch den Vergleich der Energieschemata dieser beiden Übergänge wird der Einfluss der Behandlung auf den elektronischen Übergang diskutiert. Im Mittelpunkt steht dabei die Frage, ob durch die Behandlung der Versatz der besetzten Niveaus von ITO zu ZnPc verändert wird.

Ergänzt werden die UPS-Untersuchungen für Valenzbandspektroskopie durch die Bestimmung ausgewählter Rumpfelektronenniveaus von ZnPc sowie von ITO mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS). Die Kombination dieser beiden Methoden dient der sicheren Unterscheidung von Grenzflächendipolen und Bandverbiegungen (vgl. Abschnitt I.4.3).

Dieses Vorgehen hat sich bereits in mehreren Untersuchungen als effektiv erwiesen [Schlaf99, Shimada98]. Während einige Studien zum Übergang von ITO zu Phthalocyanin veröffentlicht sind, unterscheiden sie sich von der vorliegenden Arbeit in der Präparation. So wurde eine andere ITO-Behandlung wie Ar⁺-Sputtern oder UV-Ozon-Behandlung gewählt [Blochwitz01, Tadayyon04, Peisert02] oder das Phthalocyanin bei deutlich niedrigerem Druck aufgebracht ($p \approx 10^{-10}$ mbar statt wie in der vorliegenden Arbeit um 10^{-8} mbar) [Blochwitz01, Peisert02]. Deshalb werden ergänzend zu den Literaturdaten eigene Messungen für das hier untersuchte System vorgenommen.

II.3.1 Elektronischer Übergang von unbehandeltem Indium-Zinnoxid zu Zn-Phthalocyanin

Es gibt nach unserem besten Wissen keine UPS-Studien zum ITO-Phthalocyanin-Übergang, bei denen die Probenpräparation mit der in der vorliegenden Arbeit exakt übereinstimmt. Um dennoch einen Eindruck vom ITO-Donator-Übergang zu gewinnen, wurden Literaturdaten von einigen Untersuchungen in Tabelle II.14 zusammenfasst.

Tabelle II.14: Vergleich von Literaturdaten aus UPS-Messungen zum Übergang ITO-Phthalocyanin mit einer eigenen UPS-Messung. Die Abkürzungen bedeuten: ITO-Beh. – ITO-Behandlung, Ar⁺-gesp. – Ar⁺-gesputtert, lös. ger. – lösemittelgereinigt, Φ_{ITO} – ITO Austrittsarbeit, eD – Grenzflächendipol, V_b – Bandverbiegung, E_B – Bindungsenergie.

Quelle	Messmethode	ITO-Beh.	Φ_{ITO} (eV)	Donator	eD (eV)	V_b (eV)	E_B HOMO _{cutoff}
Blochwitz01	UPS	Ar ⁺ -gesp.	4,5	ZnPc	-0,3	Ja (-0,5)	0,8
Hill04	UPS	lös. ger.	4,5	CuPc	-0,1	Nein	0,7
Peisert02	UPS	Ar ⁺ -gesp.	4,2	CuPc	-0,3	Nein	1,1
Tadayyon04	UPS	UV-Ozon	5,3	CuPc	-0,55	Nein	0,3
Vorl. Arbeit	UPS	lös. ger.	4,2±0,1	ZnPc	-0,1±0,1	n. best.	0,6±0,1

Die Verwendung von CuPc statt ZnPc spielt für die elektronischen Zustände keine Rolle, wie noch in Abschnitt II.3.1 gezeigt werden wird. Die Literaturdaten stimmen in einem Punkt trotz unterschiedlicher Präparationsbedingungen weitgehend überein. So geben drei von vier Quellen (vgl. Tabelle II.14) an, dass es zu keiner Bandverbiegung kommt. Diese Feststellung wird im Folgenden vorausgesetzt. Dann lässt sich das Energieschema in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe eines einfachen UPS-Experimentes mit nur einer ZnPc-Beschichtung aufstellen.

Abbildung II.16 zeigt die UPS-Spektren eines ITO-Substrats beschichtet mit 7 nm ZnPc. Dargestellt ist in Abbildung II.16 (a) der Bereich der Sekundärelektronenemissionskante (SEEK), mit der nach dem in Abschnitt II.1.2 beschriebenen Verfahren durch Anpassung und Korrektur einer Geraden die Austrittsarbeit zu $4,1 \pm 0,1$ eV bestimmt wird.

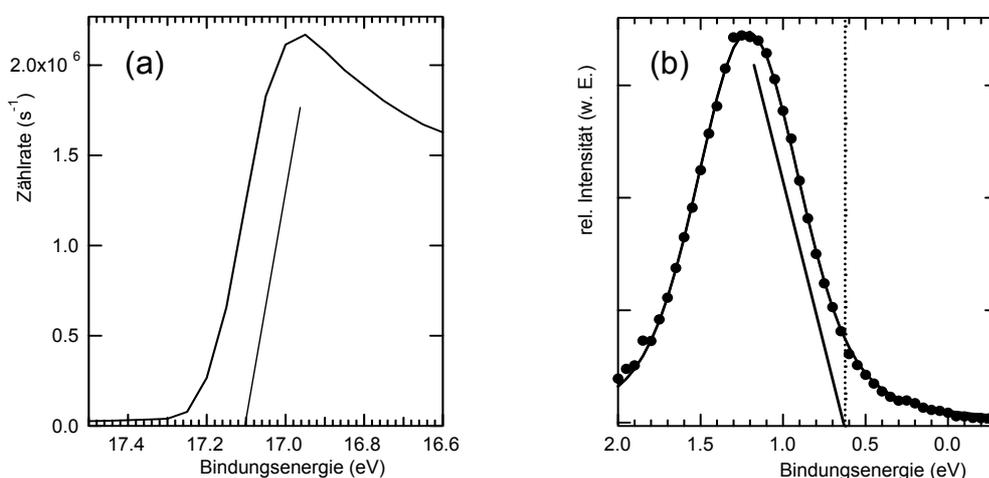


Abbildung II.16: UPS-Spektren von 7 nm ZnPc auf lösemittelgereinigtem ITO. Dargestellt ist der Bereich der Sekundärelektronenemissionskante (a) und des höchsten besetzten molekularen Orbitals (HOMO) mit abgezogenem Untergrund (b). Aus dem Schnittpunkt der Anpassungsgeraden mit der x-Achse in (a) errechnet sich die Austrittsarbeit zu $4,1 \pm 0,1$ eV. Der Schnittpunkt der Anpassungsgeraden in (b) ergibt die Bindungsenergie der HOMO-Oberkante ($E_{B \text{ cutoff}}$) zu $0,6 \pm 0,1$ eV. Die Position des HOMO-Maximums wurde durch Anpassung einer Voigt-Kurve (durchgezogene Linie) an die Messdaten (Punkte) zu $1,2 \pm 0,1$ eV ermittelt.

In Abbildung II.16 (b) erkennt man das höchste besetzte molekulare Orbital (HOMO) von ZnPc, wobei der Untergrund in Form des UPS-Spektrums von lösemittelgerei-

nigtem ITO abgezogen wurde¹. Anschließend wurde das Spektrum mit einer Voigt-Kurve angepasst und aus den Daten das HOMO-Maximum zu $1,2 \pm 0,1$ eV errechnet. Zur Bestimmung der Bindungsenergie der HOMO-Oberkante wurde in die Flanke eine Gerade angepasst. Diese musste zur Berücksichtigung der Detektorverbreiterung um $0,1$ eV zu höheren Bindungsenergien verschoben werden. Ihr Schnittpunkt mit der x-Achse bestimmt die HOMO-Oberkante zu $0,6 \pm 0,1$ eV Bindungsenergie.

Mit Hilfe dieser Daten lässt sich nun das Energieschema aufstellen, das in Abbildung II.17 dargestellt ist. Die energetische Breite des HOMOs entspricht der doppelten Differenz der Bindungsenergie des HOMO-Maximums und der Bindungsenergie der HOMO-Kante. Zur Breite des LUMOs konnten keine konsistenten Literaturdaten gefunden werden, so dass hier nur die energetische Lage der Unterkante des LUMOs als maßstabsgetreu zu verstehen ist.

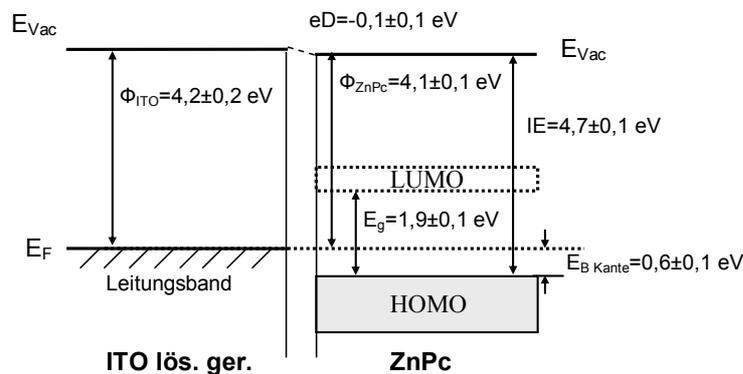


Abbildung II.17: Bandschema des Übergangs von lösemittelgereinigtem ITO zu ZnPc. Das Schema wurde unter der Voraussetzung erstellt, dass keine Bandverbiegung auftritt. Diese Annahme deckt sich mit den Literaturdaten in [Hill04, Peisert02, Tadayyon04]. Die ZnPc-Bandlücke wurde der Quelle [Gao02] entnommen.

Der Versatz zwischen ITO-Fermi-Niveau und ZnPc-HOMO beträgt $0,6 \pm 0,1$ eV und somit deutlich weniger als die Differenz zwischen den Literaturwerten der ZnPc-Ionisierungsenergie von $5,3$ eV [Gao02] und der ITO-Austrittsarbeit von $4,2 \pm 0,2$ eV (vgl. Abschnitt II.2.1.2). Dies lässt sich vor allem auf eine p-Dotierung des ZnPc zurückführen, die das Fermi-Niveau um ca. $0,4$ eV von der Mitte der Bandlücke verschiebt. Die Ursachen dieser Dotierung werden im folgenden Abschnitt ausführlich diskutiert.

II.3.2 Elektronischer Übergang von phosphorsäurebehandeltem Indium-Zinnoxid zu Zn-Phthalocyanin

Zum elektronischen Übergang von phosphorsäurebehandeltem Indium-Zinnoxid (ITO) zu Phthalocyanin existieren z.Zt. kaum veröffentlichte Untersuchungen. Im Folgenden werden hier also unseres Wissens zum ersten Mal UPS-Messungen des elektronischen Übergangs von der phosphorsäurebehandelten ITO-Oberfläche zur Phthalocyanin-Schicht und das daraus resultierende Energieschema vorgestellt.

¹ Dieses Verfahren wird detailliert im folgenden Abschnitt II.3.2 diskutiert.

In Abbildung II.18 sind UPS(HeI)-Emissionsspektren von mit ZnPc in der Dicke von 0-64 Å bedampften, phosphorsäurebehandelten ITO/Glas-Proben aufgetragen. Das Übersichtsspektrum (Abbildung II.18 (a)) zeigt deutlich den Übergang des UPS-Spektrums einer ITO-Schicht mit zunehmender Dicke des Phthalocyanins zu einem charakteristischen Spektrum einer reinen ZnPc-Schicht [Blochwitz01], das die Maxima der besetzten molekularen Niveaus bei 1,0, 3,2, 4,6, 6,3 und 8,6 eV Bindungsenergie aufweist. Das höchste besetzte molekulare Orbital (HOMO) liegt bei 1,0 eV Bindungsenergie und wird von den π -Orbitalen der Kohlenstoff 2p-Elektronen gebildet [Liao01, Schlettwein01]. Das zweithöchste besetzte Niveau (HOMO-1) besteht ebenfalls zu großen Teilen aus C2p- π -Orbitalen, enthält aber auch Beiträge der N- und Zn-Orbitale [Schlettwein01]. Die breiten Emissionslinien bei ca. 5 und 10 eV Bindungsenergie im ITO-Spektrum sind mit Niveaus des Valenzbandes zu erklären, die durch O2p-Orbitale entstanden sind [Fan77]. Bei höheren Bindungsenergien werden die Spektren durch einen Sekundärelektronenhintergrund dominiert, der in der Sekundärelektronenemissionskante (SEEK) abbricht.

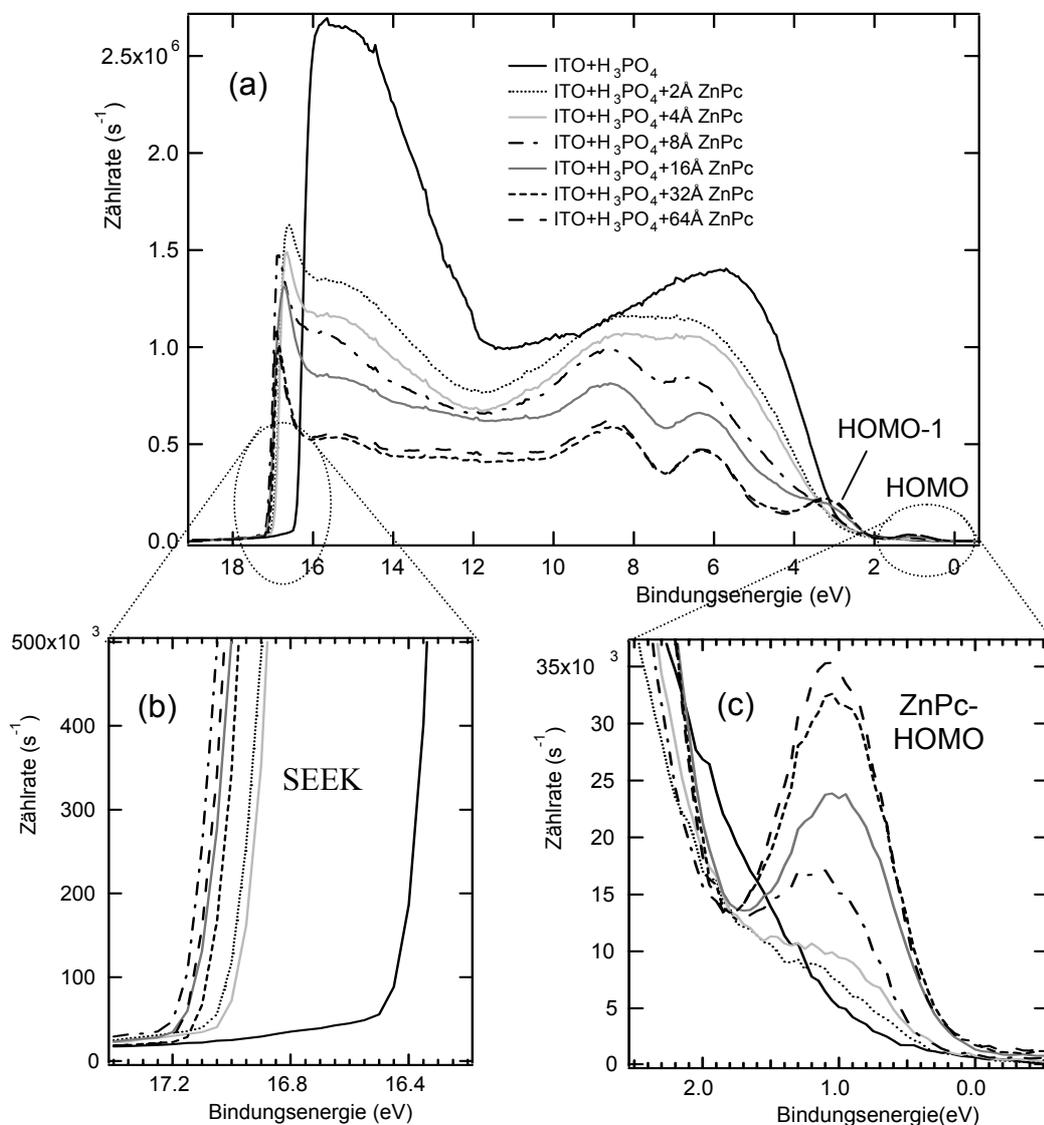


Abbildung II.18: UPS-Spektren von Phosphorsäure-behandelten ITO-Proben mit ZnPc-Beschichtungen von 0 bis 64 Å Dicke. Graph (a) gibt das Übersichtsspektrum wieder, aus dem heraus zwei Ausschnitte vergrößert wurden, die den Bereich um die Sekundärelektronenemissionskante (SEEK) (b) sowie des ZnPc-HOMOs (c) wiedergeben.

Dem Übersichtsspektrum in Abbildung II.18 (a) sind zwei Ausschnittsvergrößerungen entnommen: Abbildung II.18 (b) stellt die Sekundärelektronenemissionskante dar, aus deren Position sich (wie in Abschnitt II.1.2 beschrieben) die Austrittsarbeit ermitteln lässt (zu den Werten s. Abbildung II.21 (a)). Abbildung II.18 (c) zeigt das Emissionsspektrum im Bereich des höchsten besetzten molekularen Orbitals (HOMO) von ZnPc. Dabei ist zu erkennen, wie das Signal mit zunehmender ZnPc-Dicke immer ausgeprägter wird. Bereits bei 2 Å ZnPc ist das HOMO als deutliche Schulter zu erkennen.

Zu einer möglichst genauen Bestimmung der Bindungsenergie des HOMO-Maximums und der HOMO-Kante wurde der Untergrund des Spektrums abgezogen. Für die vorliegenden Spektren wurde als Untergrund das in diesem Bereich von $-0,5$ bis $2,0$ eV strukturlose Spektrum der behandelten ITO-Probe angenommen. Die resultierenden Spektren sind in Abbildung II.19 (a) aufgetragen.

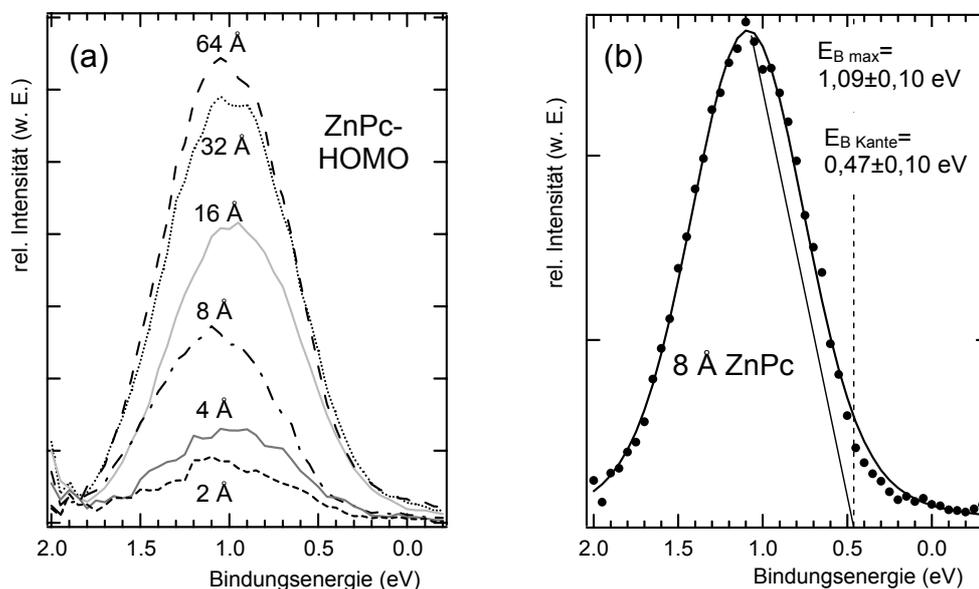


Abbildung II.19: Spektrum des ZnPc-HOMOs mit abgezogenem Untergrund (links, von unten nach oben ansteigende ZnPc-Schichtdicke, 2-64 Å) und Messpunkte eines dieser Spektren (8 Å ZnPc) mit Fit (durchgezogene Linie) aus einer Voigt-Funktion (rechts).

Die HOMO-Spektren in Abbildung II.19 (a) wurden dann mit Voigt-Funktionen angefitet, wie am Beispiel von 8 Å ZnPc in Abbildung II.19 (b) beispielhaft gezeigt wird. Der Fit wurde zur Bestimmung folgender Parameter herangezogen:

- Bindungsenergie des HOMO-Maximums ($E_{B \max}$, s. Abbildung II.21 (c))
- Bindungsenergie der HOMO-Kante (bei niedriger Bindungsenergie, $E_{B \text{ Kante}}$, s. Abbildung II.21 (b))
- Halbwertsbreite des HOMOs (FWHM)

Die HOMO-Kante wurde ermittelt, indem eine Gerade an die Flanke angepasst und zur Kompensation der Detektorverbreiterung anschließend um $0,1$ eV in Richtung HOMO-Maximum verschoben wurde (s. Abschnitt II.1.2).

Zur Unterscheidung der Ursache der Austrittsveränderung durch Oberflächendipole oder durch Bandverbiegung wurden Rumpfelektronenspektren von $\text{In}3d_{5/2}$ (für ITO) sowie von N1s und Zn2p (für ZnPc) aufgenommen. Diese Spektren sind für Schichtdicken von $0-64$ Å in Abbildung II.20 dargestellt. Durch die Bede-

ckung durch ZnPc ist die Intensität der $\text{In}3d_{5/2}$ -Emissionslinien bei Schichtdicken ab 32 \AA sehr schwach (Abbildung II.20 (a)), während die Spektren von N1s und Zn2p (Abbildung II.20 (b) und (c)) bei ZnPc-Schichtdicken von $2\text{-}4 \text{ \AA}$ eine geringe Intensität aufweisen. Entsprechend ist die Bestimmung der Bindungsenergie bei diesen Spektren mit einem größeren Fehler behaftet ($\pm 0,2 \text{ eV}$ für das jeweils schwächste Signal der drei Rumpfelektronenniveaus, $\pm 0,15 \text{ eV}$ für das nächststärkere). Die Spektren wurden mit Hilfe des Verfahrens aus Abschnitt II.2.4 angepasst. Dabei wurden für $\text{In}3d_{5/2}$ drei Emissionslinien verwandt (vgl. Abschnitt II.2.4.1), bei den N1s und Zn2p-Spektren genügte eine Emissionslinie.

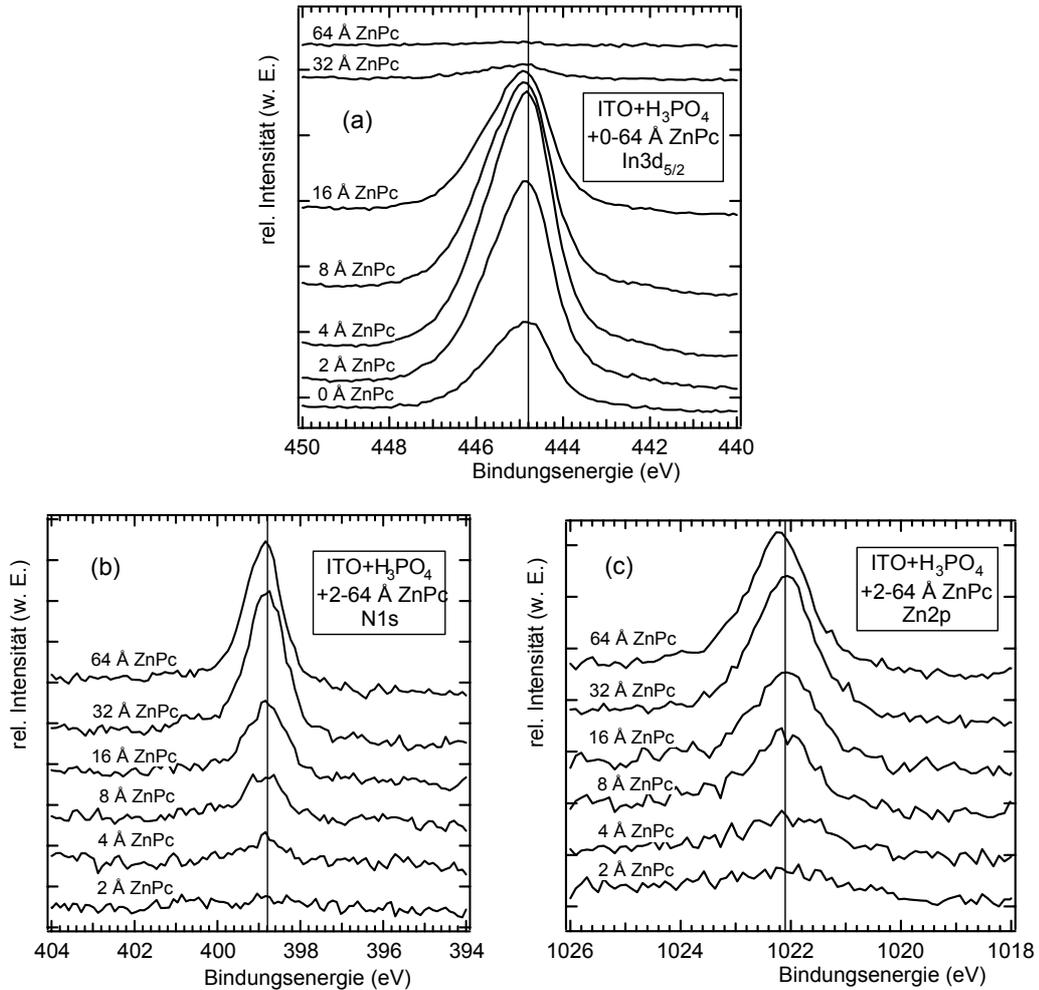


Abbildung II.20: Rumpfniveauspektren von $\text{In}3d_{5/2}$ (a), N1s (b) und Zn2p (c) bei Phthalocyaninschichtdicken zwischen 0 und 64 \AA (bzw. 2 und 64 \AA). Die senkrechte Linie in den Spektren dient der Orientierung und befindet sich an der durchschnittlichen Position der jeweiligen Emissionslinie: $444,8 \text{ eV}$ (a), $398,8 \text{ eV}$ (b) und $1022,1 \text{ eV}$ (c).

Die Positionen, die aus den Spektren in Abbildung II.18 (b) (Austrittsarbeit), Abbildung II.19 (HOMO-Kante und Maximum) sowie aus den XPS-Rumpfelektronenspektren in Abbildung II.20 ermittelt wurden, sind in Abbildung II.21 in Abhängigkeit von der ZnPc-Schichtdicke zusammengefasst. Für $\text{In}3d_{5/2}$ wurde die Bindungsenergie der in Abschnitt II.2.4.1 identifizierten Emissionslinie von In_2O_3 als maßgeblich angenommen, da es sich um die intensivste Linie handelt (s. Abschnitt II.2.4.1).

Aus Abbildung II.21 (a) ist ersichtlich, dass sich im Rahmen der Fehler bei steigender Schichtdicke nur die Austrittsarbeit ändert ($\Delta\Phi = -0,7 \pm 0,1 \text{ eV}$). Die konstanten Bindungsenergien von HOMO-Kante und HOMO-Maximum (Abbildung II.21 (b) und (c)) und Rumpfelektronen (Abbildung II.21 (d-f)) lassen darauf schließen, dass es zu keiner Aufladung der Probe durch Emission von Elektronen kommt. In diesem Fall würde die Bindungsenergie der Rumpfelektronenniveaus mit steigender Schichtdicke größer werden. Außerdem tritt demnach innerhalb der ZnPc-Schicht (bis 64 \AA Schichtdicke) keine Bandverbiegung auf. Die Austrittsarbeitänderung ist also ausschließlich auf einen Versatz der lokalen Vakuumniveaus (d.h. auf einen Grenzflächendipol) zurückzuführen.

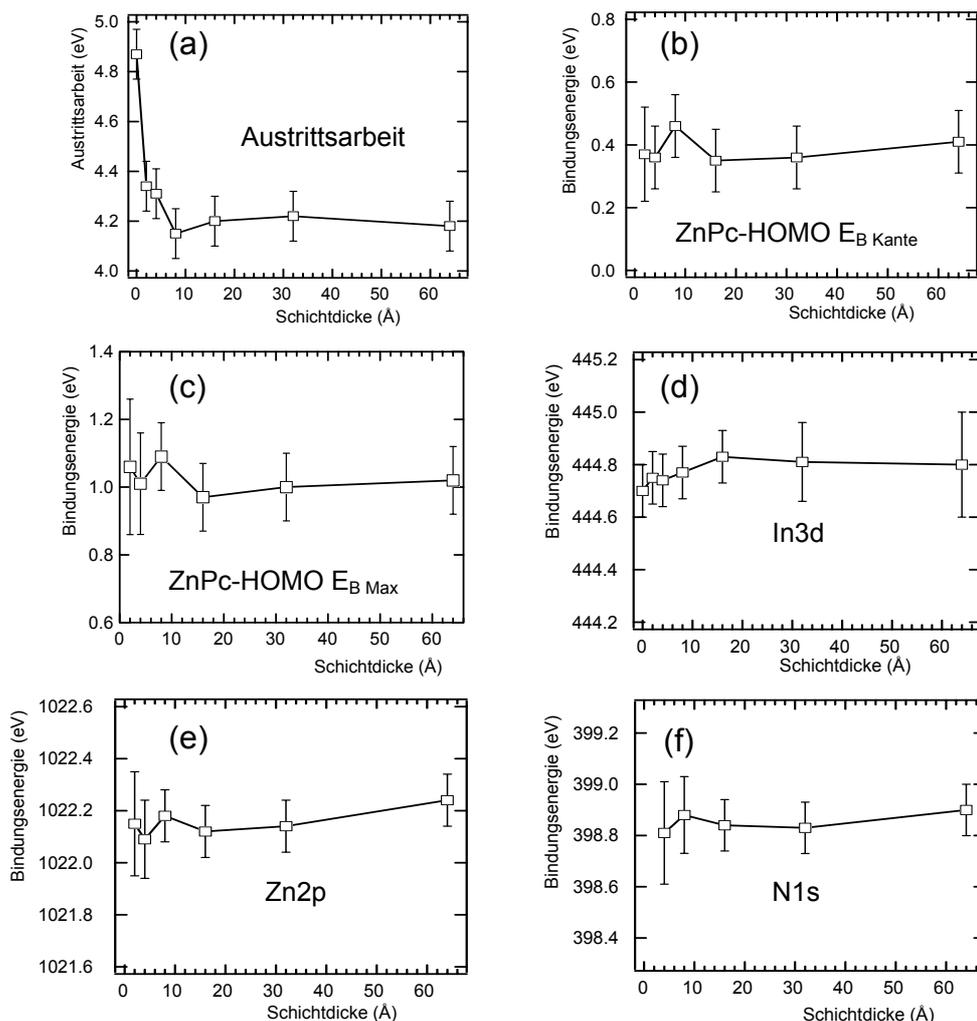


Abbildung II.21: Austrittsarbeit der ITO+ZnPc-Proben aus Abbildung II.18 (a), Bindungsenergien der Kante (b) und des Maximums (c) des ZnPc-HOMOs sowie der Rumpfniveaus von In3d (d), Zn2p (e) und N1s (f) in Abhängigkeit von der ZnPc-Schichtdicke. Geringe Signalintensitäten führen bei einigen Punkten zu größeren Fehlern.

In Abbildung II.21 (a) erkennt man des Weiteren, dass die mit UPS bei Bestrahlung unter einer Minute ermittelte Austrittsarbeit der phosphorsäurebehandelten ITO-Probe (0 \AA ZnPc-Beschichtung) von $4,9 \pm 0,1 \text{ eV}$ mit der Austrittsarbeit aus XPS-Messungen von $4,8 \pm 0,1 \text{ eV}$ (s. Abschnitt II.2.4.1) übereinstimmt. Die Austrittsarbeit ändert sich schon bei einer Beschichtung mit ZnPc von weniger als einer Monolage

stark von $4,9 \pm 0,1$ auf $4,3 \pm 0,1$ eV (eine Monolage entspricht je nach Orientierung der Moleküle einer Schichtdicke von 0,3 bis 1,3 nm [Senthilarasu03]). Der Grund hierfür ist darin zu suchen, dass bei inhomogener Austrittsarbeit der mit ZnPc beschichteten ITO-Probe Elektronen bevorzugt in Bereichen niedrigerer Austrittsarbeit emittiert werden.

Mit Hilfe der nun vorliegenden Daten aus der durchgeführten Experimentreihe kann ein Energieschema aufgestellt werden, das Abbildung II.22 wiedergibt. Das Diagramm wurde noch um das niedrigste unbesetzte molekulare Orbital (LUMO) von ZnPc ergänzt, dessen Unterkante mit Hilfe von Daten von Gao et al. [Gao02] aus inverser Photoemission (IPES) $1,9$ eV oberhalb der hier ermittelten HOMO-Oberkante eingetragen werden konnte. Die energetische Breite des LUMO in der Zeichnung ist in Ermangelung genauer Daten nicht maßstabsgerecht. Der Versatz der Vakuumniveaus mit einem Betrag von $-0,7 \pm 0,1$ eV ist hier mit negativem Vorzeichen versehen und folgt darin der Konvention von Chassé et al. [Chassé99].

In UPS-Messungen von im Ultrahochvakuum ($p \approx 10^{-10}$ mbar) präparierten und gemessenen CuPc-beschichteten ITO-Proben wurde festgestellt, dass das Fermi-Niveau E_F in der Mitte der Bandlücke liegt (intrinsischer Halbleiter) [Schwieger02]. Tadayyon et al. [Tadayyon04] hingegen beobachten einen Abstand von HOMO-Oberkante zu Fermi-Niveau von lediglich $0,3$ eV und damit deutliches p-Typ-Verhalten bei einem Basisdruck von $3 \cdot 10^{-8}$ mbar in der Präparationskammer. Diese Messung kann hier mit einem Abstand HOMO-Oberkante zu Fermi-Niveau von $0,4$ eV und vergleichbaren Präparationsbedingungen (s. Abschnitt II.1.1) bestätigt werden. Das p-Typ-Verhalten kann mit Dotierung durch Verunreinigungen erklärt werden, wobei Sauerstoff ein wichtiger Dotand ist [Meyer95]. In unserem Fall haben wir es also mit einer dotierten Probe zu tun. Da die Präparationsbedingungen aber mit denen der in dieser Arbeit hergestellten Solarzellen übereinstimmt, ist davon auszugehen, dass die Messung ein realistisches Bild der Energieniveaus innerhalb der Solarzelle zeichnet (Abbildung II.22).

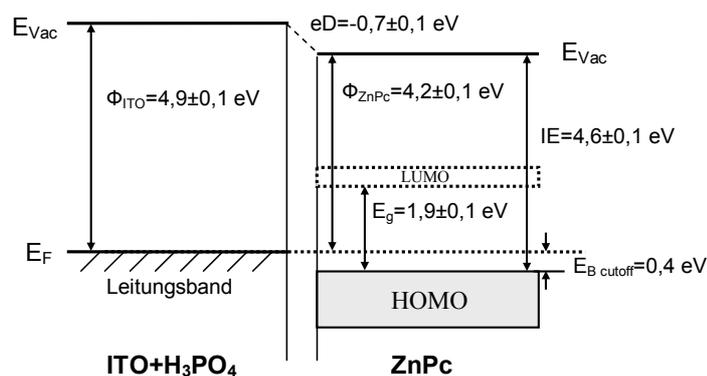


Abbildung II.22: Energieschema der höchsten besetzten Niveaus und des Vakuumniveaus im Übergang von mit Phosphorsäure (H_3PO_4) behandeltem ITO (s. Abschnitt II.1.1) zu ZnPc. Das LUMO von ZnPc wurde mit Hilfe der durch IPES ermittelten Bandlücke aus [Gao02] eingetragen.

Gemäß des Energieschemas in Abbildung II.22 entspricht der Grenzflächendipol in Betrag und Richtung genau der Austrittsleistungsänderung durch die Phosphorsäurebehandlung (s. Abschnitte II.2.4.2). Ein Vergleich mit Abschnitt II.3.1 legt nahe, dass die Säurebehandlung am Versatz zwischen Fermi-Niveau (im Leitungsband von ITO) und ZnPc-HOMO-Kante ($0,4$ bzw. $0,6 \pm 0,1$ eV) für keine signifikante Änderung

verantwortlich ist. Es findet folglich durch die Säurebehandlung der ITO-Oberfläche keine Anpassung der besetzten Niveaus statt. Damit können Beobachtungen bestätigt werden, die von Tadayyon et al. [Tadayyon04] an ITO-Proben mit unterschiedlicher Austrittsarbeit (durch Kohlenwasserstoffverunreinigung) gemacht wurden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Säurebehandlung nicht zu einer besseren Bandanpassung zwischen ITO und ZnPc führt. Hinweise, warum diese Behandlung dennoch zu ca. 50 % höheren Wirkungsgraden bei Solarzellen führt, werden in Abschnitt II.4.1 bei der Diskussion von Solarzellenparametern erläutert.

II.4 Einfluss der Indium-Zinnoxid-Behandlung auf Solarzellen

In den folgenden beiden Abschnitten wird der Einfluss der Indium-Zinnoxid(ITO)-Phthalocyanin-Grenzfläche auf Solarzellen thematisiert. Dabei geht es um zwei Punkte: Erstens wird der Einfluss der Behandlung der ITO-Substrate mit Periodsäure (HIO_4) oder Phosphorsäure (H_3PO_4) auf die IV-Charakteristik von Zweischichtsolarzellen im Vergleich zu Solarzellen auf lösemittelgereinigten oder PEDOT:PSS P70-beschichteten ITO-Oberflächen diskutiert (Abschnitt II.4.1). Zweitens wird die Frage nach der Selektivität der säurebehandelten oder PEDOT:PSS P70-beschichteten ITO-Elektrode in Bezug auf die Sammlung von Löchern aus dem Phthalocyanin (Pc) aufgeworfen (Abschnitt II.4.2). Diese gewinnt an Bedeutung, wenn statt einer reinen Pc-Schicht eine Pc- C_{60} -Mischschicht durch die ITO-Oberfläche kontaktiert wird, in der sich neben Löchern auch Elektronen aufhalten. Eine Bewertung der Selektivität erfolgt mit Hilfe der Quantenausbeuten von Pc- C_{60} -Mischschichtsolarzellen.

II.4.1 Einfluss der Säurebehandlungen auf die Solarzellenparameter

In der Literatur herrschen unterschiedliche Auffassungen über den Ursprung der Leerlaufspannung (V_{oc}) in organischen Solarzellen. Im einfachsten Modell wird die (organische) Solarzelle als Metall - intrinsischer Halbleiter - Metall (MIM) - System angesehen. In diesem Grenzfall werden Ladungsträger durch das eingebaute Potential V_{bi} abgeführt, das entsteht, wenn als Kontakte Metalle mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten $\Phi_a \neq \Phi_b$ eingesetzt werden [Brabec01a]. Dann gilt:¹

$$eV_{bi} = \Phi_a - \Phi_b \quad (1)$$

Im anderen Grenzfall wird die Leerlaufspannung durch die molekularen Niveaus von Donator und Akzeptor dominiert, die Austrittsarbeiten der Elektroden spielen keine Rolle. Der Wert von V_{oc} wird dann durch die Differenz der für die Ladungstrennung verantwortlichen Niveaus, die effektive elektrische Bandlücke E_{HOLU} , bestimmt [Brabec01b, Zimmermann05]:

$$E_{HOLU} = \text{LUMO}_{\text{Akzeptor}} - \text{HOMO}_{\text{Donator}} \quad (2)$$

Nach Mihailetchi et al. [Mihailetchi] trifft der letztere Fall zu, wenn Donator und Akzeptor einen ohmschen Kontakt mit den Elektroden bilden, während für nicht-ohmsche Kontakte V_{oc} durch die Austrittsarbeiten der beiden Elektroden bestimmt ist.

Im Falle der Grenzfläche phosphorsäurebehandeltes ITO – ZnPc konnte in Abschnitt II.3.2 gezeigt werden, dass die Bedingung der Dipolfreiheit nicht erfüllt ist, sondern ein Grenzflächendipol von $-0,7 \pm 0,1 \text{ eV}$ auftritt. Folglich erwarten wir keine Beziehung wie in Gleichung (1). Eine ähnliche Situation legen die Ergebnisse aus Abschnitt II.2.3 für den Fall von periodsäurebehandeltem ITO nahe, bei dem die

¹ Unter der Voraussetzung, dass sich an den Kontakten keine Dipole ausbilden.

² Hier ist die energetische Position der HOMO-Oberkante und der LUMO-Unterkante gemeint

Austrittsleistungsänderung gegenüber unbehandeltem ITO zu 70 % auf einen Dipol zurückgeführt werden konnte.

Über den Einfluss von PEDOT:PSS-beschichteten ITO-Elektroden auf die Leerlaufspannung gibt es einige Veröffentlichungen [Frohne02, Brown99]. Untersuchungen an polymeren Solarzellen zeigen, dass die Austrittsleistung von PEDOT:PSS die Leerlaufspannung stark beeinflusst [Frohne02]. An polymeren Leuchtdioden (LEDs) konnte gezeigt werden, dass das eingebaute Potential durch Einschub einer PEDOT:PSS Schicht gegenüber ITO um $0,5\text{ V}$ steigt [Brown99]. Im Falle von PEDOT:PSS erscheint also ein starker Einfluss auf V_{oc} auch bei den organischen Solarzellen auf Basis von Phthalocyanin und C_{60} wahrscheinlich.

Der Einfluss der ITO-Behandlung soll in den folgenden Ausführungen im Mittelpunkt stehen. Eine ausführlichere Diskussion des Einflusses unterschiedlicher Behandlungen auf die anderen Solarzellenparameter findet sich in der Dissertation von B. Johnev [Johnev05b].

Die Daten wurden, wie in Abschnitt II.1.4 beschrieben, durch IV-Messungen unter AM1,5-Beleuchtung (100 mW/cm^2) bestimmt. In Abbildung II.23 sind die Leerlaufspannungen von Zweischicht-solarzellen auf vier unterschiedlich behandelten Substraten zusammengefasst (lösemittelgereinigtes ITO (ITO), phosphorsäurebehandeltes ITO (H_3PO_4), periodsäurebehandeltes ITO (HIO_4) und PEDOT:PSS P70-beschichtetes ITO.¹ Es wurden Box-Plots [Tukey77] als Darstellungsform gewählt, da sie einen Überblick über die Verteilung der Daten ermöglichen. Aus dem Box-Plot lässt sich der Median (Linie in der Box), das 25. und 75. Perzentil² (obere und untere Begrenzung der Box) und das 10. bzw. 90. Perzentil (Ende der Balken) entnehmen. Die Anzahl der gemessenen Zellen reicht von acht (HIO_4) über 13 bzw. 14 (ITO und PEDOT:PSS P70) bis hin zu 17 bei H_3PO_4 -behandeltem ITO. Ein Teil der aufgetragenen Daten wurde im Rahmen der Dissertation von B. Johnev [Johnev05b] ermittelt.

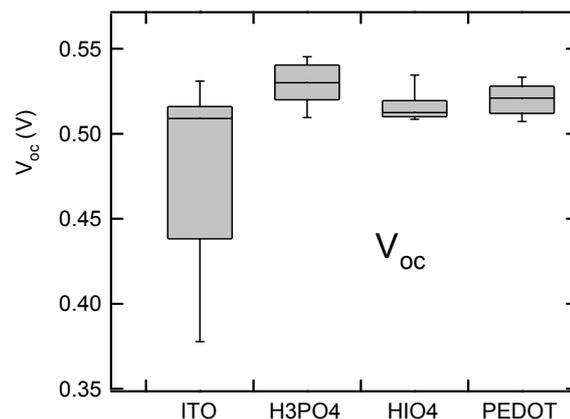


Abbildung II.23: Box-Plot-Diagramm der Leerlaufspannung (V_{oc}) von Zweischicht-solarzellen mit den vier ITO-Behandlungen: 1. nur Lösemittelreinigung (ITO), 2. Phosphorsäurebehandlung (H_3PO_4), 3. Periodsäurebehandlung (HIO_4), 4. PEDOT:PSS-Beschichtung (PEDOT).

¹ Details zu den Behandlungen sind in Abschnitt II.1.1 zu finden.

² Sortiert man die Messwerte der Größe nach und unterteilt sie in hundert Teile, bezeichnet das x-te Perzentil den kleinsten Messwert, der größer als 100-x Messwerte ist.

Es fällt bei der Datenverteilung der Leerlaufspannung in Abbildung II.23 auf, dass der Bereich oberhalb des Medians mit etwa 30 mV sehr klein ist, in dem sich unabhängig von der Behandlung der ITO-Oberflächen die Leerlaufspannungen bewegen. So liegt das 90. Perzentil bei allen Behandlungen zwischen $0,531$ und $0,545\text{ V}$, unterscheidet sich also um weniger als 15 mV . Eine Streuung findet demnach fast nur in Richtung geringerer Spannungen statt. Die Streuung ist für unbehandeltes ITO mit Abstand am größten. Es scheint demnach ein physikalisches Limit für die Leerlaufspannung zu geben, das für alle Behandlungen gleich ist. Damit kann für unsere Zelle im Unterschied zu bisherigen Beobachtungen [Frohne02] gezeigt werden, dass die Leerlaufspannung nicht von der ITO-Elektrodenaustrittsarbeit abhängt. Nach [Mihailetchi03] bedeutet dies, dass Donator und Elektrode einen ohmschen Kontakt miteinander bilden. Zumindest gilt dies im Falle von Leerlaufspannungen größer als ca. $0,5\text{ V}$.

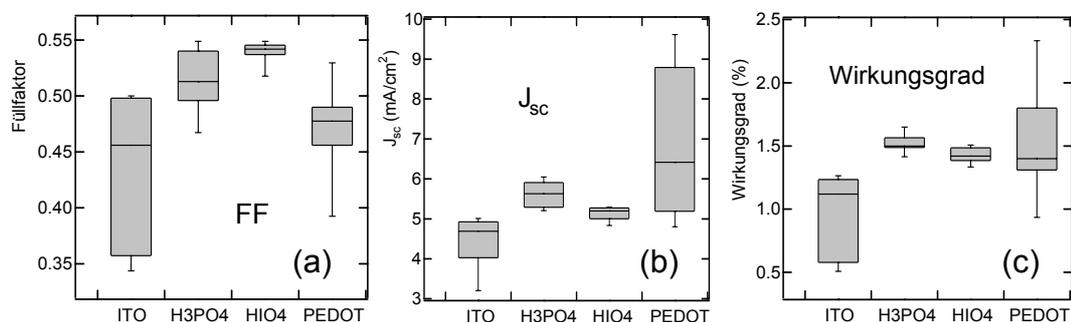


Abbildung II.24: Box-Plot-Diagramme der Solarzellenparameter (a) Füllfaktor (FF), (b) Kurzschlussstromdichte (J_{sc}) und (c) Wirkungsgrad mit vier unterschiedlichen ITO-Behandlungen.

Der ca. 50%ige Anteil von Messwerten unterhalb von etwa $0,5\text{ V}$ Leerlaufspannung und unterhalb eines Füllfaktors von $0,45$ für Solarzellen auf lösemittelgereinigtem ITO legt nahe, dass die Oberflächenbeschaffenheit hier stärker schwankt als bei den säurebehandelten oder PEDOT:PSS-beschichteten Proben. Deutlich wird dies nicht nur bei der Leerlaufspannung, sondern auch beim Füllfaktor (Abbildung II.24 (a)). Eine mögliche Erklärung ist gegenüber behandelten Substraten verstärkte Rekombination von Ladungsträgern an der ITO-Donator-Grenzfläche. Diese führt zu einer geringeren Kurzschlussstromdichte (Abbildung II.24 (b)) und einer stärkeren Feldabhängigkeit des Photostroms (also einem niedrigeren Füllfaktor sowie niedrigerer Leerlaufspannung). Alle diese Effekte können hier beobachtet werden und sind verantwortlich für den geringeren Wirkungsgrad (Abbildung II.24 (c)) von Solarzellen auf unbehandeltem ITO.

Da verstärkte Rekombination in der Regel durch Defekte auftritt (Barrieren treten hier, wie in Abschnitt II.3 gezeigt, nicht auf), ist der Effekt der Behandlungen vor allem darin zu suchen, dass sie eine defektarme Grenzfläche zum Donator ermöglichen. Diese Interpretation scheint mit Blick auf die Ergebnisse aus Abschnitt II.2 plausibel: Durch die Säurebehandlung entsteht eine chemisch gebundene Monolage, also eine einheitliche Oberfläche. Die große Homogenität wurde auch durch die KPFM-Ergebnisse bestätigt (s. Abschnitt II.2.3 und II.2.4). Im Falle von Phosphorsäure zeichnet sie sich zudem durch eine hohe Stabilität aus (s. Abschnitt II.2.4.1). Es ist also davon auszugehen, dass bei Beschichtung mit ZnPc diese Oberfläche intakt bleibt und so einen defektarmen, homogenen Übergang ausbildet. Um diese Aussage zu untermauern, sind in Zukunft weitere Messungen wie etwa die temperaturabhängige Aufnahme von IV-Kurven nötig.

II.4.2 Selektivität des Indium-Zinnoxid-Donator-Kontakts

In den vorangegangenen Abschnitten wurde der Übergang von der ITO-Elektrode zu einer reinen Phthalocyanin-Schicht diskutiert. In einer Reihe von Zellkonzepten befindet sich die ITO-Elektrode jedoch im Kontakt mit einer Mischschicht aus Donator und Akzeptor [Schilinsky02, Padinger03]. Bei einem solchen Zellaufbau ist es wichtig, dass die ITO-Elektrode in selektivem Kontakt mit der Mischschicht steht. Selektiv heißt in diesem Fall: in gutem (ohmschen) Kontakt mit dem Donator, aber in sperrendem Kontakt mit dem Akzeptor. Ist diese Voraussetzung nicht gegeben, gelangen neben Löchern auch Elektronen in die Elektrode und rekombinieren dort.

Im folgenden Abschnitt sollen nun exemplarisch zwei ITO-Behandlungen (mit Phosphorsäure und Beschichtung mit PEDOT:PSS P70) auf ihre Selektivität bei Mischschichtszellen untersucht werden. Die Schichtstrukturen sind in Abbildung II.25 dargestellt. Durch Einschub der dünnen CuPc-Schicht kann die Grenzfläche von einer Mischschicht-ITO- zu einer Phthalocyanin-ITO-Grenzfläche verändert werden



Abbildung II.25: Schichtschemaschemata der Solarzellen, die zur Untersuchung der Selektivität der ITO-Elektrode hergestellt wurden. Die ITO-Elektroden wurden jeweils mit Phosphorsäure behandelt oder mit PEDOT:PSS P70 beschichtet wurden.

Die Behandlung mit Phosphorsäure und die PEDOT:PSS P70 Beschichtung wurden aus folgenden Gründen ausgewählt: Die Phosphorsäurebehandlung zeigt unter den Säurebehandlungen die besten Ergebnisse (s. Abschnitt II.4.1), während es sich bei PEDOT:PSS um die Standardbehandlung bei organischen Solarzellen handelt [Schilinsky02, Peumans01]. Zudem haben diese Materialien sehr unterschiedliche Eigenschaften: ITO ist (auch nach der Säurebehandlung) ein degenerierter, n-leitender Halbleiter [Hartnagel95], während sich PEDOT:PSS als p-leitendes Material erwiesen hat [Cao97]. Im Folgenden werden also zwei erfolgreiche, sehr unterschiedliche Methoden der ITO-Modifikation miteinander verglichen.

Bisherige Experimente in der Literatur [Geens02] weisen darauf hin, dass C_{60} mit ITO (hier allerdings unbehandelt) einen ohmschen Kontakt bildet, während der Kontakt PEDOT:PSS- C_{60} eine sperrende Charakteristik aufweist. Demnach wäre PEDOT:PSS als Kontaktmaterial zur Mischschicht vorzuziehen. Diese Ergebnisse müssen allerdings für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Materialien und die ITO-Behandlung überprüft werden.

Zur hier vorgestellten Untersuchung der Selektivität werden Mischschichtzellen mit und ohne Einschub einer sehr dünnen Donatorschicht zwischen Mischschicht und ITO-Elektrode vermessen. Zum Vergleich wird die externe Quantenausbeute (EQE) herangezogen, da sich anhand der EQE der Verlust von Ladungsträgern vom Verlust von Exzitonen unterscheiden lässt: Rekombination von Ladungsträgern führt zu einem Photostromverlust über das gesamte Spektrum [Peumans03a], während der Verlust von Exzitonen einen niedrigeren Photostrom im Absorptionsbereich vom Donator (falls dort die Rekombination stattfindet) oder vom Akzeptor zur Folge hat. Abbildung II.26 zeigt die externe Quantenausbeute von Mischschichtzellen mit PEDOT:PSS P70- bzw. H_3PO_4 -Behandlung.

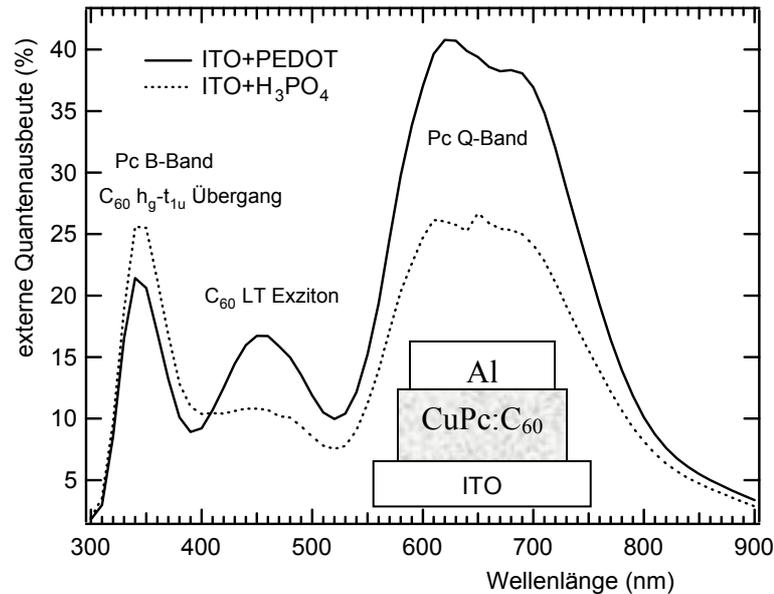


Abbildung II.26: Externe Quantenausbeute (EQE) zweier Solarzellen mit 80 nm CuPc:C₆₀ (1:1 molar) Mischschicht. Das ITO-Substrat wurde mit PEDOT:PSS P70 beschichtet (durchgezogene Linie) bzw. mit H₃PO₄ passiviert (gestrichelte Linie). Die Unstetigkeit in der EQE (H₃PO₄) bei 650 nm geht auf eine leichte Veränderung im Spektrum der Lampen zurück.

Die Quantenausbeute wird durch die Absorptionen von CuPc und C₆₀ geprägt. Im Bereich von 300-400 nm absorbieren sowohl Phthalocyanin (B-Band, [El-Nahass04, Davidson82]) als auch C₆₀ (h_g-t_{1u} Übergang [Mochizuki98]). Bei geringeren Wellenlängen als 350 nm fällt die EQE scharf ab, da das ITO-Glas-Substrat hier stark absorbiert. Um 450 nm wird das EQE-Spektrum von einer Festkörperabsorption des C₆₀ dominiert, die von Mochizuki et al. [Mochizuki98] auf ein Ladungstransfer-Exziton (LT-Exziton) zurückgeführt wird. Bei Wellenlängen größer als 550 nm bestimmt die Q-Band-Absorption des Phthalocyanins (π - π^* Übergang [Mack97]) die EQE.

Die PEDOT:PSS P70-beschichtete Zelle weist sowohl im Absorptionsbereich von CuPc (ca. 550-750 nm) als auch von C₆₀ (ca. 400-500 nm) eine gut 50 % höhere EQE auf als die Solarzelle auf phosphorsäurebehandeltem Substrat. Dies gilt nicht für den Bereich des nahen UV (300-400 nm). Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der Solarzelle mit PEDOT:PSS P70 in diesem Bereich gut 20 % weniger Licht absorbiert wird, wie Absorptionsmessungen der Zellen in Reflexionsgeometrie gezeigt haben. Die deutlich höhere Quantenausbeute der Solarzelle mit PEDOT:PSS P70-Schicht geht also auf eine verringerte Ladungsträgerrekombination zurück.

Zur Verifizierung einer höheren Selektivität der PEDOT-beschichteten ITO-Elektrode wurde obige Solarzelle lediglich dadurch verändert, dass zwischen Elektrode und CuPc:C₆₀ Mischschicht eine sehr dünne CuPc-Schicht (10 nm) eingeschoben wurde. In Abbildung II.27 sind die Ergebnisse der Quantenausbeutemessung an dieser Zellstruktur mit H₃PO₄-Passivierung bzw. PEDOT-Beschichtung aufgetragen. Die Form der Spektren entspricht derjenigen der Spektren in Abbildung II.26, die Zuordnung der Absorptionsbanden trifft also auch hier zu. Die Quantenausbeuten der beiden Solarzellen mit PEDOT:PSS P70-Schicht bzw. Phosphorsäure-behandlung unterscheiden sich in weiten Teilen des spektralen Bereichs (mit Ausnahme des Abschnittes von ca. 300-400 nm, wie oben erklärt) um weniger als 10 %, wobei die

Zelle mit säurepassivierter ITO-Schicht eine etwas höhere Quantenausbeute aufweist.

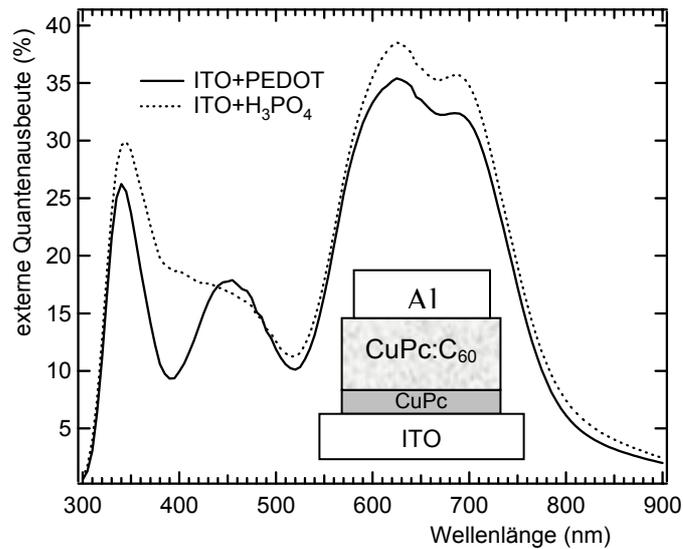


Abbildung II.27: Externe Quantenausbeute zweier Solarzellen mit 70 nm CuPc:C₆₀ (1:1 molar) Mischschicht und 10 nm CuPc-Schicht. Das ITO-Substrat wurde mit PEDOT P70 beschichtet (durchgezogene Linie) bzw. mit H₃PO₄ passiviert (gestrichelte Linie).

Es lässt sich also schließen, dass *eine* Funktion der PEDOT:PSS-Schicht bei Mischschicht-Solarzellen darin liegt, ein Übertreten von Elektronen aus dem Akzeptor in die Elektrode zu verhindern. Sobald aber die Elektrode von der Mischschicht durch einen p-Leiter getrennt ist, wird PEDOT als Pufferschicht entbehrlich.