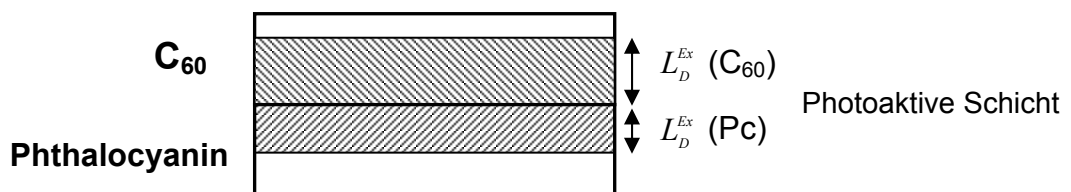


### III. Die Phthalocyanin-C<sub>60</sub>-Grenzfläche

Die Entdeckung des ultraschnellen Ladungstransfers ( $\sim 40$  fs [Brabec01a]) von einem photo-angeregten Polymermolekül (Donator) auf C<sub>60</sub> (Akzeptor) durch Sariciftci et al. [Sariciftci92] machte auf einen Schlag das Potential organischer Solarzellen deutlich. Befinden sich ein angeregtes Donatormolekül und ein C<sub>60</sub>-Molekül in unmittelbarer Nachbarschaft, geschieht die Ladungstrennung mit einer Quantenausbeute von nahezu 100 % [Sariciftci92, Brabec01a]. Die Herausforderung in der Konzeption organischer Solarzellen liegt nun darin, das Potential dieses hocheffizienten Prozesses auszunutzen, indem zwei Voraussetzungen erfüllt werden: Zum Ersten muss der Transport von lichterzeugten Anregungen (Exzitonen) an die Donator-Akzeptor-Grenzfläche gewährleistet werden, wo diese dann in Elektronen und Löcher über die Grenzfläche getrennt werden können. Zweitens müssen die so erzeugten Ladungsträger auf beiden Seiten von der Grenzfläche zu den jeweiligen Elektroden transportiert werden.

Der Transport der neutralen Exzitonen geschieht durch Diffusion. Die Exzitonendiffusionslänge  $L_D^{Ex}$  gibt dabei an, wie weit sich die Exzitonen im Mittel vom Ort ihrer Entstehung fortbewegen. Somit ist die Diffusionslänge ein Maß dafür, wie weit entfernt ein Exziton von der Donator-Akzeptor-Grenzfläche erzeugt werden kann, um noch an die Grenzfläche zu gelangen und dort in ein Elektron und ein Loch getrennt zu werden. Für den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Donator Phthalocyanin (Pc) liegen die Exzitonendiffusionslängen zwischen 10 nm [Peumans03a] und 68 nm bei CuPc [Stübing01] bzw. 30 nm bei ZnPc [Kerp98]. Die hohe Varianz dieser Werte zeigt, dass sie stark von der Qualität der Schicht abhängig sind. Die Diffusionslänge bei C<sub>60</sub> wird mit 40 nm angegeben [Peumans03a].

Um die Diffusion eines großen Teils der Exzitonen zur Pc-C<sub>60</sub>-Grenzfläche zu ermöglichen, müssen die Schichtdicken der Phthalocyanin- bzw. C<sub>60</sub>-Schichten kleiner als die jeweiligen Exzitonendiffusionslängen ( $L_D^{Ex}$ ) sein, andernfalls trägt nur ein Bruchteil der Schichtdicke zum Photostrom bei („photoaktive Schicht“ in Abbildung III.1). Die Diffusionslängen sind bei Phthalocyanin und C<sub>60</sub> nur etwa halb so groß wie die Absorptionslängen [Peumans03a]. Also wird in einer Pc-C<sub>60</sub>-Zweischichtszelle entweder nur ein Teil des einfallenden Lichtes absorbiert (Schichtdicke kleiner Absorptionslänge), oder es gelangt nur ein Teil der Exzitonen an die Pc-C<sub>60</sub>-Grenzfläche (Schichtdicke größer Diffusionslänge).



**Abbildung III.1:** Schema einer Zweischichtstruktur aus C<sub>60</sub> und Phthalocyanin. Die Exzitonendiffusionslänge  $L_D^{Ex}$  begrenzt den Bereich einer Schicht, aus dem photogenerierte Ladungsträger an die C<sub>60</sub>-Phthalocyanin-Grenzfläche gelangen können.

Eine Lösung dieses Problems besteht darin, durch Koverdampfung Pc-C<sub>60</sub>-Mischschichten herzustellen, so dass sich die Pc-C<sub>60</sub>-Grenzfläche über die gesamte Schichtdicke erstreckt. Eine solche Schichtstruktur ist schematisch in Abbildung III.2 dargestellt. Hier ist die Trennung der Exzitonen dadurch garantiert, dass sie immer nahe der C<sub>60</sub>-Pc-Grenzfläche erzeugt werden. Allerdings ist aus Abbildung III.2 auch

ersichtlich, dass durch die ausgedehnte Grenzfläche die Transportpfade von Elektronen (in C<sub>60</sub>) und Löchern (in Phthalocyanin) deutlich länger werden. Im schlimmsten Fall entstehen Inseln aus Pc oder C<sub>60</sub>, von denen aus ein Weitertransport der Ladungsträger nicht möglich ist.



**Abbildung III.2:** Schema einer C<sub>60</sub>-Phthalocyanin-Mischschicht. Die Pfeile deuten die Transportpfade an, die Elektronen (schwarzer Pfeil) und Löcher (weißer Pfeil) nach der Trennung auf dem Weg zu den Elektroden zurücklegen müssen.

Folglich haben die in den Abbildungen III.1 und III.2 vorgestellten Strukturen der Pc-C<sub>60</sub>-Grenzfläche jeweils sowohl Vor- und als auch Nachteile für den Einsatz in Solarzellen. Die Herstellung einer Pc-C<sub>60</sub>-Struktur, die nur die Vorteile beider Konzepte in sich vereint, ist ein wichtiger Schritt auf dem Weg zu optimierten Pc-C<sub>60</sub>-Solarzellen.

Nach der Beschreibung von Probenpräparation und Messvorgang in Abschnitt III.1 wird zu diesem Zweck in Abschnitt III.2 zunächst eine Bestandsaufnahme der Morphologie der Pc- und C<sub>60</sub>-Schichten mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie (AFM)-Untersuchungen vorgenommen. Es werden Schichten aus sequentiellem Wachstum und durch Koverdampfung aufgebrauchte Pc-C<sub>60</sub>-Mischschichten untersucht. Darüber hinaus werden Präparationsverfahren vorgestellt, die eine gezielte Beeinflussung der Morphologie von Pc-C<sub>60</sub>-Mischschichten erlauben.

Neben der Morphologie spielt auch die elektronische Struktur der Pc-C<sub>60</sub>-Grenzfläche eine wichtige Rolle für die Leistungsfähigkeit von Pc-C<sub>60</sub>-Solarzellen. Unmittelbar nach der Trennung eines Exzitons befindet sich ein Elektron auf dem niedrigsten unbesetzten molekularen Orbital (LUMO) von C<sub>60</sub> und ein Loch auf dem höchsten besetzten molekularen Orbital von Pc. Der energetische Abstand LUMO<sub>C<sub>60</sub></sub> zu HOMO<sub>Pc</sub> ( $E_{HOLU}$ ) entspricht also dem energetischen Abstand von Elektron und Loch nach der Trennung und somit der Spannung, die die Pc-C<sub>60</sub>-Schicht zu erzeugen imstande ist. In Abschnitt III.3 wird  $E_{HOLU}$  mit Hilfe von UPS-Messungen an Pc-C<sub>60</sub>-Schichten und von Literaturdaten der Bandlücke bestimmt. Die Daten werden in einem Energieschema der HOMOs und LUMOs von Pc und C<sub>60</sub> zusammengefasst. Daraus ist ersichtlich, ob die Materialien p- oder n-Typ-Leitfähigkeit aufweisen. Abschließend wird der Einfluss der Morphologie auf die Lage und Breite der HOMOs von CuPc und C<sub>60</sub> diskutiert.

Abschnitt III.4 beschäftigt sich schließlich mit dem Einfluss der Grenzflächenmorphologie auf Solarzellen. Dabei werden zunächst CuPc-C<sub>60</sub>-Solarzellen aus reinen Schichten und mit Mischschichtanteil verglichen, um den Einfluss der Morphologie auf die Ladungstrennung zu studieren. Anschließend wird der Einfluss unterschiedlicher Mischschichtmorphologie auf die Solarzellenparameter untersucht.

### **III.1 Probenpräparation und Messverfahren**

#### **Beschichtung der ITO/Glas-Substrate mit Schichten aus reinem Phthalocyanin oder C<sub>60</sub> oder mit Phthalocyanin-C<sub>60</sub>-Mischschichten.**

Die ITO/Glas-Proben wurden für die Rasterkraftmikroskopie (AFM)-Messungen, Rasterelektronenmikroskop (SEM)-Messungen, UV-Photoelektronenspektroskopie(UPS)-Messungen sowie für die Herstellung von Solarzellen, wie in Abschnitt II.1.1 beschrieben, mit Lösemitteln gereinigt. Für die AFM- und SEM-Messungen und für die Solarzellenherstellung wurden sie darauf mit PEDOT:PSS beschichtet (P70, vgl. Abschnitt II.1.1). Anschließend erfolgte die Beschichtung mit Phthalocyanin und/oder C<sub>60</sub> in der in Anhang A beschriebenen Molekularstrahlanlage. Die Depositionsraten lagen dabei im Bereich von  $0,5 \text{ \AA/s}$ .

Zur Untersuchung des Einflusses der Substrattemperatur auf die Morphologie von Pc-C<sub>60</sub>-Mischschichten wurde die Substrattemperatur während der Beschichtung mit einem Thermoelement gemessen. Dieser Messwert wurde mit Hilfe von chemischen Temperaturmesspunkten, die sich ab einer bestimmten Temperatur verfärben, kalibriert. Zu diesem Zweck wurden die Messpunkte direkt auf die ITO/Glas-Substrate aufgeklebt. Das Heizen der Substrate erfolgte durch die thermische Strahlung einer ca.  $2 \text{ cm}$  entfernten Widerstandsheizung. Bei der Solarzellenherstellung erfolgte der Maskenwechsel, die Beschichtung mit Aluminium und die Messung wie in II.1.4 ausgeführt.

Die Menge der aufgedampften organischen Substanzen wurde während der Verdampfung mit Schwingquarzen kontrolliert (vgl. Abschnitt II.1.4). Die angegebenen Schichtdicken entsprechen somit mittleren Dicken. Die Schichtdicken der organischen Schichten wurden für die UPS-Messungen mit  $7 \text{ nm}$  so gewählt, dass einerseits das Messsignal nicht mehr vom ITO-Substrat beeinflusst wird und andererseits die Leitfähigkeit so groß bleibt, dass keine Aufladungseffekte auftreten. Die Schichtdicken der organischen Schichten in Solarzellen betragen, soweit nicht anders angegeben, bei Zweischicht solarzellen  $30 \text{ nm}$  für Phthalocyanin und C<sub>60</sub> und  $17 \text{ nm}$  für Bathocuproin, bei Mischschicht solarzellen  $80 \text{ nm}$  für die CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht. Die gleichen Schichtdicken wurden für die Morphologieuntersuchungen mit AFM und SEM gewählt.

#### **Rasterkraftmikroskopie**

Für die Rasterkraftmikroskop(AFM)-Aufnahmen zur Bestimmung der Oberflächenmorphologie der Pc- und C<sub>60</sub>-Schichten wurde das kommerzielle Gerät PSIA XE 100 benutzt. Gemessen wurde im „dynamic force mode“ oder „tapping mode“. Dieser Modus erlaubt es, die Probe mit geringerer Wechselwirkung als im „contact mode“ abzutasten, so dass auch bei relativ weichen Proben wie organischen Schichten Mehrfachabtastungen ohne Veränderung der Probe möglich sind. Es wurden Kanti-lever der Marke Budget Sensors, Typ BS-Multi 75Al mit einer Resonanzfrequenz von  $75 \text{ kHz}$  und einer Kraftkonstanten von  $3 \text{ N/m}$  eingesetzt. In der Regel wurde eine Oberfläche zunächst auf einer Fläche von  $5*5 \text{ \mu m}^2$  abgetastet. Anschließend wurde ein Ausschnitt dieser Fläche von  $1*1 \text{ \mu m}^2$  noch einmal gemessen. Die Ab-tastrate betrug in beiden Fällen um  $0,5 \text{ Hz}$ .

#### **Rasterelektronenmikroskopie**

Die Rasterelektronenmikroskop(SEM)-Aufnahmen wurden mit einem Gerät des Typs LEO1530 (GEMINI) aufgenommen. Die Anregungsenergie betrug  $3 \text{ kV}$  und die daraus resultierende Auflösung ca.  $3 \text{ nm}$ .

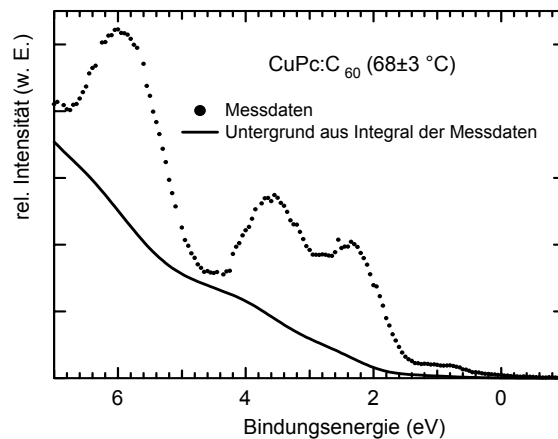
#### **Optische Absorptionsmessungen**

Die optischen Absorptionsmessungen an Pc-Schichten und Pc-C<sub>60</sub>-Mischschichten auf ITO/Glas/PEDOT:PSS (P70)-Substraten wurden in Reflexionsgeometrie durch-

geführt. Dazu wurden die organischen Schichten mit einer ca.  $100\text{ nm}$  dicken, reflektierenden Aluminiumschicht bedampft und anschließend von der Glasseite aus beleuchtet. Es kam ein Cary 500-Spektrometer zum Einsatz.

### UV-Photoelektronenspektroskopie

Nach Beschichtung der ITO/Glas-Substrate mit Phthalocyanin und/oder C<sub>60</sub> erfolgte der Vakuumtransfer in die Analysechamber der Photoelektronenspektroskopie-Anlage mittels des in Anhang B beschriebenen Transfersystems. Die UV-Photoelektronenspektren wurden mit He I-Anregung ( $21,22\text{ eV}$ ) aufgenommen. Die Einstellungen des Detektors entsprechen denen der UPS-Messungen in Abschnitt II.3. Zur Auswertung der UPS-Daten durch Anpassung der Maxima musste der Sekundärelektronenuntergrund abgezogen werden. Dabei erwies sich das UPS-Spektrum des ITO-Substrats als ungeeignet, da im Bereich von  $4\text{--}5\text{ eV}$  bereits ein starkes Signal von O2p-Orbitalen auftritt.<sup>1</sup> Da die Anzahl der Sekundärelektronen bei einer bestimmten Bindungsenergie von der Anzahl der angeregten Elektronen bei niedrigeren Bindungsenergien abhängt, wurde hier als Untergrund das Integral des Spektrums gewählt. Ein solches Integral ist skaliert zusammen mit dem UPS-Spektrum einer CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht in Abbildung III.3 dargestellt.



**Abbildung III.3:** Messpunkte und aus deren Integral errechneter Untergrund eines UPS-Spektrums.

Nach Untergrundabzug wurden die Daten bis  $4\text{ eV}$  Bindungsenergie angepasst. Während die Spektren der reinen Phthalocyanin- und C<sub>60</sub>-Schichten wie in Abschnitt II.3 mit Voigt-Funktionen angepasst werden konnten, lieferte eine solche Anpassung bei den CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschichten keine akzeptablen Ergebnisse. Hier wurde das Residuum durch die Anpassung mit Gauß-Kurven auf ein Drittel reduziert. Diese Tatsache wird in Abschnitt III.3.1 näher diskutiert. Durch die Kurvenanpassung wurden die Emissionslinien der HOMOs und die jeweils benachbarten Linien erfasst, so dass sich die Bindungsenergie der HOMO-Emissionslinien bestimmen ließ.

### Solarzellenherstellung

Das Verfahren zur Herstellung von Solarzellen und die Messtechniken zur Bestimmung der Quantenausbeute und der Solarzellenparameter entsprechen der Beschreibung in Abschnitt II.4.1.

<sup>1</sup> In Abschnitt II.3, wo nur bis ca.  $2\text{--}3\text{ eV}$  Bindungsenergie ausgewertet wurde, ließ sich das ITO-Signal zur Untergrundkorrektur verwenden.

### III.2 Morphologie der Phthalocyanin-C<sub>60</sub>-Grenzfläche

Im folgenden Abschnitt III.2.1 wird die Morphologie von Schichtsystemen mit reinen Phthalocyanin- und C<sub>60</sub>-Schichten (sequentielles Aufdampfen) untersucht. Ziel ist dabei die Beantwortung folgender Fragen:

- Inwieweit passen sich die organischen Schichten der Morphologie der Unterlage an?
- Sind die Schichten kristallin oder amorph?
- Wie groß ist jeweils die Rauigkeit? Ist eine gute Bedeckung wahrscheinlich?

Abschnitt III.2.2 ist der Morphologie von Phthalocyanin-C<sub>60</sub>-Mischschichten gewidmet. Es werden Methoden vorgestellt, wie sich die Morphologie gezielt beeinflussen lässt.

#### III.2.1 Oberflächenmorphologie der Phthalocyanin-C<sub>60</sub>-Grenzfläche bei sequentiellem Schichtwachstum

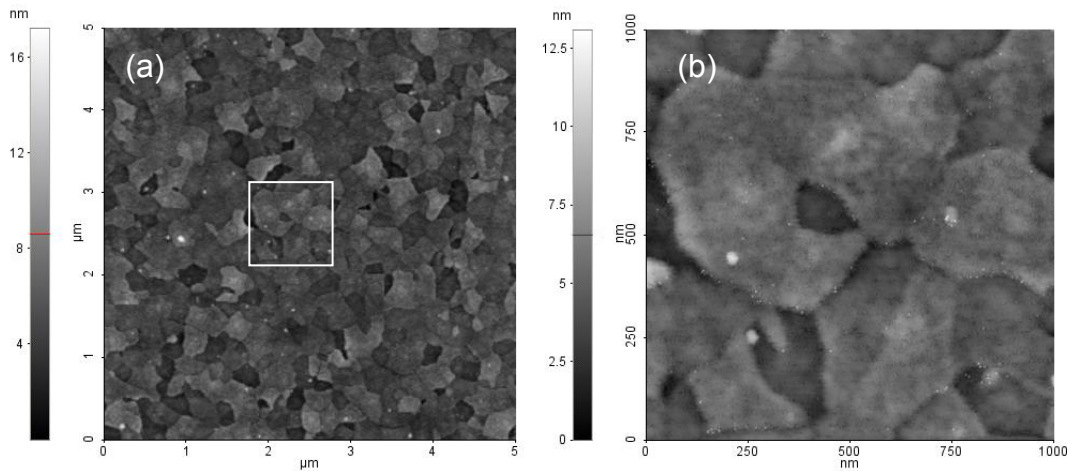
Die starke Abhängigkeit der Morphologie von Phthalocyaninschichten von den Präparationsbedingungen ist schon in einigen Veröffentlichungen beschrieben worden [Yonehara, Bao96, Nakamura96]. Dabei wurde insbesondere durch Variation der Substrattemperatur eine Veränderung von amorphen CuPc-Filmen (-30 °C) bis hin zu mehr als zehn µm großen, stabförmigen CuPc-Kristallen (200 °C) beobachtet [Bao96]. Ähnliche Ergebnisse wurden für ZnPc erzielt, das bei -100 °C amorphen Charakter aufweist und bei Raumtemperatur nanokristalline Filme bildet [Simon04].

Auch die Kristallinität von C<sub>60</sub>-Filmen lässt sich mit Hilfe der Substrattemperatur beeinflussen. Bei Raumtemperatur auf Glas gewachsene Filme weisen Mikrokristallite mit 70 – 200 nm Größe auf [Köenekamp99], während C<sub>60</sub> bei 200 °C auf Glimmer über 1 µm große Kristalle bildet [Xu98]. Auf Phthalocyanin aufgedampftes C<sub>60</sub> bildet schon nach wenigen Monolagen eine geschlossene Schicht [Kessler98].

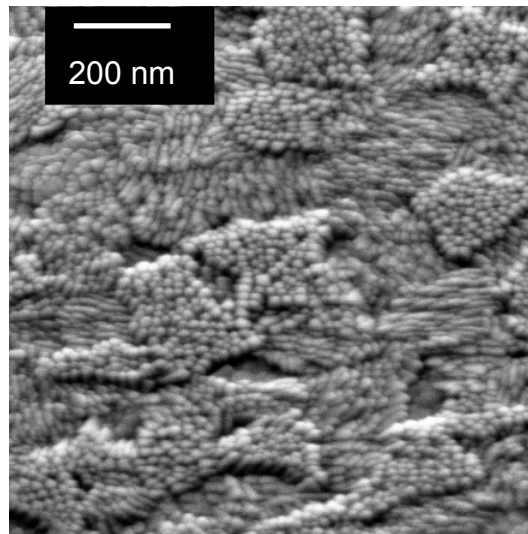
Die im Folgenden untersuchten Schichten wurden bei Raumtemperatur bei gleichen Bedingungen wie bei der Herstellung von sequentiell gewachsenen Solarzellen aufgebracht (vgl. Abschnitt II.1.4). Auch die Schichtstruktur entsprach der der Solarzellen. So wurde C<sub>60</sub> auf ZnPc auf PEDOT:PSS (P70) auf ITO abgeschieden. Die Messungen der jeweiligen Oberflächen wird in der Reihenfolge ITO / PEDOT:PSS (P70) / ZnPc / C<sub>60</sub> präsentiert, so dass die Morphologie der aufgetragenen Schicht immer mit der der Unterlage verglichen werden kann.

In Abbildung III.4 sind zwei AFM-Aufnahmen der ITO-Oberfläche mit 5\*5 µm<sup>2</sup> (a) und in einem Ausschnitt davon mit 1\*1 µm<sup>2</sup> (b) dargestellt. Auffälligstes Merkmal ist eine Domänenstruktur bei insgesamt geringer Oberflächenrauigkeit (16 nm Skala für 5\*5 µm<sup>2</sup>). Bei der Detailaufnahme lassen sich ca. 20-30nm große Nanokristallite innerhalb der Domänen erahnen, die allerdings nicht mehr deutlich aufgelöst werden. Diese Struktur entspricht der sogenannten „Domänen-Korn-Struktur“ („domain-grain“), die auf SEM-Bildern mit von 90° abweichendem Anstellwinkel deutlicher zutage tritt [Jung04]. Abbildung III.5 zeigt eine SEM-Aufnahme der ITO-Oberfläche mit Domänen-Korn-Struktur, bei der die Nanokristallite deutlich zu erkennen sind (hier ist ein ITO-Substrat mit 5 Ω/□ vermessen worden, dass sich von der ITO-Substrat mit 10 Ω/□ im Wesentlichen in einer doppelt so großen ITO-Schichtdicke unterscheidet). Die Größe der Kristallite liegt bei 15-20 nm. Da sie auf der AFM-

Aufnahme gerade noch zu erkennen sind, ist diese Größe eine Abschätzung nach oben für die laterale Auflösung der folgenden AFM-Bilder.

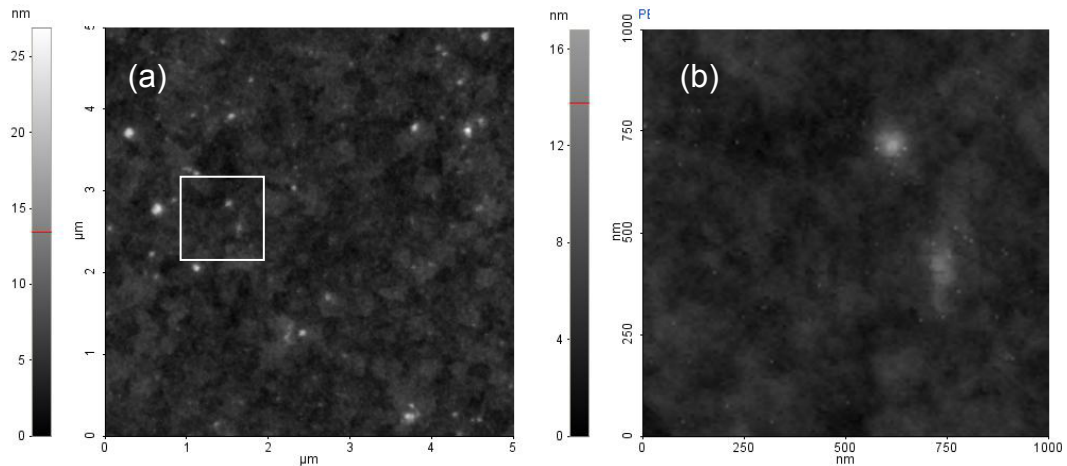


**Abbildung III.4:** AFM-Aufnahme der unbehandelten ITO-Oberfläche auf einer Fläche von  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  (a) und  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  (b). Der  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  große Ausschnitt (b) ist auf der größeren Aufnahme mit einem weißen Quadrat markiert.



**Abbildung III.5:** SEM-Aufnahme der ITO-Oberfläche mit Domänen-Korn-Struktur.

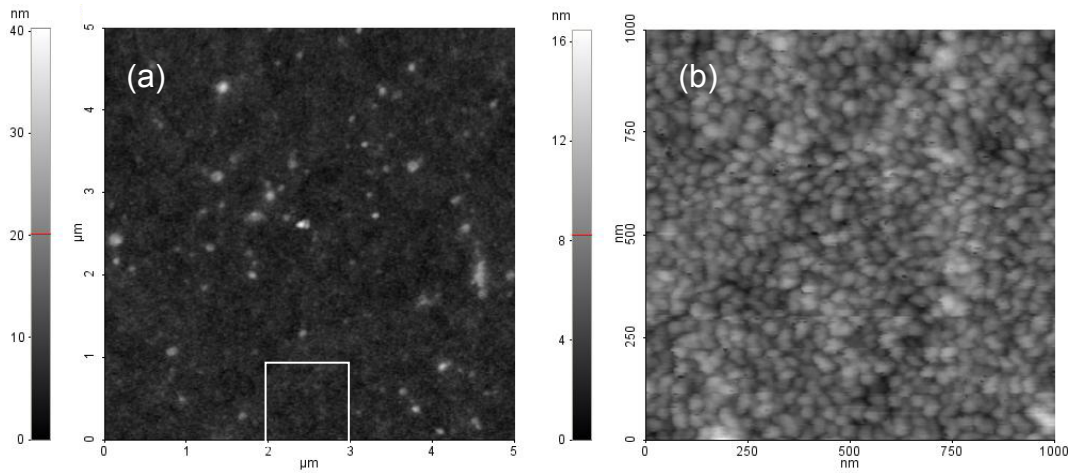
Abbildung III.6 stellt AFM-Aufnahmen der PEDOT:PSS (P70)-beschichteten ITO-Elektrode mit einer Fläche von  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  (a) bzw.  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  (b) dar. In Abbildung III.6 (a) ist die Domänenstruktur der ITO-Unterlage noch erkennbar. Bis auf wenige Körner, die ca.  $20 \text{ nm}$  aus der Oberfläche herausragen, ist die Rauigkeit gegenüber der ITO-Oberfläche nicht erhöht. Die Detailaufnahme (Abbildung III.6 (b)) weist wenig Struktur auf. Die Nanokristalle des ITO sind nicht mehr zu erkennen. Demnach bildet die PEDOT:PSS (P70)-Schicht einen geschlossenen Film amorphem Charakters. Die Tatsache, dass die Domänenstruktur des ITO auf der  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  großen Aufnahme noch sichtbar ist, wird auf eine geringe Schichtdicke von  $20\text{-}30 \text{ nm}$  zurückgeführt (vgl. SEM-Aufnahme, Abbildung III.11 (b)).



**Abbildung III.6:** AFM-Aufnahme einer PEDOT:PSS-Schicht (P70) auf ITO auf einer Fläche von  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  (a) und  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  (b). Der  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  große Ausschnitt (b) ist auf der größeren Aufnahme mit einem weißen Quadrat markiert.

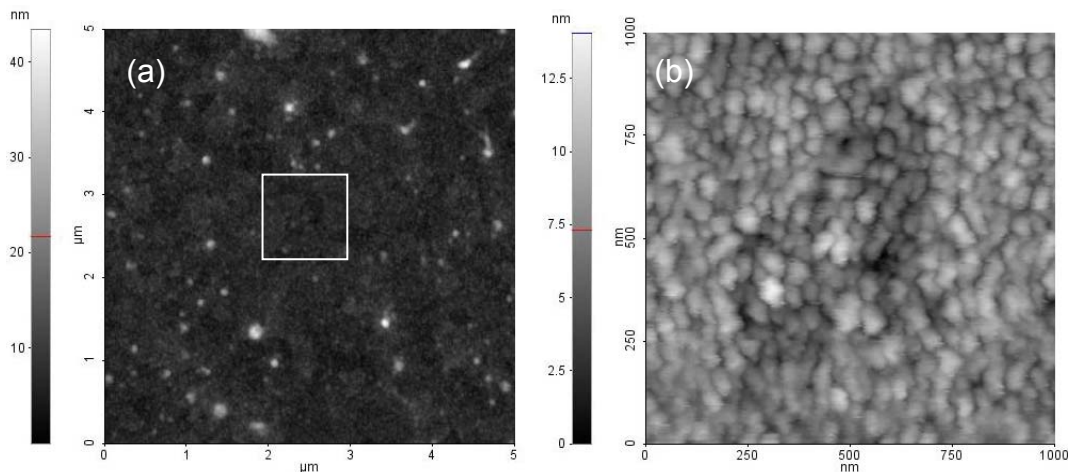
AFM-Bilder der Oberflächenmorphologie einer  $30 \text{ nm}$  dicken ZnPc-Schicht auf PEDOT:PSS (P70) auf ITO sind in Abbildung III.7 zu sehen. Schon auf  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  (Abbildung III.7 (a)) ist neben wenigen größeren Körnern eine feine unterliegende Körnung auszumachen. Die größeren Körner bestehen ihrerseits aus einem Agglomerat kleinerer Körner. Die Detailaufnahme ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ , Abbildung III.7 (b)) zeigt dicht gepackte Kristallite in einer Größe von  $25\text{-}35 \text{ nm}$  und von annähernd runder Form. Das ZnPc bildet also Nanokristallite auf der amorphen PEDOT:PSS (P70)-Unterlage. Eine höhere Rauigkeit von bis zu  $40 \text{ nm}$  entsteht dabei durch zusammengewachsene Kristallite mit einem Durchmesser von um  $100 \text{ nm}$ , während die unterliegende feine Körnung nicht rauer ist als die PEDOT:PSS (P70)-Schicht darunter.

Qualitativ sehr ähnliche Filme mit nanokristalliner Struktur und annähernd runder Form der Kristallite wurden von Bao et al. [Bao96] für CuPc auf SiO<sub>2</sub> und von Heutz et al. [Heutz04] für CuPc auf Quarz beobachtet. Die Kristallitgröße ist bei Bao et al. [Bao96], vermutlich aufgrund der erhöhten Substrattemperatur von  $85^\circ\text{C}$ , in etwa doppelt so groß wie in der vorliegenden Arbeit beobachtet. Heutz et al. [Heutz04] messen Kristallitgrößen von ca.  $35 \text{ nm}$  nach Beschichtung bei Raumtemperatur. Im Vergleich dieser Literaturdaten mit den Ergebnissen aus Abbildung III.7 lässt sich darauf schließen, dass sich ZnPc in seiner Morphologie nicht wesentlich von CuPc unterscheidet.



**Abbildung III.7:** AFM-Aufnahme von  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  (a) einer ZnPc-Schicht mit 30 nm mittlerer Schichtdicke auf PEDOT:PSS (P70) auf ITO. Der  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  große Ausschnitt (b) ist auf der größeren Aufnahme mit einem weißen Quadrat markiert.

Die Oberfläche von 30 nm C<sub>60</sub> auf 30 nm ZnPc auf PEDOT:PSS (P70) auf ITO weist ebenfalls Nanokristallite in dichter Packung von annähernd runder Form auf (Abbildung III.8). Auch hier bilden diese vereinzelt größere Agglomerate, die für eine Rauigkeit von 40 nm verantwortlich sind (Abbildung III.8 (a)). Allerdings sind die Kristallite mit 40-70 nm etwa doppelt so groß wie im Falle von ZnPc (Abbildung III.8 (b)). Es kann also nicht davon gesprochen werden, dass C<sub>60</sub> die Morphologie des darunter liegenden Substrates übernimmt. Laut Kessler et al. [Kessler98] kann davon ausgegangen werden, dass es sich um eine geschlossene Schicht handelt.



**Abbildung III.8:** AFM-Aufnahme einer C<sub>60</sub>-Schicht mit 30 nm mittlerer Schichtdicke auf 30 nm ZnPc auf PEDOT:PSS (P70) auf ITO. Der  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  große Ausschnitt (b) ist auf der größeren Aufnahme von  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  (a) mit einem weißen Quadrat markiert.

Zusammenfassend lässt sich über die Morphologie von Phthalocyanin und C<sub>60</sub> bei sequentieller Beschichtung auf PEDOT:PSS (P70) auf ITO sagen, dass beide Materialien geschlossene, nanokristalline Schichten bilden. Die Pc-C<sub>60</sub>-Grenzfläche ist durch die moderate Rauigkeit der nanokristallinen ZnPc-Schicht nur wenig strukturiert. Aufgrund dieser Tatsache erscheint die vereinfachende Betrachtung als gerechtfertigt, dass sequentiell aufgedampftes C<sub>60</sub> auf Pc-Schichten mit dem Phthalocyanin eine ebene Grenzfläche bildet. Der Nachteil einer solchen Schichtstruktur in

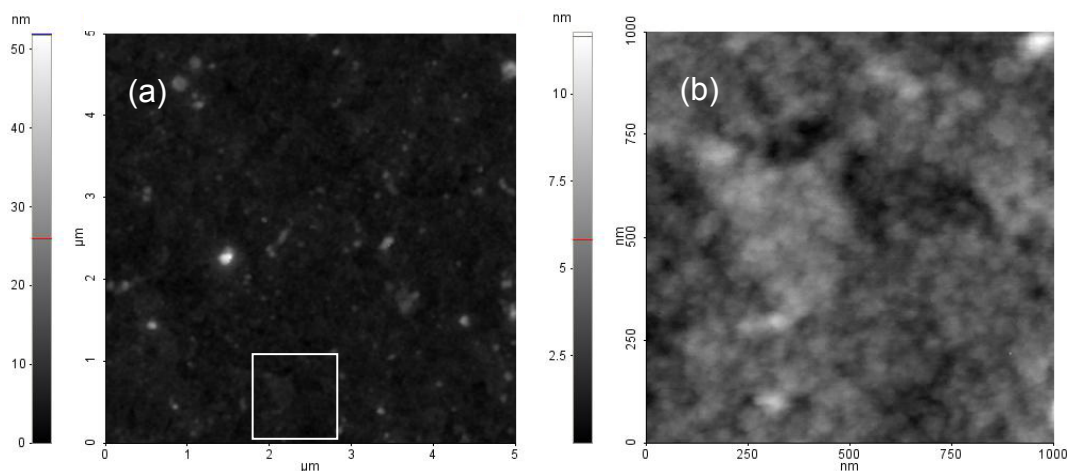


Solarzellen liegt darin, dass ihrer Dicke durch die Exzitonendiffusionslängen enge Grenzen gesetzt sind und so nicht das gesamte eingestrahlte Licht absorbiert werden kann. Eine ausführlichere Diskussion zu den Vor- und Nachteilen dieser Schichtstruktur findet sich in Abschnitt III.4.

### III.2.2 Morphologie der Phthalocyanin-C<sub>60</sub>-Grenzfläche bei Ko- verdampfung

Ziel des folgenden Abschnittes ist die Untersuchung der Morphologie von Phthalocyanin-C<sub>60</sub>-Mischschichten. Es werden zwei Präparationsverfahren vorgestellt, mit denen sich die Morphologie der Mischschicht durch Präparationsbedingungen und Nachbehandlung gezielt einstellen lässt. Diese Techniken können genutzt werden, um die Morphologie auf die Leistungsfähigkeit von Solarzellen zu optimieren.

Daten aus der Literatur zeigen, dass ZnPc und C<sub>60</sub>, im molaren Verhältnis von 1:1 bei Raumtemperatur aufgedampft, einen amorphen Film bilden [Maennig04, Simon04]. Abbildung III.9 zeigt AFM-Aufnahmen von 80 nm CuPc:C<sub>60</sub>, bei Raumtemperatur im molaren Verhältnis 1:1 auf eine Unterlage von ITO mit einer Schicht von PEDOT:PSS (P70) koverdampft. Die hohe Rauigkeit von etwa 50 nm auf der Aufnahme mit 5\*5 μm<sup>2</sup> Fläche (Abbildung III.9 (a)) geht dabei im Wesentlichen auf ein einziges Korn zurück. Ohne dieses lässt sich die Fläche mit einer vertikalen Skala von 0-30 nm abbilden. Damit ist die Rauigkeit der Mischschicht eher geringer als die von reinen Pc- oder C<sub>60</sub>-Schichten.



**Abbildung III.9:** AFM-Aufnahme einer CuPc:C<sub>60</sub> (1:1)-Mischschicht mit 80 nm mittlerer Schichtdicke auf PEDOT:PSS (P70) auf ITO/Glas. Der 1\*1 μm<sup>2</sup> große Ausschnitt (b) ist auf der größeren Aufnahme von 5\*5 μm<sup>2</sup> (a) mit einem weißen Quadrat markiert.

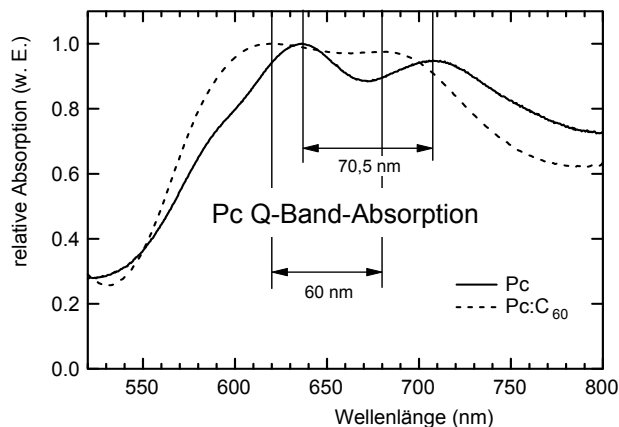
Auf der Detailaufnahme der Mischschicht-Oberfläche (1\*1 μm<sup>2</sup>, Abbildung III.9 (b)) lässt sich kaum Struktur erkennen. Die Rauigkeit ist geringer als die der Unterlage PEDOT:PSS (P70) auf ITO. Es lässt sich also schließen, dass in der Mischschicht Kristallite allenfalls mit einer Größe kleiner als die laterale Auflösung des AFMs (<15 nm) vorkommen können oder die Mischschicht vollkommen amorph ist.

Um diese Schlussfolgerung zu untermauern, wurden zusätzlich Messungen der optischen Absorption zwischen 520 und 800 nm Wellenlänge von Phthalocyanin-schichten und Mischschichten auf Glas/ITO/PEDOT:PSS (P70) vorgenommen (Abbildung III.10). Es wird hier nicht zwischen ZnPc und CuPc differenziert, da sich

die beiden Substanzen in Morphologie (Abschnitt III.2.1) und Absorption [Peumans03a, Siebentritt92] kaum unterscheiden.

Die optische Absorption erlaubt bei Phthalocyaninen Rückschlüsse auf die Morphologie, da die im sichtbaren Bereich dominante Absorptionsbande in Lösemittel bei 679 nm (Q-Band-Absorption durch  $\pi$ - $\pi^*$ -Anregung [Mack97]), im Festkörper durch die Wechselwirkung mit benachbarten Molekülen in zwei Absorptionsbanden bei ca. 630 nm und ca. 700 nm aufgespalten wird (Davydov-Aufspaltung [Heutz04]). Durch die unterschiedliche Wechselwirkung in amorphen und kristallinen Schichten ändert sich das Intensitätsverhältnis dieser beiden Absorptionsbanden zueinander sowie der Abstand der beiden Absorptionsbanden, so dass sich daraus Rückschlüsse auf die Kristallinität der Schicht ziehen lassen [Heutz04, Maennig04]. Die Spektren werden im Folgenden nur auf den Abstand der Absorptionsbanden untersucht, da dieser gegenüber Mehrfachreflexionen im Substrat-Schicht-System unempfindlicher ist.

Die Phthalocyaninschicht und die Mischschicht wurden auf ein Glas/ITO/PEDOT:PSS-Substrat abgeschieden und mit einer reflektierenden Al-Schicht auf der Rückseite versehen. Die Absorptionsspektren wurden in Reflexion gemessen. Die Absorptionsspektren von 30 nm Pc und 80 nm Pc:C<sub>60</sub> in Abbildung III.10 wurden an ihrer stärksten Absorption auf 1 normiert. Der Abstand der beiden Q-Band-Absorptionsmaxima liegt im Falle der Phthalocyaninschicht bei  $70,5 \pm 0,5$  nm und damit nahe an dem Wert von 69 nm, der von Heutz et al. [Heutz04] für eine nanokristalline CuPc-Schicht auf Glas gemessen wurde. Im Falle der Mischschicht haben die beiden Absorptionsbanden einen Abstand von nur  $60 \pm 3$  nm, was näher an dem von Maennig et al. [Maennig01] für amorphe ZnPc-Schichten gemessenen Wert von 53 nm liegt. Damit deuten die Absorptionsspektren darauf hin, dass das Phthalocyanin in Pc-C<sub>60</sub>-Mischschichten in amorpher Form vorliegt.



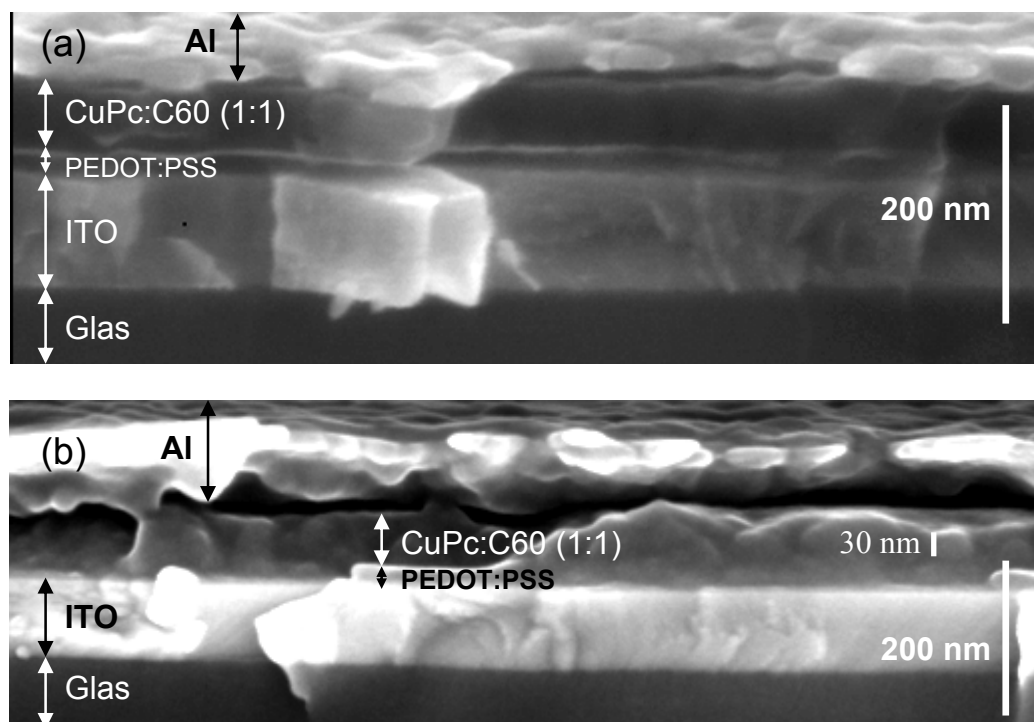
**Abbildung III.10:** Optische Absorptionsspektren von Pc- und Pc:C<sub>60</sub> (1:1)-Schichten im Bereich der Pc Q-Band-Absorption auf Glas/ITO/PEDOT:PSS-Substrat. Die Spektren sind auf die maximale Absorption der beiden Schichten normiert. Der Wellenlängenabstand der beiden Q-Band-Absorptionsmaxima des Phthalocyanins ist in die Grafik eingetragen.

Diese Aussage ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auch für C<sub>60</sub> gültig, wie im Falle einer ZnPc- C<sub>60</sub>-Mischschicht von Simon et al. gezeigt werden konnte [Simon04].

### III.2.2.1 Einstellung der Morphologie von Phthalocyanin-C<sub>60</sub>-Mischschichten durch Strombehandlung

Dampft man auf die Mischschichten auf PEDOT:PSS/ITO/Glas-Substrat, wie sie im vorigen Abschnitt untersucht wurden, eine Aluminium-Elektrode, erhält man eine Mischschicht-Solarzelle. Im Folgenden wird der Effekt einer Strombehandlung auf die aktive Schicht einer Solarzelle untersucht. Dabei bestand die Strombehandlung darin, in Vorwärtsrichtung eine Folge von ca. 30 s langen Spannungsrampen mit zunehmender Spannung in Schritten von ca. 10 mV anzulegen. Die höchsten Spannungen lagen bei ca. 6 V, wobei Stromdichten von bis zu etwa 10 A/cm<sup>2</sup> gemessen wurden.

Der Effekt der Strombehandlungen auf die Morphologie der CuPc:C<sub>60</sub>-Mischschicht wurde mit Rasterelektronenmikroskopie (SEM) am Querschnitt der Schichtstruktur untersucht. Abbildung III.11 zeigt SEM-Bruchkantenaufnahmen von einer unbehandelten (a) und einer strombehandelten Mischschicht (b). Bei der unbehandelten Schichtstruktur in Abbildung III.11 (a) sind die einzelnen Schichten Glas, ITO, PEDOT:PSS, CuPc:C<sub>60</sub>-Mischschicht und Al-Elektrode klar zu unterscheiden. Die CuPc-C<sub>60</sub>-Schicht weist keine erkennbare Struktur auf. Dies spricht für eine amorphe Struktur und bestätigt somit die Ergebnisse aus Abschnitt III.2.2.



**Abbildung III.11:** SEM Bruchkantenaufnahmen der Schichtstruktur Glas/ITO/ PEDOT:PSS (P70)/CuPc-C60(1:1)/Aluminium ohne (a) und mit Strombehandlung (b).

Im Unterschied dazu sind in Abbildung III.11 (b) bei der strombehandelten Mischschicht Agglomerate in einer Größe von ca. 30 nm zu erkennen. Offenbar hat hier die Strombehandlung (30 s, bis zu 5,5 V und 9 A/cm<sup>2</sup>) zu einer Kristallisation geführt.

Durch die Strombehandlung wird der Solarzelle eine hohe elektrische Heizleistung  $P=U \cdot I$  zugeführt, die bis zu 50 W/cm<sup>2</sup> und damit ca. 500 mal mehr als die Einstrahlungsleistung der Sonne bei AM1,5-Bedingungen (100 mW/cm<sup>2</sup>) betragen kann. Es

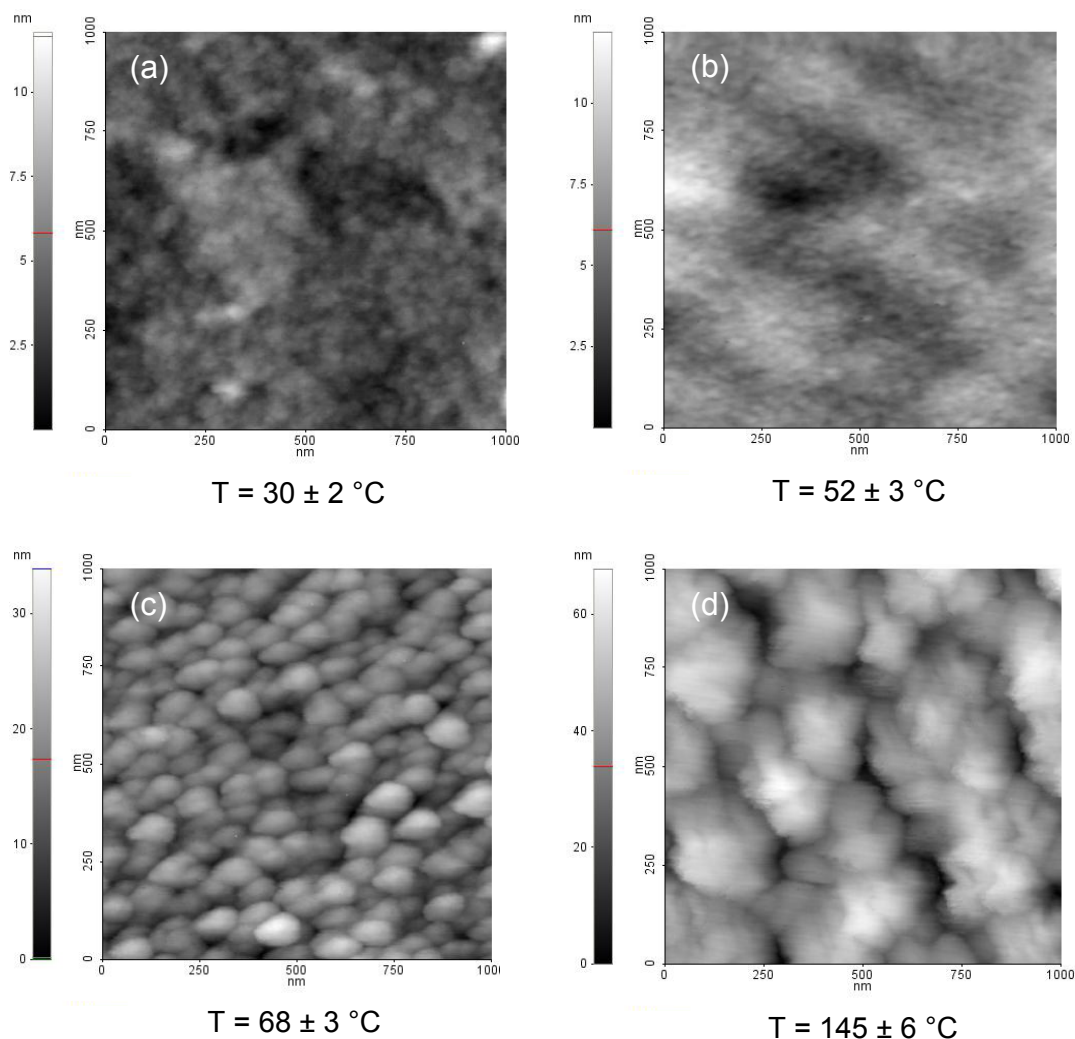
ist plausibel anzunehmen, dass ein Großteil dieser Leistung in der organischen Schicht anfällt, da deren Widerstand mindestens eine Größenordnung über dem Widerstand der Kontakte liegt. Ohne genaue Kenntnis der spezifischen Wärmekapazität der *80 nm* dünnen Mischschicht war es nicht möglich, die Temperatur der organischen Schicht während der Strombehandlung zu bestimmen. Allerdings erscheint es angesichts der hohen Heizleistung als wahrscheinlich, dass in der Mischschicht so hohe Temperaturen erreicht wurden, dass dadurch die Morphologie beeinflusst wurde.

Um eine nähere Vorstellung vom Einfluss der Temperatur auf die Mischschicht-Morphologie zu bekommen, wurde die Substrattemperatur während des Aufbringens der Mischschicht variiert. Die Ergebnisse dieser Experimente werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

### III.2.2.2 Einstellung der Morphologie von Phthalocyanin-C<sub>60</sub>-Mischschichten durch die Substrattemperatur bei Abscheidung

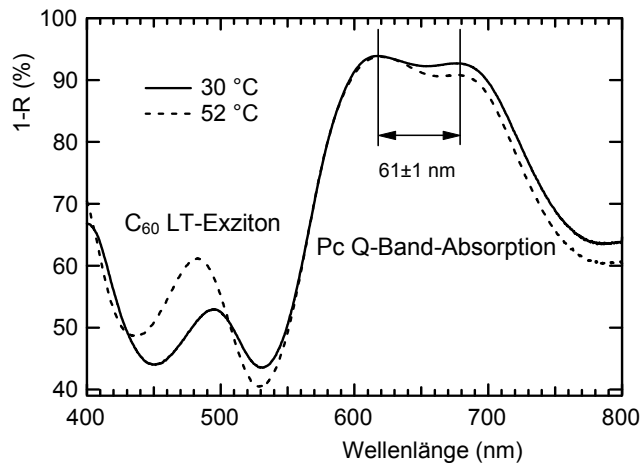
Sowohl bei C<sub>60</sub> als auch bei Phthalocyaninen hängt die Kristallinität einer Schicht stark von der Substrattemperatur während der Beschichtung ab [Bao96, Simon04, Könenkamp99, Xu98]. Je höher die Substrattemperatur, desto stärker wandelte sich der Charakter von C<sub>60</sub> oder Phthalocyaninschichten von amorph hin zu immer größer werdenden Kristalliten [ebd.]. Die Vermutung liegt also nahe, dass Phthalocyanin-C<sub>60</sub>-Mischschichten, die bei Raumtemperatur amorphe Filme ergeben (vgl. vorigen Abschnitt), bei erhöhter Substrattemperatur größere Kristallinität aufweisen.

Abbildung III.12 zeigt AFM-Aufnahmen von jeweils  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  für verschiedene Substrattemperaturen bei Bedampfung (*30*, *52*, *68*, und *145 °C*). Die Aufnahme der bei *30 °C* („Raumtemperatur“) hergestellten Schicht entspricht Abbildung III.9 (b). Während wie erwähnt bei Raumtemperatur noch keinerlei Struktur auszumachen ist Abbildung III.12 (a), ist auf Abbildung III.12 (b) schon eine leichte Körnung mit Korngrößen von *15-30 nm* zu erahnen. Abbildung III.12 (c) (*68 °C*) zeigt schon deutlich ausgeprägte Kristallite mit einer Größe von *60-100 nm*. Hier ist die Oberflächenrauigkeit mit über *30 nm* gegenüber etwa *10 nm* für (a) und (b) bereits sehr viel größer. Die bei *120 °C* aufgedampfte Schicht schließlich weist Kristallite mit einer Größe zwischen *200 und 300 nm* auf. Ihre Form deutet darauf hin, dass sie sich durch Zusammenwachsen mehrere kleinerer Kristallite gebildet haben. Der Messbereich mit mehr als *60 nm* auf der vertikalen Skala lässt es fraglich erscheinen, ob (bei *80 nm* Schichtdicke) hier noch von einer geschlossenen Schicht gesprochen werden kann. Die Ergebnisse von Solarzellen auf Basis dieser Schicht legen aufgrund von Kurzschlüssen nahe, dass dies nicht der Fall ist (vgl. Abschnitt III.4).



**Abbildung III.12:** AFM-Aufnahmen CuPc:C<sub>60</sub> (1:1)-Mischschichten mit 80 nm mittlerer Schichtdicke auf PEDOT:PSS (P70) auf ITO/Glas auf einer Fläche von 1\*1  $\mu\text{m}^2$ . Die Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von  $30 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$  (a),  $52 \pm 3 \text{ } ^\circ\text{C}$  (b),  $68 \pm 3 \text{ } ^\circ\text{C}$  (c) und  $145 \pm 6 \text{ } ^\circ\text{C}$  aufgebracht.

Aus Abbildung III.12 ist ersichtlich, dass sich bei erhöhter Substrattemperatur CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschichten aufbringen lassen, die kristallinen Charakter aufweisen. Allerdings lässt sich den AFM-Bildern nicht entnehmen, ob nur eine der beiden Moleküle und, falls ja, welcher für die Kristallisation verantwortlich ist. Aus diesem Grund wurden zu den Morphologiemessungen zusätzlich Absorptionsmessungen durchgeführt, die in Abbildung III.13 dargestellt sind. Hier wurden die bei  $30 \text{ } ^\circ\text{C}$  und  $52 \text{ } ^\circ\text{C}$  aufgedampften Schichten dargestellt, da sie für die Herstellung von Solarzellen von besonderer Relevanz sind (vgl. Abschnitt III.4).



**Abbildung III.13:** Absorptionsmessungen des Schichtsystems Glas / ITO / 80 nm CuPc:C<sub>60</sub> (1:1) / 100 nm Al in Reflexionsgeometrie. Die CuPc:C<sub>60</sub>-Mischschicht wurde bei Substrattemperaturen von 30 °C und 52 °C aufgebracht. Die Absorptionen gehen auf die Q-Band-Absorptionen des Phthalocyanins und ein Ladungstransfer (LT)-Exziton von C<sub>60</sub> zurück.

Anders als in Abbildung III.10 lässt sich in Abbildung III.13 kein signifikanter Unterschied im Abstand der beiden Q-Band-Absorptionsbanden des Phthalocyanins bei ca. 680 nm und bei ca. 620 nm ausmachen: Er beträgt sowohl für die bei 30 °C als auch für die bei 52 °C hergestellte Mischschicht  $61 \pm 1$  nm. An diesem Abstand lässt sich also keine strukturelle Veränderung ablesen. Da hier jedoch zwei in ihren Schichtdicken gleiche Systeme vermessen wurden, lässt sich das Verhältnis der Linienintensität der beiden Absorptionsbanden auswerten: Bei gleicher Absorption im Bereich von 620 nm nimmt die Absorption im Bereich von 680 nm bei der 52 °C Probe im Vergleich zur 30 °C Probe um 2 % ab. Eine deutlich höhere Absorption im Bereich von 620 nm gegenüber der Absorption bei 680 nm ist typisch für kristalline Pc-Schichten [Heutz04]. Das in Abbildung III.13 zu erkennende Absorptionsverhalten spricht folglich dafür, dass in der 52 °C Probe eine leicht erhöhte Pc-Kristallinität zu finden ist.

Eine noch deutlichere Veränderung der Absorptionsspektren in Abbildung III.13 findet sich im Bereich von 450-500 nm. Hier ist die Absorptionsbande des Ladungstransfer (LT)-Exzitons von C<sub>60</sub> [Mochizuki98] der 52 °C Probe um ca. 10 % gegenüber der 30 °C Probe verstärkt. Die Absorption in diesem Bereich ist auf Festkörpereffekte zurückzuführen und tritt bei einzelnen C<sub>60</sub>-Molekülen nicht auf [Minami95]. Dabei ist die LT-Exziton-Absorption umso stärker, je höher die Kristallinität eines dünnen C<sub>60</sub>-Films ist [Mochizuki98, Faiman77]. Die stärkere Ausprägung der Absorptionsbande für die 52 °C Probe zeigt also eine erhöhte Kristallinität des C<sub>60</sub> in der Mischschicht.

Neben der Strombehandlung von CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschichten demzufolge auch die Beschichtung bei erhöhter Substrattemperatur ein wirksames Verfahren zur Einstellung der Mischschicht-Morphologie dar. Der positive Einfluss der so veränderten Morphologie auf die Solarzellenparameter von Mischschicht-Solarzellen wird in Abschnitt III.4 diskutiert.

### **III.3 Elektronische Struktur der Phthalocyanin-C<sub>60</sub>-Grenzfläche**

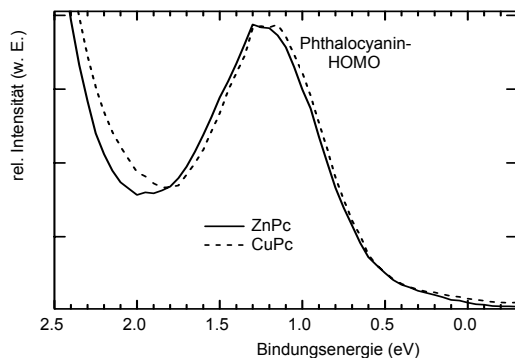
Im folgenden Abschnitt werden Experimente diskutiert, die folgende Informationen zur elektronischen Struktur der Phthalocyanin-C<sub>60</sub>-Grenzfläche liefern:

- 1.: Nach der Trennung eines Exzitons besetzt das so entstandene Loch das höchste besetzte molekulare Orbital (HOMO) von Phthalocyanin (Pc) und das Elektron das niedrigste besetzte molekulare Orbital (LUMO) von C<sub>60</sub>. Der energetische Abstand von LUMO<sub>C<sub>60</sub></sub> zu HOMO<sub>Pc</sub> ist folglich ein wichtiger Parameter für die Spannung, die von der Solarzelle erzeugt werden kann. Dieser Abstand soll im folgenden Abschnitt mit Hilfe von UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) und Literaturdaten zu den Bandlücken von Pc und C<sub>60</sub> an CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschichten bestimmt werden. Aus den so gewonnenen Daten wird ein Energieschema der HOMOs und LUMOs der CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht erstellt. Für CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschichten gibt es bisher kaum Literaturdaten aus UPS-Untersuchungen.
- 2.: Wie bereits in Abschnitt III.2.2 ausgeführt wurde, hängt die Absorption von Phthalocyaninen und C<sub>60</sub> stark von ihrer Kristallinität ab [Heutz04, Maennig04, Mochizuki98]. Es liegt daher nahe zu vermuten, dass auch Lage und Ausdehnung der höchsten besetzten molekularen Orbitale (HOMOs) von Phthalocyanin und C<sub>60</sub> durch die Kristallinität beeinflusst werden. Anhand von CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschichten, aufgebracht bei Raumtemperatur und bei 68 °C, wird diese Vermutung anhand von UPS-Daten überprüft. Die Ergebnisse sind in Hinblick auf Mischschicht-Solarzellen von Relevanz, deren Parameter in Abschnitt III.4 diskutiert werden sollen.

#### **III.3.1 Energieschema der Phthalocyanin-C<sub>60</sub>-Mischschicht**

Für die Ladungstrennung und für den Ladungstransport in Phthalocyanin-C<sub>60</sub>-Solarzellen ist bei Phthalocyanin (Pc) insbesondere das höchste besetzte molekulare Niveau (HOMO) von Bedeutung. Zu Beginn dieses Abschnitts werden zunächst die UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS)-Spektren von ZnPhthalocyanin und CuPhthalocyanin im Bereich der HOMOs verglichen, um zu zeigen, ob die elektronische Struktur dieser beiden Donatoren Unterschiede aufweist. Anschließend werden anhand der UPS-Spektren der CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht die Positionen der HOMOs von CuPc und C<sub>60</sub> sowie die Austrittsarbeit der Mischschicht bestimmt. Diese Daten bilden die Basis für ein Energieschema der Grenzfläche, das am Ende dieses Abschnitts vorgestellt wird.

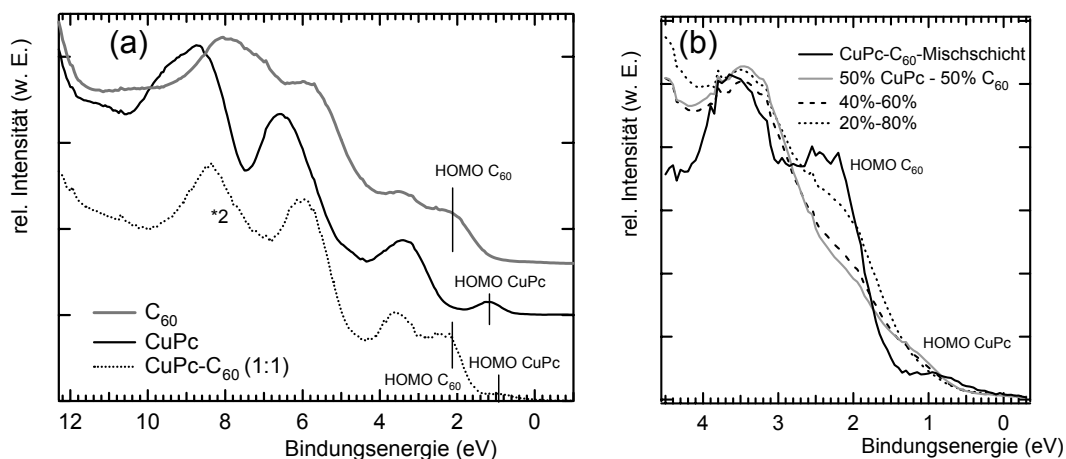
Abbildung III.14 zeigt die UPS-Spektren von CuPc und ZnPc vergrößert im Bereich der höchsten besetzten molekularen Orbitale.



**Abbildung III.14:** UPS-Spektrum im Bereich der HOMOs für je 7 nm CuPc und ZnPc auf lösemittelgereinigtem ITO im Vergleich.

Die HOMOs von ZnPc und CuPc unterscheiden sich in ihrer Position um nicht mehr als  $0,03 \text{ eV}$  und liegen damit im Bereich des Fehlers von  $\pm 0,1 \text{ eV}$ . Darüber hinaus ist ihre Absorption (Bandlücke) kaum unterschiedlich [Peumans03a, Siebentritt92], so dass bei der Diskussion der HOMO- und LUMO-Positionen nicht zwischen ZnPc und CuPc unterschieden werden muss.

Das UPS-Spektrum einer 7 nm dicken CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht auf lösemittelgereinigtem ITO ist in Abbildung III.15 (a) aufgetragen. Um die Strukturen im Mischschicht-Spektrum den Beiträgen von CuPc bzw. C<sub>60</sub> zuordnen zu können, wird die Abbildung mit UPS-Spektren von CuPc und C<sub>60</sub> ergänzt. Die HOMOs sind bei den reinen Substanzen und bei der Mischschicht markiert. Wie insbesondere aus dem Spektrum der Mischschicht ersichtlich wird, ist für eine genaue Bestimmung der HOMO-Positionen eine Anpassung der Daten nötig.



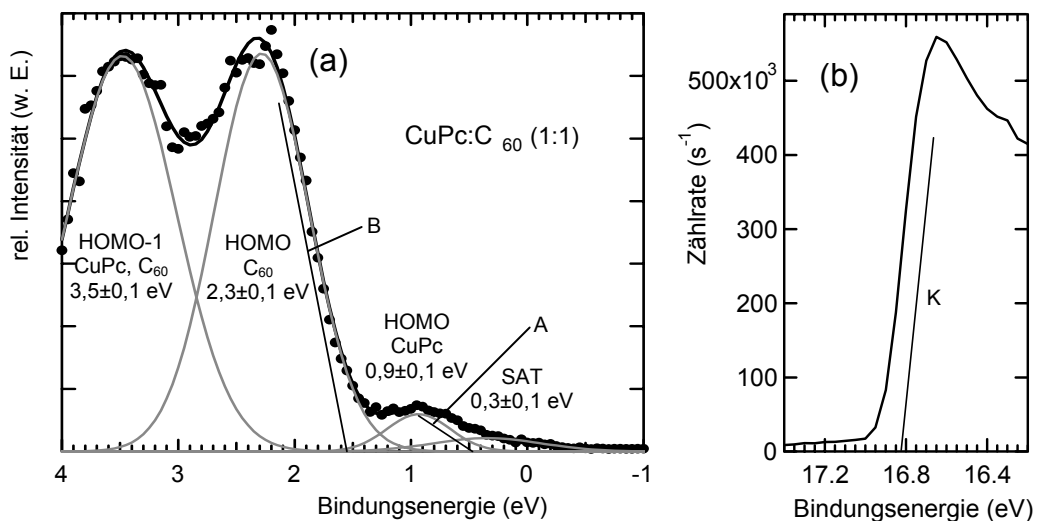
**Abbildung III.15:** (a) UPS-Spektren von 7 nm CuPc, 7 nm C<sub>60</sub> und 7 nm CuPc:C60 (1:1) auf lösemittelgereinigtem ITO. Die Intensität des Mischschicht-Spektrums wurde mit zwei multipliziert, um den Vergleich mit den beiden anderen Spektren zu erleichtern. Das CuPc- und das C<sub>60</sub>-Spektrum wurden auf der vertikalen Achse zur besseren Unterscheidbarkeit verschoben. (b) Anpassung des Mischschichtspektrums aus (a) durch eine gewichtete Summe der UPS-Spektren von CuPc und C<sub>60</sub>.

Abbildung III.15 (b) zeigt die Anpassung des UPS-Mischschichtspektrums mit der gewichteten und anschließend skalierten Summe der UPS-Spektren von CuPc und C<sub>60</sub> aus Abbildung III.15 (a). Wie sich zeigt, konnte das Mischschichtspektrum nicht ohne größere Abweichungen ( $>10 \%$ ) angepasst werden. Offenbar sind die elektronischen Niveaus der Mischschicht nicht einfach als Summe der Niveaus der reinen



Schichten zu verstehen. Dies äußert sich auch in der Tatsache, dass die Mischschichtspektren mit Gauß-Kurven angepasst werden mussten, während die Spektren der reinen Schichten mit Voigt-Kurven angepasst werden konnten (vgl. Abschnitt III.1, Abbildung III.16 (a) und Abbildung III.18). Da Voigt-Kurven die natürliche Linienbreite und damit die Lebensdauer des angeregten Zustandes widerspiegeln, liegt es nahe zu vermuten, dass sich Mischschichten durch eine deutlich längere Lebensdauer von ionisierten Zuständen und somit geringere natürliche Linienbreite auszeichnen. Dies deckt sich mit Beobachtungen eines metastabilen Ladungstransferzustandes zwischen C<sub>60</sub> und einem Donatormolekül [Sariciftci92, Ruzani02]. Zur Bestätigung dieser Beobachtung sind allerdings noch zeitaufgelöste Messungen z.B. durch 2 Photonen-Photoelektronenspektroskopie nötig.

Für die Bestimmung der HOMO-Positionen der CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht wird ein Bereich zwischen  $-1$  und  $4$  eV für die Anpassung der Messwerte berücksichtigt (Abbildung III.17). Dieser Bereich umfasst neben den HOMOs von CuPc und C<sub>60</sub> auch noch die Emissionslinien der zweithöchsten besetzten molekularen Orbitale (HOMO-1) der beiden Substanzen, die im UPS-Spektrum nicht eindeutig von den HOMOs getrennt sind und so mit angepasst werden müssen. Ein Untergrundabzug wurde der Beschreibung in Abschnitt III.1 entsprechend durchgeführt. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung III.16 (a) dargestellt.



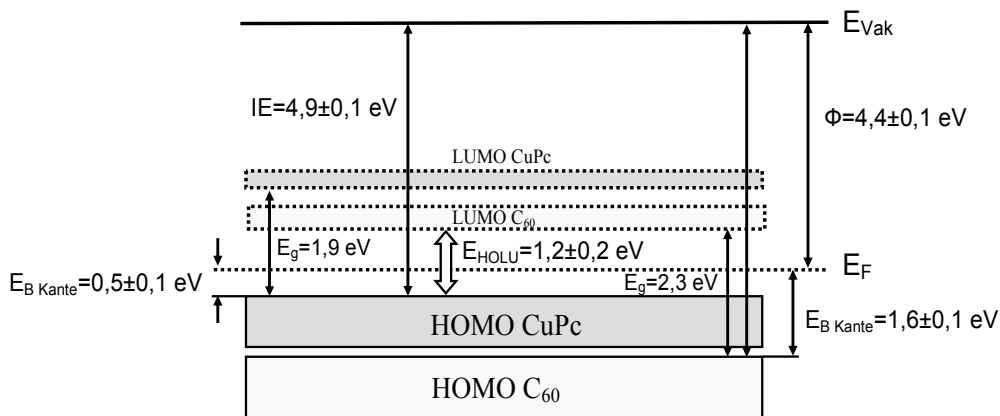
**Abbildung III.16:** (a) UPS-Spektrum einer 7 nm dicken CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht auf lösemittelgereinigtem ITO mit abgezogenem Untergrund. Die Messdaten sind durch Punkte, die Anpassungslinien durch graue Linien und die Summe der Anpassungslinien durch eine schwarze Linie wiedergegeben. Mit Hilfe der Datenanpassung wurden die HOMO-Positionen bestimmt. Zur Ermittlung der Bindungsenergie der Oberkanten der beiden HOMOs wurden die korrigierten (s. Abschnitt II.1.2) Geraden A und B an die Flanken der HOMOs angepasst. (b) UPS-Spektrum derselben Schicht im Bereich der Sekundärelektronenemissionskante (SEEK). Die Austrittsarbeit wurde durch Anpassung der korrigierten Geraden K an die Kante ermittelt (vgl. Abschnitt II.1.2).

Drei der vier Anpassungslinien (HOMO<sub>CuPc</sub>, HOMO<sub>C<sub>60</sub></sub> und HOMO-1<sub>CuPc,C<sub>60</sub></sub>) in Abbildung III.16 (a) entsprechen den elektronischen Niveaus der reinen CuPc- bzw. C<sub>60</sub>-Schichten, wie sich den UPS-Spektren in Abbildung III.15 entnehmen lässt.<sup>1</sup> Die Anpassungslinie HOMO-1<sub>CuPc,C<sub>60</sub></sub> setzt sich aus den HOMO-1 Niveaus von sowohl CuPc als auch C<sub>60</sub> zusammen, die Linien HOMO<sub>CuPc</sub>, HOMO<sub>C<sub>60</sub></sub> entsprechen, wie die Bezeichnung andeutet, den HOMO-Niveaus von CuPc und C<sub>60</sub>. Die Anpas-

<sup>1</sup> Eine detailliertere Abbildung mit den Anpassungslinien HOMO<sub>CuPc</sub> und HOMO<sub>C<sub>60</sub></sub> im Bindungsenergiebereich von  $4$  bis  $-1$  eV findet sich in Abbildung III.18 (a) und (b).

sungslinie SAT geht auf den HeI<sub>β</sub>-Satelliten von Linie HOMO<sub>C<sub>60</sub></sub> zurück (s. Tabelle I.1). Zur Bestimmung der Oberkanten der CuPc- und C<sub>60</sub>-HOMOs wurden die Geraden A und B in die Flanken der Emissionslinien B und C angepasst. Diese wurden anschließend um  $0,1 \text{ eV}$  verschoben, um die Detektorverbreiterung zu kompensieren (vgl. Abschnitt II.1.2). Auf ähnliche Weise wurde aus dem Bereich der Sekundärelektronenkante (SEEK) des UPS-Spektrums die Austrittsarbeit der CuPc-Schicht von  $4,4 \pm 0,1 \text{ eV}$  mit Hilfe der Anpassungsgeraden K ermittelt (Abbildung III.16 (b)). Die Bindungsenergien und Halbwertsbreiten sind in Tabelle III.1 eingetragen.

Die so bestimmten Daten aus den UPS-Spektren in Abbildung III.16 sind in Abbildung III.17 in einem Energieschema zusammengefasst. Zur Vervollständigung des Schemas wurden die Bandlücken für CuPc und C<sub>60</sub> der Literatur entnommen [Schwieger02, Hill04, Gao02]. Die Literaturdaten der CuPc-Bandlücke reichen von  $1,5 \text{ eV}$  (opt. Bandlücke [Schwieger02]) bis  $2,3 \text{ eV}$  (Transport-Bandlücke aus inverser Photoemission (IPES), [Hill00]). Hier wurde ein mittlerer Wert von  $1,9 \text{ eV}$  eingetragen, der mit dem durch IPES bestimmten Wert für ZnPc übereinstimmt [Gao02]. Damit wird auch dem Umstand Rechnung getragen, dass sich ZnPc und CuPc in ihren optischen Eigenschaften [Peumans03a, Siebentritt92] und ihren Transporteigenschaften [Kommandeur65] kaum unterscheiden. Der Wert für die Bandlücke von C<sub>60</sub> von  $2,3 \text{ eV}$  geht auf eine IPES-Messung [Lof92] zurück.



**Abbildung III.17:** Energieschema einer CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht. Austrittsarbeit ( $\Phi$ ), und Bindungsenergie der HOMO-Oberkante ( $E_{B \text{ Kante}}$ ) sowie Breite der HOMOs wurden aus dem UPS-Spektrum in Abbildung III.17 ermittelt. Die Bandlücken  $E_g$  sind der Literatur entnommen [Schwie02, Hill04, Gao02]. Die Ionisierungsenergie (IE) und der HOMO<sub>CuPc</sub>-LUMO<sub>C<sub>60</sub></sub>-Abstand ( $E_{HOLU}$ ) wurden aus diesen Daten errechnet.

Mit Hilfe der Bandlücke kann nun die Position der niedrigsten unbesetzten molekularen Orbitale (LUMOs) in Abbildung III.17 eingetragen werden. Die Breite der LUMOs ist nicht maßstabsgerecht. Dadurch wird ersichtlich, dass weder CuPc noch C<sub>60</sub> in der Mischschicht intrinsisch halbleitende Eigenschaften haben.

Bei CuPc beträgt der Abstand von HOMO-Oberkante ( $E_{B \text{ Kante}}$ ) zum Fermi-Niveau ( $E_F$ )  $0,5 \pm 0,1 \text{ eV}$ . Das Fermi-Niveau liegt also deutlich unterhalb der Bandlückenmitte. Somit weist CuPc in der CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht p-Typ-Verhalten auf. Ein nahezu identisches Verhalten mit einem Abstand  $E_F - E_{B \text{ Kante}}$  von  $0,4 \pm 0,1 \text{ eV}$  wurde bereits in Abschnitt II.3.2 bei  $0-6,4 \text{ nm}$  dicken, reinen Pc-Schichten auf phosphorsäurebehandeltem ITO beobachtet. Auch aus dem Spektrum von  $7 \text{ nm}$  CuPc auf lösemittelgereinigtem ITO in Abbildung III.15 kann eine vergleichbare Bindungsenergie  $E_{B \text{ Kante}}$

von  $0,6 \pm 0,1$  eV ermittelt werden. Wie in Abschnitt II.3.2 kann das p-Typ-Verhalten mit der Dotierung durch Sauerstoff [Meyer95] oder durch C<sub>60</sub>-Moleküle [Schlebusch99] erklärt werden. Da jedoch das Phthalocyanin in reinen Schichten und in CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschichten ein sehr ähnliches p-Typ-Verhalten aufweist, scheint die Dotierung durch C<sub>60</sub> hier nur eine vernachlässigbare Rolle zu spielen.

Bei C<sub>60</sub> ist das Fermi-Niveau gegenüber der Bandlückenmitte um  $0,4$  eV in Richtung des LUMOs verschoben. Das entspricht einer n-Dotierung des Materials. Diese Dotierung lässt sich dadurch erklären, dass ZnPc-Moleküle als Dotanden wirken. Ruani et al. [Ruani02] haben gezeigt, dass bereits im Grundzustand in einer ZnPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht ein Elektronentransfer von ZnPc zu C<sub>60</sub> von ca.  $0,25$  Elementarladungen pro Molekülpaar stattfindet. Dieser Ladungstransfer wirkt als n-Dotierung des C<sub>60</sub>. Aus dem UPS-Spektrum von  $7$  nm reinem C<sub>60</sub> auf lösemittelgereinigtem ITO (Abbildung III.15) konnte die HOMO-Oberkante mit  $1,2 \pm 0,1$  eV Bindungsenergie bestimmt werden. Bei einer Bandlücke von  $2,3$  eV liegt also das Fermi-Niveau in der Mitte der Bandlücke, so dass hier von intrinsisch halbleitendem Verhalten gesprochen werden kann. Somit ist die n-Dotierung in der Mischschicht mit hoher Wahrscheinlichkeit ausschließlich auf CuPc zurückzuführen.

Aus Abbildung III.17 lässt sich mit dem Abstand zwischen dem HOMO von CuPc und dem LUMO von C<sub>60</sub> ( $E_{\text{HOLU}}$ ) ein Parameter entnehmen, der für die CuPc-C<sub>60</sub>-Solarzelle von entscheidender Bedeutung ist.  $E_{\text{HOLU}}$  entspricht der effektiven Bandlücke der Solarzelle, also jener Energiedifferenz, die Elektronen und Löcher nach ihrer Entstehung aus Exzitonen an der CuPc-C<sub>60</sub>-Grenzfläche voneinander trennt. Somit ist  $E_{\text{HOLU}}$  eine obere Grenze für die offene Klemmenspannung der Solarzelle. Der hier ermittelte Wert von  $E_{\text{HOLU}}$  liegt bei  $1,2 \pm 0,2$  eV. Der etwas höhere Fehler im Vergleich mit den anderen Werten trägt der Tatsache Rechnung, dass hier neben eigenen Messwerten auch Literaturdaten der Bandlücken [Schwieger02, Hill04, Gao02] eingehen, die zumindest für CuPc erhebliche Variationen aufweisen (s.o.).

$E_{\text{HOLU}}$  wird auch durch die Lage des Fermi-Niveaus relativ zu dem HOMO von CuPc bzw. dem LUMO von C<sub>60</sub> beeinflusst. Die Verschiebung des Fermi-Niveaus in Richtung von p-Leitfähigkeit bei CuPc und in Richtung von n-Leitfähigkeit bei C<sub>60</sub> reduziert in beiden Fällen  $E_{\text{HOLU}}$  und damit die potentielle offene Klemmenspannung gegenüber dem intrinsischen Fall. Allerdings erhöht sich gleichzeitig die Leitfähigkeit beider Komponenten. Hieraus ist zu entnehmen, dass die Einstellung der Parameter Dotierung und  $E_{\text{HOLU}}$  ein wichtiger Aspekt ist, um die Effizienz von Solarzellen zu optimieren.

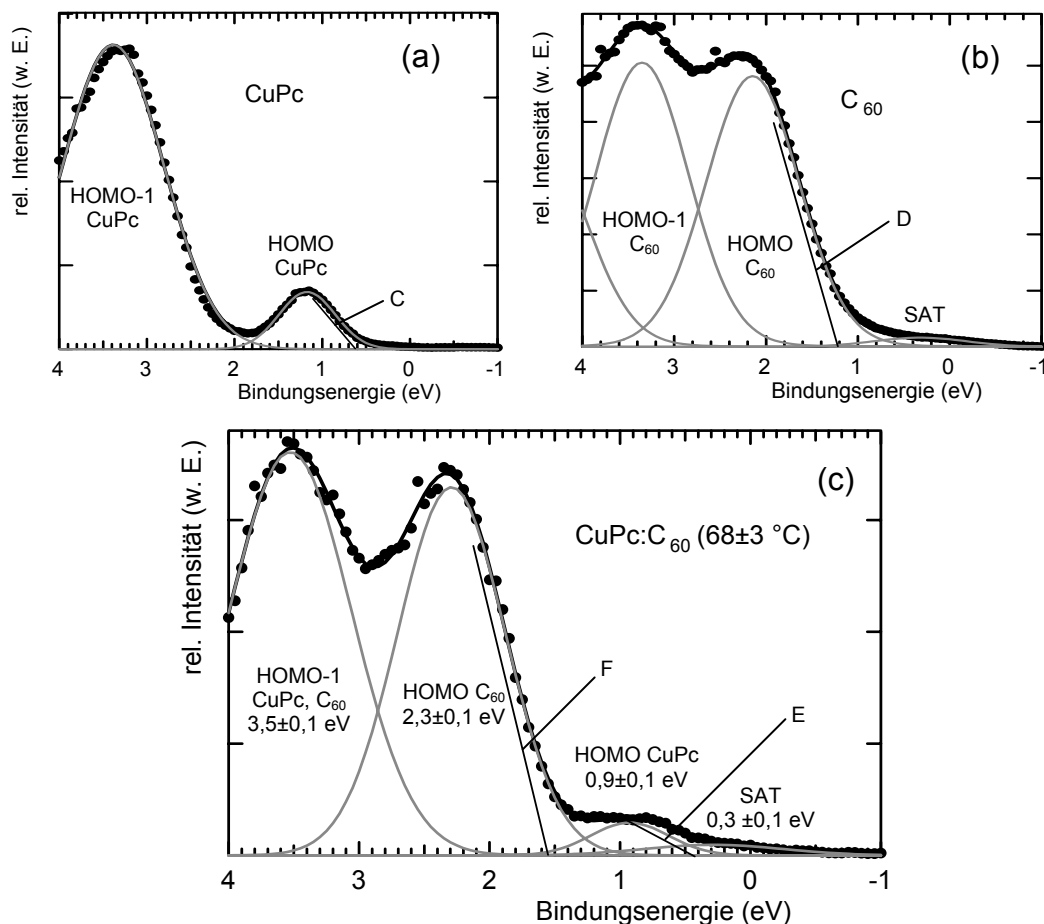
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die p-Dotierung von CuPc in der CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht nicht von reinen Schichten unterscheidet, während C<sub>60</sub> in reinen Schichten intrinsisch, in der CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht dagegen n-leitend ist. Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist die n-Leitfähigkeit auf eine Dotierung durch CuPc-Moleküle zurückzuführen. Die effektive Bandlücke einer CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht solarzelle wurde mit  $1,2 \pm 0,2$  eV bestimmt.

### III.3.2 Einfluss der Morphologie auf die höchsten besetzten Orbitale der Phthalocyanin-C<sub>60</sub>-Mischschicht

In Abschnitt III.2.2 wurde gezeigt, dass sich die Morphologie von CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschichten gezielt einstellen lässt. Im Folgenden soll untersucht werden, welchen Einfluss die erhöhte Kristallinität auf die Lage und Ausdehnung der HOMOs von CuPc und C<sub>60</sub> hat.

Abbildung III.18 zeigt UPS-Spektren nach Untergrundabzug von 7 nm CuPc, 7 nm C<sub>60</sub> und von 7 nm bei 68±3 °C aufgedampfter CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht, jeweils auf lösemittelgereinigtem ITO. Die Anpassung der Daten dient jeweils der Bestimmung der HOMO-Position, der Bindungsenergie der HOMO-Oberkante und der Halbwertsbreite der HOMO-Emissionslinien. Dazu war ähnlich wie bei Abbildung III.16 (a) auch die Anpassung des HOMO-1 von Phthalocyanin und C<sub>60</sub> nötig. Da die HOMO-1-Niveaus jedoch nicht unmittelbar an Ladungstrennung und Ladungstransport beteiligt sind, werden die Parameter dieser Emissionslinien nicht weiter in die Auswertung einbezogen.

Aus Abbildung III.18 (c) geht im Vergleich mit Abbildung III.16 (a) hervor, dass sich die Positionen der HOMOs in der CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht für die Beschichtung bei 68±3 °C gegenüber der Beschichtung bei Raumtemperatur nicht ändern. In Abschnitt III.2.2 konnte gezeigt werden, dass die Morphologie von einer bei Raumtemperatur hergestellten Schicht weitgehend amorphen Charakter aufweist, während eine bei 68±3 °C hergestellte Schicht Agglomerate in einer Größenordnung von 60-100 nm bildet. Dieser Unterschied in der Morphologie hat offenbar keinen Einfluss auf die Bindungsenergie der HOMOs von CuPc und C<sub>60</sub> in der Mischschicht.



**Abbildung III.18:** UPS-Spektren von 7 nm CuPc, 7 nm C<sub>60</sub> und 7 nm CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht (bei 68±3 °C aufgedampft) auf lösemittelgereinigtem ITO nach Abzug des Untergrunds. Die Parameter der Anpassungslinien werden ausführlicher in Tabelle III.1 wiedergegeben. SAT bezeichnet die Anpassungslinie des HeI<sub>β</sub>-Satelliten. Die korrigierten Anpassungsgeraden (s. Abschnitt II.1.2) C, D, E und F der HOMOs von CuPc und C<sub>60</sub> dienen der Bestimmung der HOMO-Oberkante.

Zur Auswertung der Breite der HOMO-Anpassungslinien und um einen Überblick über die Bindungsenergien der HOMOs und HOMO-Oberkanten zu geben, sind die Anpassungsparameter in Tabelle III.1 für alle Schichten (CuPc, C<sub>60</sub>, Mischschicht Raumtemp., Mischschicht 68 °C) zusammengefasst. Zu den HOMO-Linien lässt sich sagen, dass sie in reinen Schichten von sowohl CuPc als auch C<sub>60</sub> eine um  $0,2 \pm 0,1$  eV größere Halbwertsbreite aufweisen. Allerdings hat sich die Halbwertsbreite im Vergleich zwischen Raumtemperatur-Mischschicht und 68 °C-Mischschicht nicht signifikant geändert. Es gibt also einen Trend zur Verbreiterung der HOMOs von CuPc und C<sub>60</sub> bei erhöhter Kristallinität der Schicht (Tabelle III.1). Der Effekt ist jedoch nicht stark genug, um zwischen den bei 30 °C und bei 68 °C aufgetragenen Mischschichten zu einem signifikanten Unterschied zu führen.

$E_{\text{HOLU}}$  wurden von Kessler et al. [Kessler98] für sequentiell aufgedampfte Schichten von C<sub>60</sub> auf CuPc mit Hilfe von UPS bestimmt. Ergebnis ist, dass eine deutliche Bandverbiegung in Höhe von 0,65 eV auftritt. Diese führt zu einem  $E_{\text{HOLU}}$  von 0,8 eV. Für Zweischichtsolarzellen ist  $E_{\text{HOLU}}$  also um 0,4 eV kleiner als für Mischschicht-solarzellen.

**Tabelle III.1:** Parameter der Anpassungslinien der HOMOs von CuPc und C<sub>60</sub> aus den UPS-Spektren in den Abbildungen III.16 und III.18. Die Abkürzung BE steht für Bindungsenergie, FWHM bezeichnet die Halbwertsbreite der Emissionslinie.

	HOMO CuPc			HOMO C <sub>60</sub>		
	Mitte BE (eV)	Kante BE (eV)	FWHM (eV)	Mitte BE (eV)	Kante BE (eV)	FWHM (eV)
Mischschicht Raumt.	0,9±0,1	0,5±0,1	0,6±0,1	2,3±0,1	1,6±0,1	1,0±0,1
Mischschicht 68 °C	0,9±0,1	0,4±0,1	0,7±0,1	2,3±0,1	1,6±0,1	1,0±0,1
CuPc	1,2±0,1	0,6±0,1	0,8±0,1	-	-	-
C <sub>60</sub>	-	-	-	2,1±0,1	1,2±0,1	1,2±0,1

Auch im Falle der bei 68 °C aufgetragenen CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht lässt sich  $E_{\text{HOLU}}$  errechnen. Der Wert ist mit  $1,1 \pm 0,2$  eV im Rahmen des Fehlers mit dem  $E_{\text{HOLU}}$ -Wert der Raumtemperatur-Mischschicht identisch. Eine Verbreiterung des CuPc-HOMOs und des C<sub>60</sub>-LUMOs führt tendenziell zu einem geringeren  $E_{\text{HOLU}}$ . Ausgehend von diesem Effekt ist also bei Mischschicht-solarzellen mit kristalliner Morphologie eine geringere offene Klemmenspannung zu erwarten als bei Mischschicht-solarzellen mit amorpher Morphologie. Der Einfluss der Morphologie auf die Solarzellenparameter wird im folgenden Abschnitt III.4 untersucht.

### **III.4 Einfluss der Phthalocyanin-C<sub>60</sub>-Morphologie auf Solarzellen**

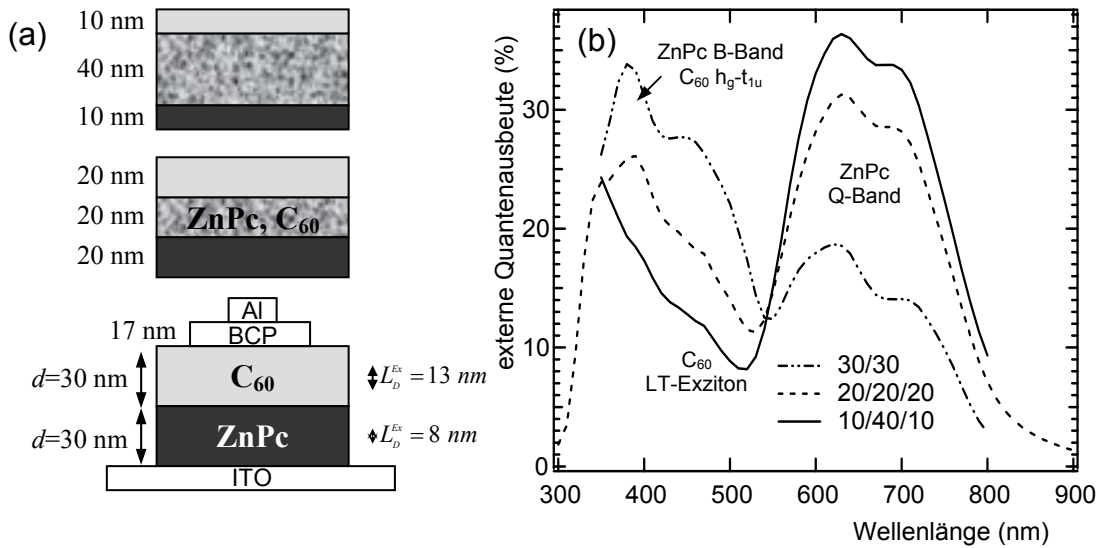
In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Morphologie und die elektronische Struktur der Phthalocyanin-C<sub>60</sub>-Grenzfläche untersucht. Im Folgenden wird nun auf den Einfluss von Morphologie und elektronischer Struktur auf die Parameter von Phthalocyanin-C<sub>60</sub>-Solarzellen eingegangen.

#### **III.4.1 Vergleich zwischen sequentiell aufgedampften Solarzellen und Mischschicht solarzellen**

Bereits in der Einleitung zu Kapitel III wurde darauf hingewiesen, dass die Exzitonendiffusionslängen von Phthalocyanin und C<sub>60</sub> die Schichtdicken in sequentiell aufgedampften Solarzellen auf ca. 30 nm limitieren. Selbst bei so dünnen Schichten liegt die interne Quantenausbeute unter 50 % [Johnev05b]. Hingegen werden bei Phthalocyanin(Pc)-C<sub>60</sub>-Mischschichten Exzitonen immer in der Nähe der Pc-C<sub>60</sub>-Grenzfläche erzeugt, so dass eine Trennung in Ladungsträger viel wahrscheinlicher ist.

Diese Behauptung soll experimentell überprüft werden. Dabei ist ein direkter Vergleich zwischen Solarzellen ausschließlich aus sequentiell aufgedampften Pc-C<sub>60</sub>-Schichten gegenüber Solarzellen ausschließlich aus einer koverdampften Pc-C<sub>60</sub>-Mischschicht aus folgendem Grund nicht geeignet: Es ändert sich die Grenzfläche zu den Elektroden. Ob sich eine Mischschicht oder eine reine Phthalocyaninschicht im Kontakt mit der ITO-Elektrode befindet, kann wie in Abschnitt II.4.2 gezeigt, die Quantenausbeute der Solarzelle stark verändern. Auch für die Grenzfläche zur Aluminium-Elektrode lassen sich von Mischschicht- zu Zweischicht solarzellen große Unterschiede feststellen (Kap. IV). Demnach müssen für einen Vergleich die Grenzflächen zu den Elektroden beibehalten werden.

Abbildung III.19 (a) zeigt drei Schichtstrukturen mit 0, 33 und 67 % Mischschichtanteil. Die Grenzfläche zu den Elektroden unterscheidet sich nicht. Zudem wurde das ZnPc-C<sub>60</sub>-Verhältnis so gewählt, dass die absolute Menge von ZnPc und C<sub>60</sub> in allen drei Schichtsystemen gleich ist (1:1 im Gewichtsverhältnis). Somit geben die Quantenausbeuten dieser Schichtstruktur in Abbildung III.19 (b) Aufschluss über den Einfluss des Mischschichtanteils. Die Form des Quantenausbeutespektrums in Abbildung III.19 (b) lässt sich auf die Q-Band- und B-Band-Absorption von ZnPc, sowie auf die Absorption des h<sub>g</sub>-t<sub>1u</sub>-Übergangs sowie eines Ladungstransfer-Exzitons von C<sub>60</sub> zurückführen (vgl. Abschnitt II.4.2).



**Abbildung III.19:** Schichtstruktur von Solarzellen mit einem Mischschichtanteil der photoaktiven Schicht zwischen 0 und 67 %. (a) und ihre externe Quantenausbeute (b). Die Mischschicht weist ein Schichtdickenverhältnis von 1:1 auf, so dass die Gesamtmenge von ZnPc und C<sub>60</sub> konstant bleibt. Bei allen Zellen wurde zusätzlich eine 17 nm dicke Bathocuproinschicht (BCP) zur Verbesserung des Kontakts mit der Al-Elektrode auf die C<sub>60</sub>-Schicht aufgebracht (vgl. Kapitel IV). Das ITO-Substrat wurde mit Periodsäure behandelt (s. Abschnitt II.2.1). In der Quantenausbeutegrafik werden in Kurzform die zugrundeliegenden Absorptionsbanden von CuPc und C<sub>60</sub> angegeben (s. Text).

Zunächst jedoch sollen anhand der Quantenausbeute der Zweischichtszelle die Exzitonendiffusionslängen von ZnPc und C<sub>60</sub> abgeschätzt werden. Diese Abschätzung ist unter folgenden Annahmen möglich:

1. Der Sammlungswirkungsgrad der Ladungsträger in der Solarzelle ist  $I$ . Mit dieser Annahme werden untere Grenzwerte für die Exzitonendiffusionslängen ermittelt.
2. Die Generationsrate der Exzitonen ist über die gesamte Schichtdicke von ZnPc bzw. C<sub>60</sub> konstant. Diese Voraussetzung ist nach einer Simulation der Intensitätsverteilung des Lichtes innerhalb der Solarzelle nicht immer gegeben [Johnev05a]. Darum wurde für die Abschätzung der Exzitonendiffusionslängen je eine Wellenlänge für ZnPc (610 nm) und C<sub>60</sub> (450 nm) ausgewählt, bei der die Annahme mit einer Genauigkeit von  $\pm 5$  % bzw.  $\pm 35$  % erfüllt ist.
3. Alle Exzitonen, die die ZnPc-C<sub>60</sub>-Grenzfläche erreichen, werden getrennt.
4. Exzitonen werden an den Grenzflächen von ZnPc zu ITO und von C<sub>60</sub> zu Bathocuproin reflektiert. Ergebnisse aus Kapitel IV zeigen, dass diese Annahme zumindest im letzteren Fall berechtigt ist.

Unter diesen Voraussetzungen ist das Verhältnis zwischen interner Quantenausbeute  $\eta_{int}$ , Schichtdicke  $d$  von der C<sub>60</sub>- bzw. ZnPc-Schicht und Exzitonendiffusionslänge  $L_D^{Ex}$  durch folgenden Ausdruck gegeben, der sich aus der Lösung der Diffusionsgleichung für Exzitonen ergibt [Peumans03a]:

$$\eta_{int} = \frac{I_D^{Ex}}{d} \times \frac{1 - e^{-\frac{2d}{L_D^{Ex}}}}{1 + e^{-\frac{2d}{L_D^{Ex}}}} \quad (\text{III.1})$$

Zur Berechnung der internen Quantenausbeute muss nun nur noch die Absorption in der ZnPc- bzw. C<sub>60</sub>-Schicht ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurde die Reflexion der kompletten Solarzelle  $R_{sz}$  gemessen (einschließlich Al-Elektrode, an der das Licht reflektiert wird). Im reflektierten Licht sind dann die optischen Verluste

durch Reflektion vor dem Eintritt in die aktive Schicht enthalten, nicht aber die optischen Verluste durch Absorption im ITO/Glas-Substrat. Nimmt man also diese Messung, um den Anteil des in den aktiven Schichten ZnPc und C<sub>60</sub> absorbierten Lichtes mit  $A_{as}$  durch den Ausdruck  $1-R_{sz}$  zu errechnen, überschätzt man  $A_{as}$  um den Anteil der Substratabsorption  $A_{sub}$ . Da sich die Substratabsorption in dem komplizierten Schichtsystem der Solarzelle nicht ohne aufwändige Simulation bestimmen lässt, wurde  $A_{sub}$  hier pauschal mit 10 % angenommen. Die Größenordnung dieses Wertes konnte in Messungen der Substratreflexion und Transmission bestätigt werden.

$$A_{as} = 1 - R_{sz} - A_{sub} \quad (III.2)$$

Dabei sind alle Größen als Bruchteile einer einfallenden Intensität des Wertes 1 zu verstehen. Vorausgesetzt wird in der Beziehung eine vollständige Reflexion des Lichtes an der Al-Elektrode. Dann errechnet sich die interne Quantenausbeute  $\eta_{int}$  aus externer Quantenausbeute  $\eta_{ext}$  und  $A_{as}$  zu:

$$\eta_{int} = \frac{\eta_{ext}}{A_{as}} \quad (III.3)$$

Bei  $\lambda=610 \text{ nm}$  kann mit Hilfe der Reflexionsmessungen der Zweischichtzelle eine interne Quantenausbeute von  $27 \pm 1 \%$  errechnet werden, bei  $\lambda=450 \text{ nm}$  beträgt  $\eta_{int}$   $43 \pm 2 \%$ . Mit Gleichung III.1 ergibt sich dann für die Exzitonendiffusionslänge  $L_D^{Ex}$  in ZnPc der Wert  $8 \pm 2 \text{ nm}$  und für  $L_D^{Ex}$  in C<sub>60</sub> der Wert  $13 \pm 4 \text{ nm}$ .

Das Ergebnis  $L_D^{Ex} = 8 \pm 2 \text{ nm}$  von ZnPc stimmt mit dem von Peumans et al. [Peumans03a] für CuPc ermittelten Wert von  $10 \pm 3 \text{ nm}$  überein. Im Falle von C<sub>60</sub> ist die Exzitonendiffusionslänge mit  $13 \pm 4 \text{ nm}$  allerdings deutlich geringer als der Wert von  $40 \pm 5 \text{ nm}$  von Peumans et al. [Peumans03a], stimmt aber mit dem Wert  $14,1 \text{ nm}$  von Petterson et al. [Petterson99] überein. Die hohe Diskrepanz erklärt sich wahrscheinlich aus der starken Abhängigkeit der Kristallinität der C<sub>60</sub>-Schicht von Präparationsbedingungen, insbesondere Substrattemperatur und Reinheit, und aus damit einhergehenden Unterschieden der Exzitonendiffusionslängen.

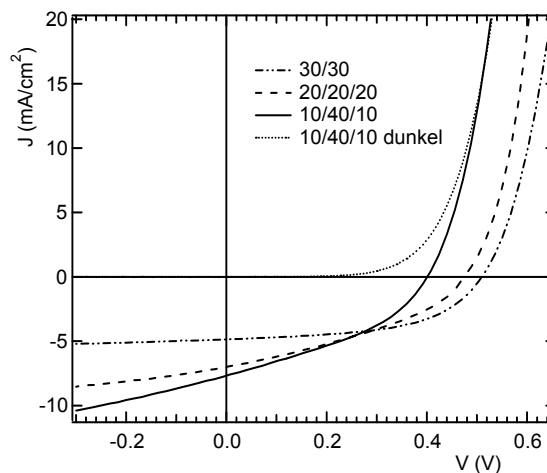
Wie erwähnt, stellen die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werte sowie die Ergebnisse von Peumans et al. [ebd.] durch die Annahme von 100 % Sammlungswirkungsgrad eine Untergrenze dar. Es lässt sich somit folgern, dass die Schichten von ZnPc bzw. C<sub>60</sub> mindestens  $8 \pm 2 \text{ nm}$  bzw.  $13 \pm 4 \text{ nm}$  dick sein dürfen, ohne dass nennenswerte Verluste durch Exzitonrekombination auftreten. Andererseits folgt daraus, dass bei der hier verwendeten Zweischichtstruktur mit  $30 \text{ nm}$  Schichtdicke diese Verluste besonders im Phthalocyanin bedeutend sind und bis zu zwei Drittel der erzeugten Exzitononen betreffen können.

Bei Einschub einer ZnPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht verändert sich die Quantenausbeute der Solarzelle stark, wie aus Abbildung III.19 hervorgeht. Dabei findet die deutlichste Veränderung im Quantenausbeutespektrum von der Zweischicht solarzelle zu 67 % Mischschichtanteil im Bereich der Absorption des Phthalocyanins statt. Dort verdoppelt sich die Quantenausbeute. Dieser Effekt kann leicht durch die verbesserte Ladungstrennung erklärt werden. Dies wird bei Betrachtung der internen Quantenausbeute (IQE) bei  $625 \text{ nm}$  deutlich, die von der Zweischichtzelle mit  $27 \pm 1 \%$  zur Zelle mit 67 % Mischschichtanteil auf  $45 \pm 2 \%$  Wie erwähnt, sind die Rekombinationsverluste von Exzitononen in der reinen Phthalocyaninschicht durch die geringe Exzitonendiffusionslänge von  $8 \pm 2 \text{ nm}$  besonders hoch. Dadurch ist auch die Steigerung der Quantenausbeute in diesem Bereich durch die verbesserte Ladungstrennung in der Mischschicht sehr ausgeprägt.



Im Bereich der Absorption von C<sub>60</sub> hingegen nimmt die Quantenausbeute um bis zu 50 % ab. Ein kleiner Teil dieses Effekts geht auf die verringerte Absorption bei geringerer C<sub>60</sub>-Kristallinität zurück (vgl. Abschnitt III.2.2). Allerdings sinkt auch die IQE (bei der die Absorption herausgerechnet wird) bei 450 nm von  $43\pm 2\%$  auf  $23\pm 1\%$ . Demnach kann auch der Sammlungswirkungsgrad abnehmen. Letztere Vermutung wird anhand der IV-Kennlinien und der Solarzellenparameter weiter unten noch ausführlicher diskutiert. Insgesamt aber nimmt das Integral der Quantenausbeute mit steigendem Mischschichtanteil um gut 25 % zu, so dass hier von verbesserter Ladungstrennung gesprochen werden kann.

Abbildung III.20 zeigt die IV-Kennlinien bei Beleuchtung mit AM1,5-Strahlung ( $100\text{ mW/cm}^2$ ) der Solarzellen mit den Schichtstrukturen aus Abbildung III.19 (a). Die dazugehörigen Solarzellenparameter sind in Tabelle III.2 zusammengefasst. Anhand der Parameter lassen sich drei wesentliche Unterschiede ausmachen:



**Abbildung III.20:** IV-Kennlinien unter Beleuchtung mit AM1,5-Strahlung ( $85\text{ mW/cm}^2$ ) der Proben aus Abbildung III.19.

Erstens steigt die Kurzschlussstromdichte von der Zweischichtszelle ( $4,9\text{ mA/cm}^2$ ) zur Zelle mit 67 % Mischschichtanteil um mehr als 50 % (auf  $7,7\text{ mA/cm}^2$ ). Dies ist die Bestätigung dafür, dass die Ladungstrennung in Mischschichten effizienter ist.

Zweitens aber nimmt der Parallelwiderstand mit zunehmendem Mischschichtanteil von  $663\pm 1\ \Omega\text{cm}^2$  auf  $94\pm 2\ \Omega\text{cm}^2$  ab. Dadurch bedingt ist die Abnahme des Füllfaktors von 54 % für die Zweischichtzelle auf 38 % für 67 % Mischschichtanteil.

**Tabelle III.2:** Solarzellenparameter von drei Solarzellen mit Mischschichtanteil zwischen 0 und 40 nm. Die IV-Kennlinien dieser Solarzellen sind in Abbildung III.20 dargestellt, die Quantenausbeuten in Abbildung III.19.

Schichtstruktur der Solarzelle	$V_{oc}$ (V)	FF	$J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	$\eta$ (%)	$R_p$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )
30/30	$0,51\pm 0,1$	$0,54\pm 0,1$	$4,9\pm 0,1$	$1,3\pm 0,1$	$663\pm 1$
20/20/20	$0,47\pm 0,1$	$0,37\pm 0,1$	$7,0\pm 0,1$	$1,2\pm 0,1$	$139\pm 2$
10/40/10	$0,38\pm 0,1$	$0,38\pm 0,1$	$7,7\pm 0,1$	$1,2\pm 0,1$	$94\pm 2$

Da selbst bei nur 10 nm dicken Schichten von CuPc oder C<sub>60</sub> von geschlossenen Schichten ausgegangen werden kann (vgl. Abbildung II.20 (a) sowie [Kessler98]),

liegt die Erklärung nicht in einem klassischen Parallelwiderstand, also Ladungstransportpfaden, die nur durch Pc oder nur durch C<sub>60</sub> von Elektrode zu Elektrode reichen. Vielmehr ist dieser Effekt als Abhängigkeit des Photostroms vom angelegten elektrischen Feld zu verstehen (photoempfindlicher Parallelwiderstand). Zur Bestätigung dieses Phänomens ist die Dunkelkennlinie der Solarzelle mit 67 % Mischschichtanteil aufgetragen. Hier wird ein Parallelwiderstand von  $20000 \pm 10000 \Omega \text{cm}^2$  ermittelt, also zwei Größenordnungen höher als unter Beleuchtung.

Schilinsky et al. [Schilinsky04] erklären den photoempfindlichen Parallelwiderstand bei organischen Solarzellen mit der Veränderung der Driftlänge der Ladungsträger  $L_D^{n,p}$  durch die angelegte Spannung  $V$ .

$$L_D^{n,p} = \mu\tau \cdot E(V) \quad (\text{III.4})$$

Dabei ist  $\mu$  die Ladungsträgermobilität,  $\tau$  die Ladungsträgerlebensdauer und  $E(V)$  das interne elektrische Feld, das von der angelegten Spannung abhängt. Ist die Driftlänge  $L_D^{n,p}$  kleiner als die Schichtdicke  $d$ , erreicht nur noch der Bruchteil  $L_D^{n,p}/d$  der Ladungsträger die Elektroden.

Im vorliegenden Fall von drei Solarzellen mit unterschiedlichem Mischschichtanteil bleiben Gesamtschichtdicke und Materialien gleich, so dass sehr wahrscheinlich auch das interne Feld unverändert bleibt. Dementsprechend ist die deutlich verkürzte Driftlänge bei Solarzellen mit Mischschichtanteil eine Konsequenz von verringertem  $\mu\tau$ -Produkt der Mischschicht im Vergleich mit den  $\mu\tau$ -Produkten der reinen Schichten. Diese Schlussfolgerung wird plausibel, wenn man die folgenden Argumente in Betracht zieht. Erstens kann bei Phthalocyanin und C<sub>60</sub> die Mobilität der Ladungsträger durch erhöhte Kristallinität und Reinheit um mehrere Größenordnungen gesteigert werden [Bao96, Könenkamp99]. In Abschnitt III.2 konnte gezeigt werden, dass die Kristallinität bei reinen Phthalocyanin- und C<sub>60</sub>-Schichten die von Pc-C<sub>60</sub>-Mischschichten (bei Raumtemperatur hergestellt) deutlich übertrifft, so dass für die reinen Schichten auch eine höhere Mobilität erwartet wird. Zweitens sind in Mischschichten die Transportpfade der Ladungsträger zu den Elektroden deutlich länger (vgl. schematische Darstellung in Abbildung III.2). Dies geht ebenfalls mildernd in das  $\mu\tau$ -Produkt ein. Drittens ist der Abstand von Molekülen des gleichen Materials im Mittel höher. Dies verringert die Tunnelwahrscheinlichkeit bei der Hoppingleitung und somit auch das  $\mu\tau$ -Produkt [Xue05]. Die Veränderung des photoempfindlichen Parallelwiderstands weist also auf schlechtere Transporteigenschaften von ZnPc-C<sub>60</sub>-Mischschichten im Vergleich zu reinen Schichten hin.

Der dritte wesentliche Unterschied, der bei Analyse der IV-Kennlinien in Abbildung III.20 auffällt, ist der Abfall von  $V_{oc}$  von  $0,51 \text{ V}$  für die Zweischichtzelle auf  $0,38 \text{ V}$  für die Zelle mit  $40 \text{ nm}$  Mischschicht. Nach den Ergebnissen in Abschnitt III.3 kann ausgeschlossen werden, dass diese Veränderung auf die elektronische Struktur der Mischschicht zurückgeht, da diese aufgrund der höheren Werte von  $E_{HOLU}$  im Vergleich zu reinen Schichten eher für eine höhere offene Klemmspannung bei Mischschicht solarzellen sprechen.

Prinzipiell lässt sich eine verringerte Leerlaufspannung über einen verringerten Parallelwiderstand erklären [Goetzberger94]. Allerdings fällt die Verringerung von  $V_{oc}$  bei einer Verringerung des Parallelwiderstandes von  $\infty$  auf  $50 \Omega \text{cm}^2$  mit ca.  $0,01 \text{ V}$  sehr viel geringer aus als die in der vorliegenden Arbeit beobachteten  $0,13 \text{ V}$ . Bei Berücksichtigung des spannungsabhängigen Photostromes nach Schilinsky et al. [Schilinsky04] ergibt sich hingegen eine deutlich stärkere Verringerung von  $V_{oc}$ . So wird bei einem photoempfindlichen Parallelwiderstand von ca.  $220 \Omega \text{cm}^2$  eine um 7 % verringerte Leerlaufspannung errechnet [Schilinsky04]. Wie bereits erwähnt, ist bei  $40 \text{ nm}$  Mischschichtanteil in der vorliegenden Arbeit der photoempfindliche Pa-

parallelwiderstand mit weniger als  $100 \Omega \text{cm}^2$  noch deutlich geringer. Auch wenn eine ausführliche Simulation der Kennlinien im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich war, vermuten wir auch hier im Hinblick auf die Arbeit von Schilinsky et al. [Schilinsky02], dass die durch den Mischschichtanteil verringerte Leerlaufspannung auf die Spannungsabhängigkeit des Photostroms und damit auf ein verringertes  $\mu\tau$ -Produkt der Mischschicht gegenüber den reinen Schichten zurückzuführen ist.

**Zusammenfassend** ergibt der Vergleich der Quantenausbeuten und IV-Kennlinien von Solarzellen mit unterschiedlich großem Mischschichtanteil, dass die Ladungstrennung in der Mischschicht deutlich effizienter ist. In reinen Schichten hingegen wird die Ladungstrennung durch geringe Exzitonendiffusionslängen im Bereich von  $8 \pm 2 \text{ nm}$  für ZnPc und  $13 \pm 4 \text{ nm}$  für C<sub>60</sub> begrenzt. Diese Werte sind als untere Grenzwerte zu verstehen. Andererseits ist mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Mischschicht die Driftlänge der Ladungsträger geringer, so dass die Leerlaufspannung und der Füllfaktor bei Solarzellen mit hohem Mischschichtanteil niedriger ausfallen. Diese Effekte kompensieren sich bei den Solarzellen aus Abbildung III.19, so dass diese in etwa den gleichen Wirkungsgrad mit 1,2-1,3 % aufweisen.

Für leistungsfähige Mischschicht solarzellen ist es also wichtig, die Mischschichten hinsichtlich des Ladungstransports zu optimieren. Die Bedeutung der Kristallinität für den Ladungstransport in C<sub>60</sub> und CuPc ist dabei in der Literatur schon demonstriert worden [Bao96, Könenkamp99]. Dementsprechend lag es auch in der vorliegenden Arbeit nahe, die Mischschichtzellen durch Einstellung der Mischschichtmorphologie zu verbessern. Dies ist Thema des folgenden Abschnitts III.4.2.

### III.4.2 Einfluss der Mischschichtmorphologie auf Solarzellen

Die große Bedeutung der Mischschichtmorphologie für den Wirkungsgrad bei organischen Solarzellen wurde bereits mehrfach nachgewiesen [Peumans03b, Hoppe04]. So führt einerseits die Verkleinerung von Agglomeraten des Akzeptors von einigen hundert auf ca.  $30 \text{ nm}$  zu einer Verdoppelung des Wirkungsgrades [Hoppe04]. Andererseits erwies sich die verstärkte Kristallisation einer amorphen Donator-Akzeptor-Mischschicht, die mit Agglomeraten von Akzeptor und Donator in der Größenordnung von  $30 \text{ nm}$  einhergeht, als günstig für die Leistungsfähigkeit von Solarzellen [Peumans03b]. Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich aus der Tatsache heraus, dass in Agglomeraten deutlich größer als die Exzitonendiffusionslänge nicht mehr alle Exzitonen an die Donator-Akzeptor-Grenzfläche gelangen, während völlig amorphe Schichten ungünstig für die Ladungstransporteigenschaften der Solarzelle sind. Zwischen diesen Extremen gibt es eine optimale Struktur, bei der ein guter Kompromiss zwischen effizienter Ladungstrennung und effizientem Ladungstransport erzielt wird.

In Abschnitt III.2 konnte gezeigt werden, dass sich die Morphologie von CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschichten über die Substrattemperatur während der Herstellung oder durch nachträgliche Behandlung mittels elektrischen Heizens („Strombehandlung“) gezielt einstellen lässt. Im folgenden Abschnitt wird nun untersucht, wie sich die unterschiedlichen Morphologien (s. dazu Abbildung III.11 und Abbildung III.12) auf die Solarzellenparameter von CuPc-C<sub>60</sub>-Solarzellen auswirken.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle III.3 dargestellt. Dort sind die Solarzellenparameter von CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht solarzellen mit unterschiedlicher Morphologie eingetragen. Wie in Abschnitt III.2.2 wurde die Morphologie durch Vari-

ation der Substrattemperatur während der Beschichtung sowie durch nachträgliche Behandlung durch Stromdurchfluss eingestellt.

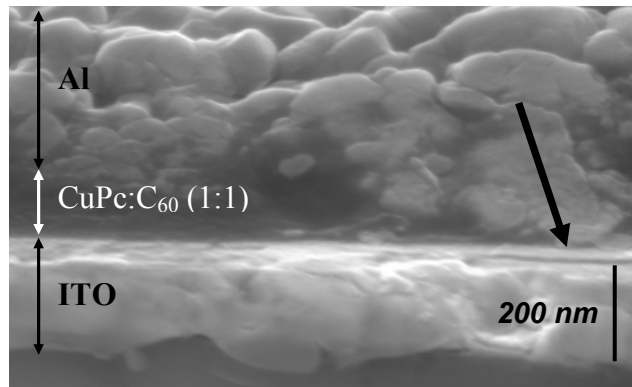
**Tabelle III.3:** Solarzellenparameter von Bauelementen mit der Struktur ITO/PEDOT:PSS(P70)/80 nm CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht/Al bei unterschiedlicher Mischschichtmorphologie. Für Solarzellenparameter und photoempfindlichen Parallelwiderstand  $R_p$  sind jeweils die arithmetischen Mittel aus mindestens fünf Messungen verschiedener Solarzellen angegeben. Die Agglomeratgröße wurde aus Abschnitt III.2 (Text zu Abbildung III.11 und Abbildung III.12) übernommen.

Substrattemp. bei Beschichtung (°C)	V <sub>oc</sub> (V)	FF	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	η (%)	R <sub>p</sub> (Ωcm <sup>2</sup> )	Agglomeratgröße (nm)
30±2	0,41	0,37	9,4	1,5	92	<15
52±3	0,48	0,39	9,0	1,7	117	15-30
68±3	0,36	0,38	4,4	0,6	161	60-100
145±6		Kurzschluss			< 1	200-300
30±2 und Strombehandlung	0,44	0,41	9,6	1,7	113	~30

Die Ergebnisse in Tabelle III.3 zeigen, dass Mischschichten mit relativ kleinen Agglomeraten zwischen 15 und 30 nm Größe (52±3°C oder Elektrisches Heizen durch Stromdurchfluss) optimal für den Wirkungsgrad der Solarzellen sind. Für diese Solarzellen wurden Wirkungsgrade von bis zu 2,1 % erreicht. Im Folgenden soll erläutert werden, warum sowohl deutlich größere als auch deutlich kleinere Agglomerate ungünstig für Solarzellen sind.

Wesentlich größere C<sub>60</sub> oder CuPc-Agglomerate (z.B. mit 60-100 nm bei den 68 °C Mischschichten) haben den Nachteil, dass Exzitonen durch Rekombination nicht mehr zur Verfügung stehen. Werden die Exzitonen nämlich im Zentrum eines solchen Agglomerats erzeugt, so sind die Exzitonendiffusionslängen mit ca. 10 nm (vgl. Abschnitt III.4.1) so klein, dass viele Exzitonen rekombinieren, bevor sie die CuPc-C<sub>60</sub>-Grenzfläche erreichen. Dies äußert sich gegenüber Solarzellen mit kleineren Agglomeraten in einer verringerten Kurzschlussstromdichte. So ist die Kurzschlussstromdichte einer Solarzelle mit bei 68±3 °C aufgedampfter Mischschicht gegenüber einer Solarzelle (Mischschicht, bei Raumtemperatur aufgedampft) um die Hälfte reduziert.

Bei den Mischschichten mit den größten in der vorliegenden Arbeit beobachteten Agglomeraten (200-300 nm bei Herstellung der Mischschicht bei 145±6 °C)) ergibt sich zusätzlich das Problem, dass die CuPc-C<sub>60</sub>-Mischung keine geschlossene Schicht mehr bildeten. Diese Situation ist in Abbildung III.21 zu erkennen. Die SEM-Aufnahme einer Solarzelle mit 145 °C Mischschicht zeigt, dass beim Aufdampfen der Al-Elektrode zwischen dieser und dem ITO-Substrat Kurzschlüsse entstanden sind. Diese äußerten sich in der Solarzelle durch eine ohmsche Kennlinie und vernachlässigbarem Photostrom.



**Abbildung III.21:** SEM-Bruchkantenaufnahme einer Solarzelle, deren CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschicht bei  $145\pm 6$  °C aufgedampft wurde. Ein Kurzschluss zwischen Al-Rüchkelektrode und ITO-Frontelektrode ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Kleinere Agglomerate als 15 und 30 nm bzw. amorphe CuPc-C<sub>60</sub>-Mischschichten (bei Raumtemperatur aufgedampft) sind ebenfalls ungünstig für den Solarzellenwirkungsgrad. Bei Raumtemperatur aufgedampfte Solarzellen weisen, verglichen mit bei 52 °C hergestellten Solarzellen, einen ca. 20 % geringeren photoempfindlichen Parallelwiderstand und eine etwa 20 % geringere Leerlaufspannung auf. Dieser Effekt wurde bereits in Abschnitt III.4.1 diskutiert und weist auf schlechtere Ladungstransporteigenschaften der amorphen Schicht hin.

Durch gezieltes Einstellen der Mischschichtmorphologie lässt sich folglich der Wirkungsgrad von CuPc-C<sub>60</sub>-Solarzellen steigern. Für Solarzellen mit 52 °C Mischschicht wurde ein Wirkungsgrad von bis zu 2,1 % erreicht, für nachträgliche durch Stromdurchfluss behandelte Solarzellen bis zu 2,0 %. Die Untersuchung der Solarzellenparameter ergab Hinweise darauf, dass die Steigerung des Wirkungsgrades auf verbesserte Transporteigenschaften in Mischschichten mit Agglomeraten gegenüber amorphen Mischschichten zurückzuführen ist. Die optimale Größe von Agglomeraten liegt dabei bei ca. 15-30 nm.

