

Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, zu einem verbesserten Verständnis von organischen Solarzellen auf Basis von Phthalocyanin und C_{60} zu gelangen. Diese Solarzellen sind aufgrund der sehr geringen Schichtdicke (um 50 nm) ihrer Komponenten vor allem von den Eigenschaften ihrer Grenzflächen bestimmt. Die Zusammensetzung der Grenzflächen wird aus dem grundlegenden Schichtaufbau der Solarzellen deutlich: (Glas) / Indium-Zinnoxid (ITO) / Phthalocyanin (Pc) / C_{60} / Aluminium. Das transparente ITO und Aluminium sind die Elektroden, die für die Sammlung der Löcher (ITO) bzw. der Elektronen (Al) zuständig sind. In dieser Dissertation wurde die elektronische und morphologische Struktur der ITO-Pc-Grenzfläche, der Pc- C_{60} -Grenzfläche sowie der C_{60} -Al-Grenzfläche untersucht. Dabei konnten unter anderem neue Einblicke in die Funktion einer Bathocuproin (BCP)-Pufferschicht zwischen C_{60} und Aluminium gewonnen werden und es gelang, die Morphologie der Pc- C_{60} -Grenzfläche gezielt auf die Erfordernisse von Solarzellen einzustellen.

Zur elektronischen Anpassung der Oberfläche der ITO-Elektrode an die Phthalocyanin-Schicht wurde diese in Zusammenarbeit mit B. Johnev [Johnev05b] mit Periodsäure (HIO_4) bzw. Phosphorsäure (H_3PO_4) behandelt. Wie durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) gezeigt werden konnte, führten die Säurebehandlungen jeweils zu einer Steigerung der Austrittsarbeit um $0,6\text{ eV}$. Diese Steigerung ist vor allem auf einen Oberflächendipol zurückzuführen. Mit Hilfe von XPS-Experimenten wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals nachgewiesen, dass dieser Dipol durch Säureionen mit hoher Elektronegativität entsteht, die chemisch an die Indium-Zinnoxid-Oberfläche gebunden sind. Bei der Phosphorsäurebehandlung konnte eine Temperaturstabilität bis $300\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden.

Der elektronischen Übergang von lösemittelgereinigtem ITO zur Phthalocyaninschicht und der Übergang von phosphorsäurebehandeltem ITO zu Pc wurden mittels UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) verglichen. Dabei konnte zum ersten Mal demonstriert werden, dass der Versatz des höchsten besetzten molekularen Orbitals (HOMO) von Pc gegenüber dem Leitungsband von ITO unabhängig von der Säurebehandlung und damit der gesteigerten Austrittsarbeit der ITO-Oberfläche ist. Dies wird darauf zurückgeführt, dass bei Beschichtung von phosphorsäurebehandeltem ITO mit Pc innerhalb der ersten Monolage von Pc-Molekülen ein Dipol entsteht, der dem Oberflächendipol des ITO in Betrag gleich und in Richtung entgegengesetzt ist.

Es konnte erstmals gezeigt werden, dass die Periodsäurebehandlung und in noch stärkerem Maße die Phosphorsäurebehandlung den Wirkungsgrad sequentiell aufgedampfter Solarzellen der Schichtstruktur Glas / ITO / Pc / C_{60} / BCP / Al um bis zu 40% steigert. Die Säurebehandlungen und die damit einhergehende Erhöhung der Austrittsarbeit der ITO-Elektrode bleiben ohne Auswirkung auf die Leerlaufspannung der Solarzellen. Letzteres ist ein Verhalten, das für die Phosphorsäurebehandlung angesichts des unveränderten Versatzes zwischen ITO-Leitungsband und Pc-HOMO erwartet wurde. Der erhöhte Wirkungsgrad mit Phosphorsäurebehandlung kann durch eine verringerte Grenzflächenrekombination erklärt werden. Dies deutet darauf hin, dass durch die Phosphorsäurebehandlung die Anzahl der Defekte an der ITO-Pc-Grenzfläche reduziert wird.

In Mischschichtsolarzellen, die mit der Struktur ITO / Pc- C_{60} -Mischschicht / Al durch Koverdampfung von Pc und C_{60} hergestellt wurden, ist die ITO-Elektrode sowohl mit

dem lochleitenden Pc als auch mit dem Elektronenleiter C_{60} verbunden. Folglich wird die selektive Kontaktierung des Lochleiters wichtig, um ein Übertreten von Elektronen aus C_{60} in die ITO-Elektrode und dadurch entstehende Rekombinationsverluste zu vermeiden. Durch Quantenausbeutemessungen an Mischschichtszellen konnte ermittelt werden, dass die Selektivität der PEDOT:PSS-beschichteten ITO-Elektroden deutlich höher ist als die Selektivität von säurebehandelten ITO-Elektroden. Diese Entdeckung zeigt erstmals, dass eine wichtige Funktion der PEDOT:PSS-Beschichtung in ihrer selektiven Kontaktierung des Lochleiters zu sehen ist.

Wie mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopiemessungen nachgewiesen werden konnte, führte das sequentielle, thermische Aufdampfen von Phthalocyanin und C_{60} auf PEDOT:PSS-beschichtete ITO-Substrate zu einer relativ ebenen Grenzfläche zwischen den beiden Materialien. Im Unterschied dazu entstanden bei Koverdampfung von Pc und C_{60} im Rahmen der Messgenauigkeit ($<10\text{ nm}$) von Rasterkraftmikroskop (AFM) und Rasterelektronenmikroskop (SEM) homogene Mischschichten, bei denen sich die Grenzfläche über die gesamte Schichtdicke erstreckte. Es wurden zwei Präparationsverfahren entwickelt, um die Morphologie der Pc- C_{60} -Mischschicht gezielt zu verändern. Bei dem ersten Verfahren wurde zunächst eine Aluminium-Elektrode aufgebracht, um anschließend die Mischschicht durch Stromdurchfluss zu heizen. Dabei entstanden Agglomerate mit einer Größe von ca. 30 nm . Als zweites Präparationsverfahren wurde die Mischschicht bei erhöhter Substrattemperatur (zwischen Raumtemperatur und $145\text{ }^\circ\text{C}$) aufgebracht, so dass sich Agglomerate mit einer Größe zwischen $15\text{-}30\text{ nm}$ und $200\text{-}300\text{ nm}$ bildeten.

Eine Optimierung der Pc- C_{60} -Mischschichtmorphologie in Mischschichtszellen führte zu einer Steigerung des Wirkungsgrades um durchschnittlich ca. 15% bei Werten von bis zu $2,1\%$. Damit wurde erstmalig die optimale Agglomeratgröße in Pc- C_{60} -Mischschichten mit Werten zwischen 15 und 30 nm eingestellt. Die dadurch erreichte Steigerung des Wirkungsgrades wird auf einen verbesserten Ladungstransport durch erhöhte Kristallinität zurückgeführt. Bei größeren Agglomeraten ($60\text{-}100\text{ nm}$) steigt die Wahrscheinlichkeit, dass Exzitonen rekombinieren, bevor sie an der Pc- C_{60} -Grenzfläche getrennt werden können, so dass die dann erreichten Kurzschlussstromdichten und folglich auch die Wirkungsgrade um etwa die Hälfte geringer sind.

Nach der Trennung eines Exzitons an der Phthalocyanin- C_{60} -Grenzfläche befindet sich das Elektron auf dem niedrigsten unbesetzten molekularen Orbital (LUMO) von C_{60} und das Loch auf dem HOMO von Phthalocyanin. Der energetische Abstand E_{HOLU} dieser beiden Niveaus wurde in dieser Arbeit zum ersten Mal für CuPc- C_{60} -Mischschichten mit Hilfe von UPS-Messungen und Literaturdaten der C_{60} -Bandlücke [Lof92] bestimmt und betrug $1,2\pm 0,2\text{ eV}$. Er war bei Mischschichten um $0,4\pm 0,2\text{ eV}$ größer als bei sequentiell aufgedampften Schichten [Kessler98]. E_{HOLU} ist ein Maß für die Spannung, die von der Solarzelle erzeugt werden kann. Bemerkenswerterweise schlug sich der höhere Wert von E_{HOLU} nicht in einer höheren Leerlaufspannung von Mischschichtszellen gegenüber sequentiell aufgedampften Solarzellen nieder. Daraus konnte geschlossen werden, dass neben E_{HOLU} ein weiterer die Leerlaufspannung limitierender Effekt auftritt. Die Strom-Spannungs-Charakteristiken der Solarzellen weisen darauf hin, dass sich dieser Effekt auf eine gegenüber reinen Pc- bzw. C_{60} -Schichten verringerte Ladungsträgerbeweglichkeit in der Mischschicht zurückführen lässt. Gleichzeitig zeigen jedoch Quantenausbeutemessungen, dass die Ladungstrennung in Mischschichten vor allem im Absorptionsbereich des Phthalocyanins deutlich effizienter ist.

Die C_{60} -Aluminium-Grenzfläche wurde bei sequentiell aufgedampften Solarzellen in Hinblick auf die Funktion einer Bathocuproin (BCP)-Pufferschicht [Peumans00] untersucht, deren Einschub zwischen C_{60} und Aluminium den Wirkungsgrad von Phthalocyanin- C_{60} -Solarzellen in etwa verzehnfacht. Mit Hilfe von Photolumineszenzmessungen konnte hier zum ersten Mal nachgewiesen werden, dass eine Beschichtung von C_{60} mit BCP vor Aufbringen der Aluminium-Elektrode die nicht-strahlende Exzitonenrekombination um etwa eine Größenordnung verringert. Ein nahezu ebenso dramatischer Effekt konnte erzielt werden, wenn C_{60} auf Aluminium aufgebracht wurde anstatt Aluminium auf C_{60} . Dieses Experiment führte zu der neuen Erkenntnis, dass ein großer Teil der nicht-strahlenden Exzitonenrekombination an der C_{60} -Aluminium-Grenzfläche auf Defekte zurückzuführen ist, die durch den Beschichtungsvorgang der Aluminium-Elektrode auf die C_{60} -Schicht entstehen.

Anhand der Strom-Spannungs-Charakteristik von Mischschicht solarzellen im Vergleich zu sequentiell aufgetragenen Solarzellen wurde gezeigt, dass sich der Ladungstransport von C_{60} zur Aluminium-Elektrode zwischen den beiden Solarzellen stark unterscheidet. Während sich bei sequentiell aufgedampften Solarzellen ohne BCP-Pufferschicht ein den Elektronentransport hemmender Kontakt ausbildete, konnte mit BCP-Schicht das erwünschte Diodenverhalten beobachtet werden. Interessanterweise besteht dieser Unterschied bei Mischschicht solarzellen nicht. In diesem Fall können ohne BCP sogar höhere Wirkungsgrade erreicht werden als mit BCP-Pufferschicht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in der vorliegenden Arbeit neue Erkenntnisse zur Bedeutung von Grenzflächen für organische Solarzellen gewonnen werden konnten. Weiterführende Arbeiten können die temperaturabhängige Aufnahme der Strom-Spannungs-Charakteristik von Solarzellen sowie Elektroabsorptionsmessungen umfassen. Diese Messverfahren erlauben eine nähere Bestimmung der Transporteigenschaften der organischen Schichten sowie der in der Solarzelle eingebauten Spannung und können so helfen, die Solarzellen insbesondere in Bezug auf ihre Leerlaufspannung weiter zu optimieren.

