

IV. Die C₆₀-Aluminium-Grenzfläche

Die Bedeutung der Grenzflächen zwischen den selektiven Elektroden und den organischen Schichten für die Leistungsfähigkeit organischer Solarzellen ist bereits für den Fall der Indium-Zinnoxid-Phthalocyanin-Grenzfläche in Kapitel II diskutiert worden. Im folgenden Kapitel wird die Grenzfläche zwischen C₆₀ und der Aluminium-Elektrode ins Blickfeld gerückt. Damit an dieser Grenzfläche keine elektrischen Verluste entstehen, müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein.

1. Elektronen müssen möglichst verlustfrei vom C₆₀ in das Aluminium geleitet werden.
2. Rekombination von Exzitonen an der Grenzfläche muss verhindert werden.

Die Erfüllung dieser Voraussetzungen wird durch den Herstellungsprozess der Solarzellen erschwert, bei dem Aluminium auf die C₆₀-Schicht aufgedampft wird. Dadurch besteht die Gefahr, dass die organische Schicht beschädigt wird oder Defekte entstehen, die die Rekombination von Exzitonen erleichtern. Als Lösung dieses Problems wird in der Literatur vorgeschlagen, eine Exzitonen reflektierende Pufferschicht (Exzitonenblocker) zwischen C₆₀ und Aluminium im Falle von organischen Solarzellen [Peumans00] bzw. zwischen Elektronentransportschicht und emittierender Schicht im Falle von organischen Leuchtdioden [O'Brian99] einzuschieben. Peumans et al. [Peumans00] und O'Brian et al. [O'Brian99] benutzen dafür das kleine organische Molekül Bathocuproin, das sich durch eine große Bandlücke von 3,5 eV auszeichnet [Hill99].

Es ist Ziel des folgenden Kapitels, die Funktion von Bathocuproin als Exzitonenblocker genauer zu untersuchen. Zu diesem Thema sind bereits eine kleine Anzahl von Studien veröffentlicht worden [O'Brian99, Peumans00, Heutz04], in denen durch Auswertung von Bauelementparametern (Organische Leuchtdioden und Solarzellen) Indizien zur Funktion des Exzitonenblockers gesammelt werden. Es soll hier jedoch darauf hingewiesen werden, dass die zugrunde liegende Physik der Bauelemente in der Regel zu kompliziert ist, um die Wirkungsweise des Exzitonenblockers zweifelsfrei nachzuweisen. Aus diesem Grund wird die Untersuchung der Funktion des Exzitonenblockers hier mit zwei neuen Ansätzen verfolgt.

- a) Erstens werden ZnPc-C₆₀-Solarzellen mit und ohne Bathocuproinschicht hergestellt und vermessen. Dabei wird die Solarzellenarchitektur von Zweischichtzellen zu Mischschichtzellen (wie in Abschnitt III.4) variiert, um den Effekt der Bathocuproinschicht in beiden Fällen vergleichen zu können.
- b) Zweitens wird die Photolumineszenz der C₆₀-Schicht in Kontakt mit Bathocuproin bzw. mit Aluminium untersucht. Dieser Ansatz wurde aus folgenden Gründen gewählt:
 1. Ladungstransporteffekte können außer Acht gelassen werden, da nur Exzitonen zur Photolumineszenz beitragen.
 2. Die Anzahl der Schichten und Grenzflächen kann stark reduziert werden, so dass ein sehr viel einfacheres System betrachtet wird. Auf diese Weise kann der Effekt der Bathocuproin-Schicht auf die Exzitonen im C₆₀ herausgefiltert werden.

Die Kombination dieser beiden Analysemethoden erlaubt dann eine Aussage darüber, ob die Bathocuproinschicht tatsächlich die Rekombination von Exzitonen an der Grenzfläche zum Aluminium verhindern kann und welchen Einfluss sie in Abhängigkeit der Probenpräparation auf den Transport der Elektronen über die Grenzfläche von C₆₀ in die Al-Elektrode hat.

IV.1 Probenpräparation und Messverfahren

Probenpräparation

Sowohl die Quarzsubstrate für die Photolumineszenzmessungen als auch die ITO/Glas-Substrate für die Solarzellenherstellung wurden nach dem in Abschnitt II.1.1 beschriebenen Verfahren mit organischen Lösungsmitteln und Waschlösungen im Ultraschallbad gereinigt. Im Falle der ITO/Glas-Substrate erfolgte anschließend die Behandlung mit Phosphorsäure durch 4-minütiges Eintauchen in einmolare, wässrige Phosphorsäurelösung oder alternativ die Beschichtung mit 70 %-iger wässriger Lösung PEDOT:PSS (P70) mittels einer Lackschleuder. Beide Verfahren sind detaillierter in Abschnitt II.1.1 ausgeführt. Die Beschichtung der Quarz- und ITO/Glas-Substrate erfolgte in der Hochvakuum-Beschichtungsanlage durch thermisches Verdampfen der organischen Substanzen und des Aluminiums. Nähere Angaben hierzu können in Abschnitt II.1.3 nachgeschlagen werden.

Die Schichtschemas der drei Proben für die Photolumineszenzmessung und der Solarzellen sind in Abbildung IV.1 dargestellt. Mit Substrat-Konfiguration wird der Aufbau von Probe (a) bezeichnet, bei der die Schichten direkt beleuchtet werden. Superstrat-Konfiguration wird der Aufbau der Proben (b) und (c) genannt, die durch das Substrat hindurch beleuchtet werden.

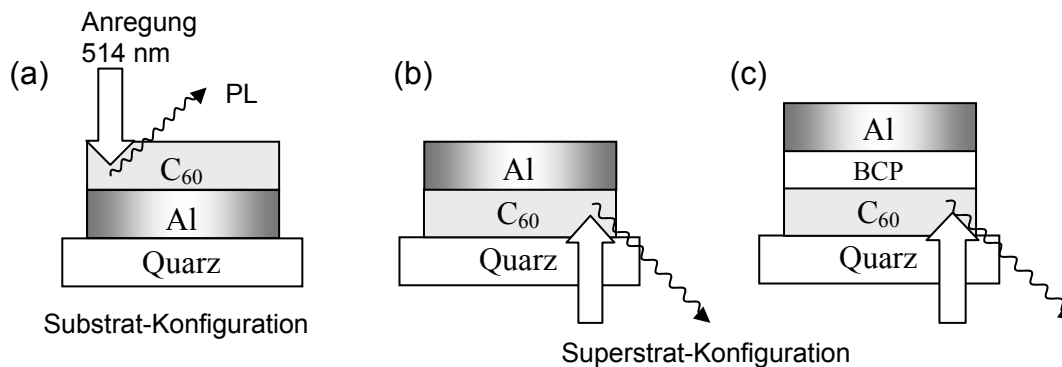


Abbildung IV.1: Schichtschemas der Proben für die Photolumineszenzmessung. Die Seite, von der das anregende Licht eingestrahlt wurde, ist jeweils durch einen Pfeil gekennzeichnet.

Zur Herstellung von Probe (a) ist es wichtig zu bemerken, dass die Aluminiumschicht nur wenige Minuten vor der C₆₀-Schicht aufgebracht wurde und in dieser Zeit im Vakuum verblieb. Es handelte sich also um eine reaktive Metalloberfläche, die nicht durch Luftkontakt mit Aluminiumoxid passiviert wurde.

Die Schichtschemas der Solarzellen werden in Abbildung IV.2 gezeigt. Es wurden Zweischichtzellen mit und ohne BCP-Schicht ((a) und (b)) und Mischschichtzellen mit und ohne BCP-Schicht ((c) und (d)) hergestellt. Das Phthalocyanin-C₆₀-Mischverhältnis betrug 1:1 (molar).

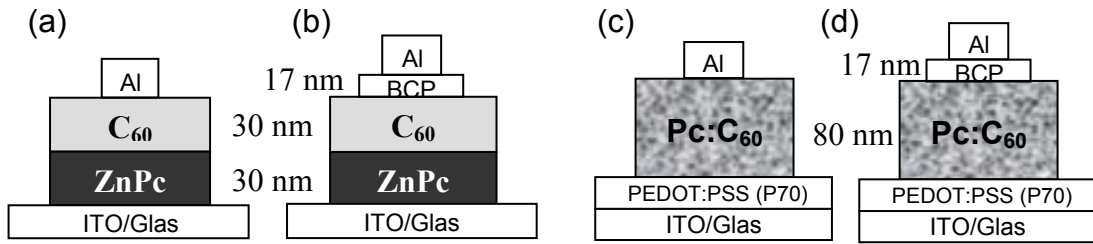


Abbildung IV.2: Schichtschemas der Solarzellenstrukturen, die in Abschnitt IV.3 untersucht werden.

Photolumineszenz

Die Proben für die Photolumineszenzmessungen (PL) wurden in N_2 -Atmosphäre verkapselt und lediglich während ihrer Befestigung auf dem Substrathalter der Photolumineszenzapparatur für max. 5 min. Luft ausgesetzt. Anschließend erfolgte der Transfer in einen He-Kryostaten, innerhalb dessen sich die Proben im Vakuum befanden.

Zur optischen Anregung wurden die PL-Proben mit dem Licht eines Ar-Ionen-Lasers mit einer Wellenlänge von $514,5 \text{ nm}$ beleuchtet. Die Intensität wurde auf 20 mW/cm^2 eingestellt. Die von der Probe abgestrahlte Lumineszenz wurde durch einen Gittermonochromator analysiert und daraufhin mit einem stickstoffgekühlten Photomultiplier (Hamamatsu R3236) detektiert.

IV.2 Funktion der Bathocuproinschicht – Photolumineszenz

Photolumineszenz (PL) ist die strahlende Rekombination lichterzeugter Elektronen-Loch-Paare. Konkurrierend dazu tritt strahlungslose Rekombination auf. Eine Photolumineszenzmessung gibt also Aufschluss darüber, wie viele Exzitonen in einer Schicht lange genug bestehen können, um strahlend zu rekombinieren.

Es ist bekannt [Enderlein99], dass die Photolumineszenz einer organischen Schicht in der Nähe (ca. $1/10$ der Wellenlänge) von Metalloberflächen gelöscht wird. In diesem Fall treten also nicht-strahlende Rekombinationsprozesse auf, durch die Exzitonen verloren gehen und nicht mehr für die Lumineszenz zur Verfügung stehen. In der Solarzelle bedeutet dies eine Minderung des Wirkungsgrades. Diesen Effekt zu verhindern ist das erste Ziel der Bathocuproin-Schicht (BCP) [Peumans00]. Die Bandlücke dieses Materials ($3,5 \text{ eV}$ [Hill99]) ist deutlich größer als die von C_{60} , ($2,3 \text{ eV}$ [Lof92]) so dass ein Übergang von Exzitonen in die Pufferschicht aus energetischen Gründen ausgeschlossen ist. Das zweite Ziel besteht darin, durch die zusätzliche BCP-Schicht zu verhindern, dass durch thermisches Aufdampfen der Al-Elektrode Defekte an der C_{60} -Oberfläche entstehen, die zu verstärkter Exzitonenrekombination führten [Peumans00].

Zunächst wird nun die Photolumineszenz von Proben ohne BCP-Schicht untersucht. Das PL-Spektrum der Probe bei 10 K mit Substrat-Konfiguration ist in **Abbildung IV.3** (a) aufgetragen. Es zeigt die typischen Merkmale eines C_{60} -PL-Spektrums [Capozzi96, Matus92]. Die intensivste Emissionslinie liegt bei $1,70 \pm 0,01 \text{ eV}$ und ist auf die Rekombination eines Polaron-Exzitons zurückzuführen [Matus92]. Es handelt sich dabei um ein stark lokalisiertes Exziton mit vibronischer Kopplung an das C_{60} -Molekül. Weiterhin sind im Spektrum die Phononenrepliken dieses Exzitons R1 und R2 markiert ($1,61 \pm 0,01$ und $1,53 \pm 0,01 \text{ eV}$) sowie eine auf C_{70} zurück-

gehende Emission ($1,90 \pm 0,01$ eV). Letztere ist im Spektrum trotz sehr geringen C₇₀-Gehalts vertreten ($< 0,1$ %), da bei tiefen Temperaturen mobile Exzitonen bevorzugt an C₇₀-Molekülen strahlend rekombinieren [Matus92]. Die PL-Spektren bei Raumtemperatur unterscheiden sich von den Spektren bei 10 K nicht prinzipiell, sondern durch geringere Intensität und breitere Emissionslinien [Capozzi92].

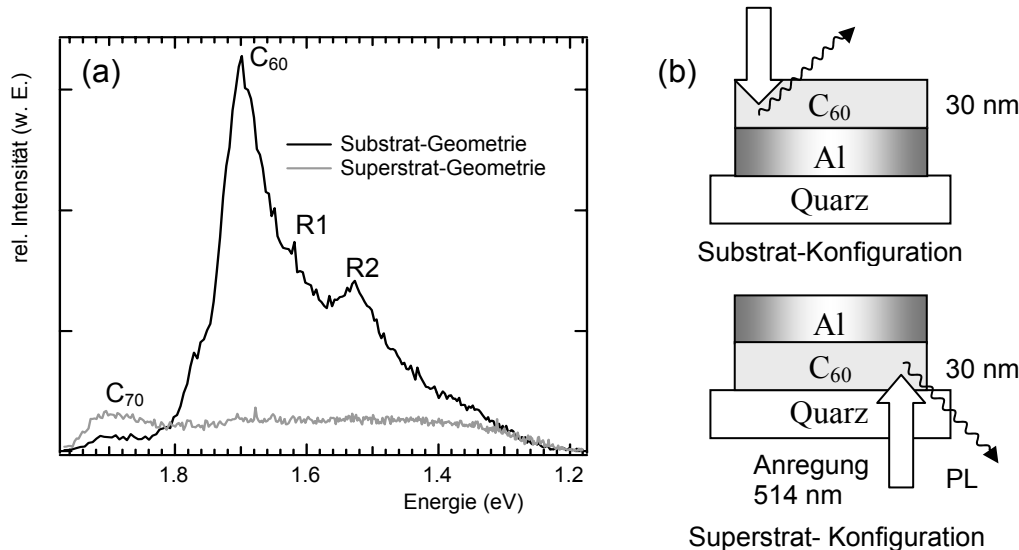


Abbildung IV.3: (a) Photolumineszenz von C₆₀-Filmen bei 10 K. Die beiden Proben mit Substrat-Geometrie und Superstrat-Geometrie sind in (b) dargestellt. Die Emissionslinien gehen auf die Polaron-Exziton-Emission (mit C₆₀ im Spektrum markiert), deren Phononenrepliken (R1, R2) und eine Emission von C₇₀ zurück.

Das PL-Spektrum der Probe in Superstrat-Konfiguration unterscheidet sich stark von dem der Probe in Substrat-Konfiguration. Die Photolumineszenz ist insgesamt ca. eine Größenordnung geringer. Charakteristische Linien sind in dem Spektrum kaum noch auszumachen. Insbesondere die Polaron-Exziton-Rekombinationslinie ist verschwunden. Offenbar kommt es in Superstrat-Konfiguration also zu einer verstärkten nicht-strahlenden Rekombination.

Damit lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen: Wird nicht Aluminium auf C₆₀ gedampft, sondern umgekehrt C₆₀ auf Aluminium, ist eine stark verringerte nicht-strahlende Rekombination die Folge. Es ist also davon auszugehen, dass bei der Bedampfung mit Aluminium die C₆₀-Schicht soweit beeinträchtigt wird, dass Exzitonen vermehrt thermalisieren. Demnach wäre es vorteilhaft, Solarzellen in Substrat-Konfiguration herzustellen. Allerdings ist dies im Falle organischer Solarzellen aufgrund technischer Probleme bei der Aufbringung transparenter Elektroden auf organische Schichten noch nicht mit konkurrenzfähigen Wirkungsgraden gelungen. Aus diesem Grund muss ein alternatives Verfahren gesucht werden, um die nicht-strahlende Rekombination von Exzitonen an der C₆₀-Aluminium-Grenzfläche zu verringern. Zu diesem Zweck wurde eine dünne (17 nm) BCP-Schicht aufgebracht, bevor die Aluminium-Elektrode auf die organischen Schichten abgeschieden wurde.

Um zu überprüfen, ob die BCP-Schicht die nicht-strahlende Rekombination verringern kann, wurde die Photolumineszenz von Proben in Superstrat-Konfiguration mit und ohne BCP-Schicht gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung IV.4 aufgetragen. Der Vergleich der PL-Spektren der Proben mit und ohne BCP offenbart einen großen Unterschied in der PL-Intensität. So ist die PL der Schichtstruktur mit BCP mehr als eine Größenordnung intensiver. Dieser Unterschied ist nicht auf eine unterschiedliche Absorption zurückzuführen. Eine Messung ergab einen Unterschied

in der Absorption der Proben bei der Anregungswellenlänge von 514 nm von weniger als 12 %. Zudem sind die oben beschriebenen Emissionslinien bei der Probe ohne BCP kaum von dem breiten Untergrund zu unterscheiden. Offenbar kommt es also in dieser Probe zu einer verstärkten strahlungslosen Rekombination von Exzitonen. Es kann also bestätigt werden, dass die BCP-Schicht die nicht strahlende Rekombination von Exzitonen in der C_{60} -Schicht bedeutend reduziert.

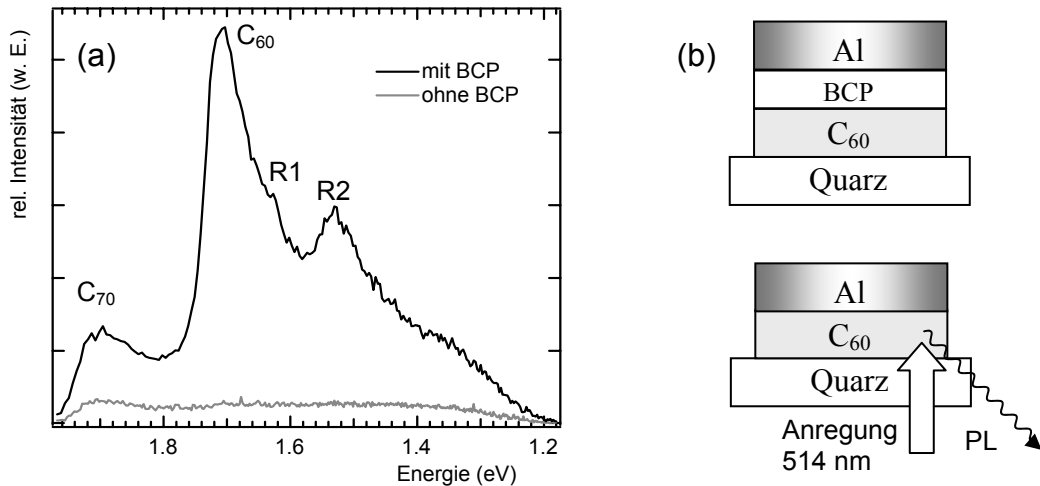


Abbildung IV.4: (a) Photolumineszenz eines C_{60} -Films auf Quarz bei 10K. Die Schichtstruktur der betreffenden Proben ist in (b) dargestellt. Die Emissionslinien gehen auf die Polaron-Exziton-Emission (mit C_{60} im Spektrum markiert), deren Phononerepliken (R1, R2) und eine Emission von C_{70} zurück. Die Skalenteile der Achsen entsprechen denen in Abbildung IV.3.

Ein Unterschied in der thermischen Rekombinationsrate von Exzitonen lässt sich auch bei dem Vergleich zwischen der Probe mit BCP (Superstrat-Konfiguration) und der Probe in Substrat-Konfiguration beobachten. Bei ersterer ist die Photolumineszenz um ca. 60 % intensiver (die Skalenteile der Achsen in Abbildung IV.3 und IV.4 stimmen überein). Die geringsten nicht-strahlenden Rekombinationsraten werden also mit BCP-Schicht erzielt, da diese thermische Rekombination durch die Nähe der Metalloberfläche verhindert. Eine wichtige Funktion besteht darin, die Bildung von Rekombinationszentren zu verhindern, die durch den Al-Bedampfungsprozess entstehen.

IV.3 Funktion der Bathocuproinschicht – IV-Kennlinien

Während im vorangegangenen Abschnitt wichtige Erkenntnisse über die Funktion der Bathocuproin-Pufferschicht bezüglich der Rekombination von Exzitonen gesammelt werden konnten, soll im Folgenden die Bedeutung der BCP-Schicht für den Ladungstransport anhand der IV-Charakteristik von Solarzellen untersucht werden.

IV-Kennlinien von Solarzellen mit und ohne Bathocuproin-Pufferschicht sind in Abbildung IV.5 (a), dargestellt. Die Schichtstruktur der Solarzellen ist in Abbildung IV.5 (b) wiedergegeben.

In Abbildung IV.5 (a) offenbart sich eine dramatische Veränderung der IV-Kennlinie, wenn bei der Solarzellenherstellung die BCP-Schicht ausgelassen wird. Die IV-Kennlinie nimmt eine S-förmige Gestalt an und sämtliche Solarzellenparameter verringern sich um mindestens 50 % der Werte, die bei der Solarzelle mit BCP-Schicht gemessen werden. Der Wirkungsgrad beträgt ohne BCP-Schicht weniger als 0,1 %.

Die Verringerung der Kurzschlussstromdichte auf etwa ein Viertel ist aus den Ergebnissen aus Abschnitt IV.2 verständlich. Dort wurde eine verstärkte nicht-strahlende Rekombinationsrate von Exzitonen bei fehlender BCP-Schicht festgestellt. Die rekombinierten Exzitonen stehen dann nicht mehr für die Ladungstrennung zur Verfügung und können nicht zum Photostrom beitragen. Allerdings unterscheidet sich die Photostromdichte bei $-0,5\text{ V}$ bei der Zelle mit BCP um lediglich 1 mA/cm^2 von dem der Zelle ohne BCP. Der Photostrom ist also stark spannungsabhängig.

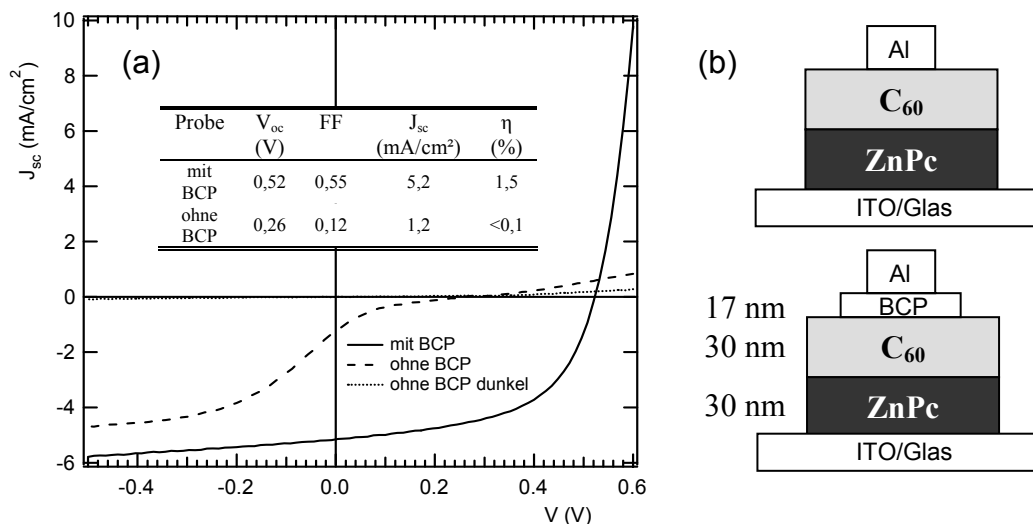


Abbildung IV.5: (a) IV-Kennlinien unter AM1,5-Beleuchtung (85 mW/cm²) der in (b) dargestellten Solarzellen. Die Solarzellenparameter sind in einem Einschub in (a) angegeben. Die Substrate wurden mit Phosphorsäure vorbehandelt (vgl. Abschnitt II.2.1).

Die Rekombination von Exzitonen bleibt ohne Einfluss auf die Kurvenform der IV-Kennlinie, da diese vom Verhalten der Ladungsträger, nicht der Exzitonen abhängt. Neben der erhöhten Exzitonenrekombinationsrate ist mit der Veränderung zu einer S-förmigen Kennlinie also ein weiterer den Wirkungsgrad der Solarzelle verringern-der Effekt zu beobachten. Die Ursache für die veränderte Form der Kennlinie soll nun diskutiert werden.

Wie Ergebnisse aus der Literatur zeigen, bildet sich eine sperrende Grenzfläche, wenn Aluminium auf C_{60} aufgedampft wird [Ma04]. Die Barriere an der Grenzfläche steht der Elektroneninjektion von Aluminium in die C_{60} -Schicht entgegen und verhindert so, dass durch die Zelle ohne BCP bei positiver Vorspannung große Ströme fließen können (maximal $2,4 \text{ mA/cm}^2$ bei 1 V , fast zwei Größenordnungen weniger als bei der Zelle mit BCP). Die BCP-Schicht sorgt also dafür, dass sich an der Grenzfläche zwischen Aluminium und C_{60} ein ohmscher Kontakt ausbildet, während ein hochohmiger Kontakt bei Solarzellen ohne BCP den Strom bei positiver Vorspannung stark begrenzt.

Interessanterweise trifft dies für Mischschicht solarzellen nicht mehr zu. In Abbildung IV.6 (a) sind die IV-Kennlinien von zwei Solarzellen mit einer aktiven Schicht von 80 nm aus einer 1:1-Mischung (molar) von Phthalocyanin und C_{60} dargestellt. Wie die Skizze in Abbildung IV.6 (b) zeigt, wurde auch hier nur eine der beiden Solarzellen mit einer 17 nm dicken BCP-Schicht versehen. Ohne die Solarzellenparameter detailliert zu vergleichen, ist aus Abbildung IV.6 (a) sofort ersichtlich, dass sich der Diodencharakter der IV-Kennlinie durch Auslassen der BCP-Schicht nicht ändert. Im Fall der Solarzelle mit BCP-Schicht ist lediglich ein um ca. Faktor 20 erhöhter Serienwiderstand zu beobachten.

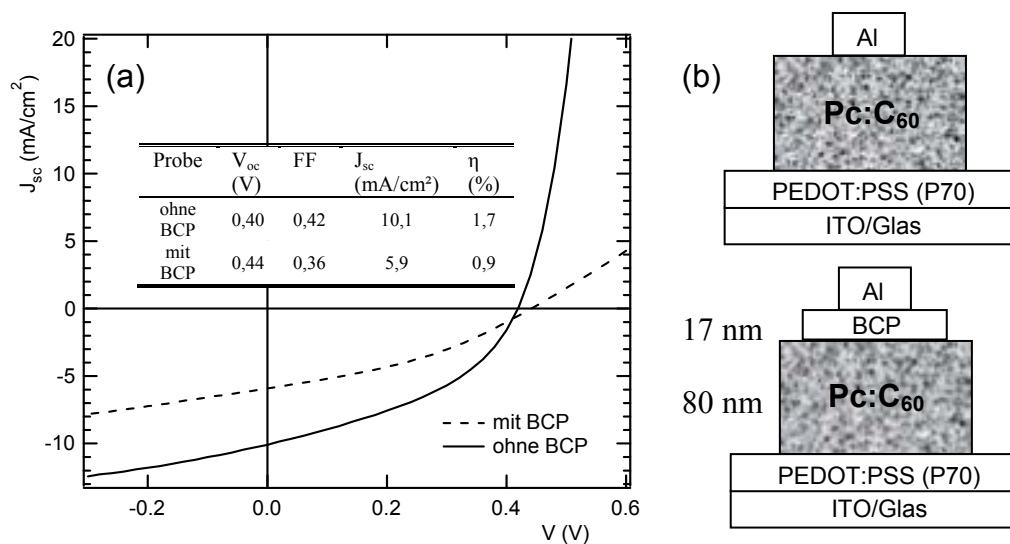


Abbildung IV.6: (a) IV-Kennlinien unter AM1,5-Beleuchtung von zwei Phthalocyanin- C_{60} -Mischschicht solarzellen auf ITO/PEDOT:PSS (P70). Auf die aktive Schicht mit einer Dicke von 80 nm wurde bei einer der beiden Zellen eine BCP-Schicht mit 17 nm Dicke aufgebracht (b).

Dieses Ergebnis ist zunächst unverständlich. Während Aluminium im Kontakt mit reinem C_{60} eine Sperrschicht bildet [Ma04], geschieht dies im Kontakt mit C_{60} innerhalb einer Phthalocyanin- C_{60} -Mischschicht offensichtlich nicht. Auch bei Phthalocyaninen und Aluminium ist bekannt, dass sich zwischen ihnen eine Sperrschicht ausbildet [Kwong03]. Die Kontaktierung des C_{60} kann also auch nicht mit Umweg über einzelne Phthalocyanin-Moleküle geschehen.

UPS-Messungen aus Abschnitt III.3 liefern einen Hinweis für die Erklärung dieser Diskrepanz. Dort wurde die HOMO-Bindungsenergie von C_{60} in reinen und in CuPc- C_{60} -Mischschichten ermittelt. Mit Hilfe der Bandlücke von C_{60} ($2,3 \text{ eV}$ [Lof92]) lässt sich daraus auf den Abstand der LUMO-Unterkante zum Fermi-Niveau schließen. Er beträgt für reine C_{60} -Schichten $1,1 \pm 0,1 \text{ eV}$, für Mischschichten hingegen nur $0,7 \pm 0,1$

eV . Diese Werte wiederum entsprechen der Energiebarriere zur Elektroneninjektion an der Grenzfläche zum Aluminium, sofern keine Bandverbiegung auftritt, wie aus Abbildung IV.7 hervorgeht. Unter dieser Voraussetzung ist die Barriere an Mischschichten also um $0,4 eV$ niedriger als an reinen Schichten. Dieser Umstand kann dafür verantwortlich sein, dass sich ein niederohmscher Kontakt an der Grenzfläche zwischen Mischschicht und Aluminium, nicht aber zwischen reiner C_{60} -Schicht und Aluminium ausbildet.

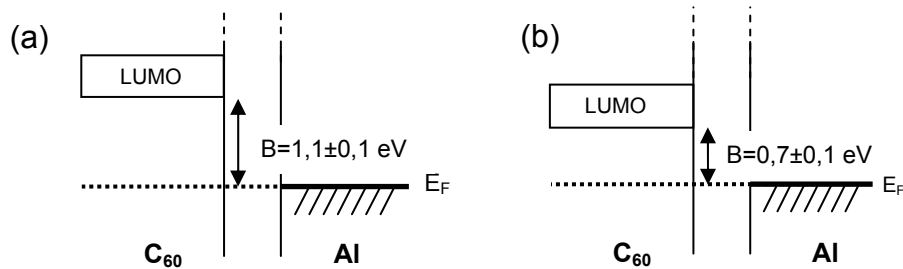


Abbildung IV.7: Energieschema des Übergangs von C_{60} zu Aluminium für eine reine C_{60} -Schicht (a) und für eine Phthalocyanin- C_{60} -Mischschicht (b). Die Daten für die Schemata stammen aus UPS-Untersuchungen in Abschnitt III.3 und wurden unter der Annahme erstellt, dass an der Grenzfläche keine Bandverbiegung auftritt.

In Abschnitt IV.2 wurde die verstärkte nicht-strahlende Rekombination von Exzitonen bei Abwesenheit einer BCP-Schicht zwischen Aluminium und C_{60} beobachtet. Diese wirkt sich aber auf Mischschichtszellen aus folgenden Gründen nicht negativ auf die IV-Kennlinien aus. Exzitonen innerhalb der Mischschicht werden sofort getrennt [Sariciftci92, Brabec01a]. Alle konkurrierenden Rekombinationsprozesse sind Größenordnungen langsamer. Dementsprechend wurde hier bei Mischschichten ohne BCP-Schicht kein geringerer, sondern sogar ein deutlich höherer Photostrom beobachtet (Abbildung IV.6 (a)).