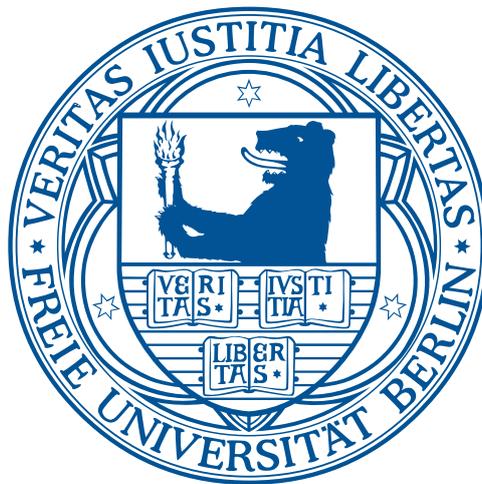


TEM-Plasmonenkartierung des Donator-Akzeptor-Heterokontakts in organischen Solarzellen



Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Wolfram Schindler

eingereicht im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin

angefertigt am Helmholtz-Zentrum Berlin

August 2012

Eingereicht: 22. August 2012
Tag der Disputation: 5. November 2012

Erster Gutachter: Prof. Dr. Martha Ch. Lux-Steiner
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Dieter Neher

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen organischer Solarzellen	4
1.1 Organische Halbleitermaterialien	4
1.1.1 Zink-Phthalocyanin und C ₆₀	7
1.2 Funktionsprinzip organischer Donator-Akzeptor-Solarzellen	8
1.3 Solarzellenherstellung mittels Vakuumdeposition	9
1.4 Elektrische Charakterisierung von Solarzellen	11
1.5 Solarzellen mit ZnPc/C ₆₀ -Mischschichten	14
1.6 Dynamische Monte-Carlo-Simulation	17
1.6.1 Modellierung phasenseparierter binärer Mischungen	17
1.6.2 Simulation der Exziton- und Ladungsträgerereignisse	19
2 Grundlagen und Methodik der TEM-Plasmonenkartierung	25
2.1 Materialspezifische Merkmale im Elektronen-Energie-Verlust-Spektrum . .	25
2.2 Probenpräparation für die TEM-Messungen	29
2.3 Das Transmissionselektronenmikroskop	30
2.4 Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS)	33
2.5 Energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM)	34
2.5.1 Spektrales Abbilden mit EFTEM-SI	35
2.6 Datenakquisition, -korrektur und -analyse für die Plasmonenkartierung . .	36
2.7 Bildtexturanalyse	41
3 Solarzellenoptimierung durch Anpassen der ZnPc/C₆₀-Morphologie	46
3.1 Monte-Carlo-Simulation der Ladungsträgerdynamik in Abhängigkeit des ZnPc/C ₆₀ -Bulk-Heterokontakts	47
3.2 Strom-Spannungs-Charakteristik in Abhängigkeit des ZnPc/C ₆₀ -Bulk- Heterokontakts	52
4 Plasmonenkartierung der Phasentrennung in ZnPc/C₆₀-Schichten	58
4.1 Die ($\pi + \sigma$) Plasmonen von ZnPc und C ₆₀	59
4.2 Abhängigkeit der Plasmonenenergie von der Morphologie	60
4.3 Abhängigkeit der Plasmonenenergie von Zusammensetzung der ZnPc/C ₆₀ - Schicht	67

Inhaltsverzeichnis

4.4	Temperaturinduzierte Phasentrennung in der ZnPc/C ₆₀ -Mischschicht . . .	70
4.5	Temperaturinduzierte Agglomeration in der ZnPc/C ₆₀ -Multischicht	72
5	Aufklärung der Phasentrennung in Polymer-Mischschichten	79
5.1	Phasentrennung in einer geheizten P3HT/PC ₆₀ BM-Mischschicht	79
5.2	Phasentrennung in PCPDTBT/PC ₇₀ BM-Mischschichten bei Zugabe von DIO	82
	Zusammenfassung	94
	Anhang	96
	A. Hochaufgelöste EELS-Spektren von ZnPc und C ₆₀	96
	B. Kristallinitätskarte von C ₆₀	97
	Symbolverzeichnis	98
	Abkürzungsverzeichnis	99
	Literaturverzeichnis	101
	Selbstständigkeitserklärung	112
	Veröffentlichungen	113
	Lebenslauf	116
	Danksagung	117

Einleitung

Die Umstellung der globalen Energieversorgung auf erneuerbare Energien ist angesichts von Klimawandel, von steigendem Energiebedarf und gleichzeitiger Verknappung fossiler Energieträger eine der dringlichsten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Eine tragende Rolle in der zukünftigen Elektrizitätsversorgung kann dabei die Photovoltaik (PV) einnehmen, mit der sich die Sonneneinstrahlung direkt in elektrische Energie umwandeln lässt.

Die Ende 2011 weltweit installierte PV-Kapazität von 70 Gigawatt [1] besteht hauptsächlich aus Solarzellen auf der Basis von monokristallinen Siliziumwafern. Der hohe Material- und Energieverbrauch bei der Herstellung dämpft jedoch das Potential einer weiteren Reduktion der Kosten (0,66 €/Wattpeak im Juni 2012 [2]).

In den letzten Jahren hat in Wissenschaft und Industrie das Interesse an organischen Solarzellen (OSZ) stark zugenommen.

Die photoaktiven Schichten aus druckbaren Polymeren oder aufdampfbaren kleinen Molekülen versprechen eine umweltfreundliche und kostengünstige Abscheidung auch auf flexible Substrate in einem Rolle-zu-Rolle-Verfahren [3]. Die hohen Absorptionskoeffizienten im Bereich von $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ermöglichen eine effektive Lichtabsorption bereits mit sehr dünnen Schichtdicken in der Größenordnung von 100 nm. Die Verwendung von leichten, flexiblen Substraten stellt nicht nur eine Produktion mit hohem Durchsatz in Aussicht, sondern eröffnet den Solarzellen auch neue Anwendungsgebiete sowohl im mobilen als auch im architektonischen Bereich.

Die enormen Forschungsaktivitäten für OSZ während der letzten 20 Jahre haben zu einem derzeitigen Rekordwirkungsgrad von über 10% geführt (1 cm^2 aktive Zellfläche) [4, 5, 6]. Erste industrielle Fertigungslinien für OSZ basierend auf Polymerabsorbern existieren bereits [7] bzw. stehen für Zellen aus kleinen Molekülen kurz vor der Inbetriebnahme [5]. Für den Marktdurchbruch ist jedoch eine Steigerung der Langzeitstabilität und des Wirkungsgrads nötig. Dafür müssen sämtliche Prozesse in den Solarzellen genau verstanden und kontrolliert, sowie neue Materialien für optimale Absorption und elektrische Eigenschaften maßgeschneidert werden.

Typischerweise enthalten effiziente organische Solarzellen (mindestens) eine vernetzte Verbundschicht aus einem Elektronen abgebenden Donator(D)- und einem aufnehmenden Akzeptor(A)-Material. Dabei ist für optimale Ladungsträgergeneration und -transport eine Durchdringung der D- und A-Phase im Bereich von wenigen Nanometern entscheidend.

Für die gezielte Herstellung und Charakterisierung der Morphologie solcher D/A-Heterokontakte ist ein entsprechend hochauflösendes Abbildungsverfahren wie die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) unentbehrlich. Gängige TEM-Messungen leiden jedoch unter schwachen Massendichte- oder Beugungskontrasten der zueinander chemisch ähnlichen und oft amorph vorliegenden Probenbestandteile. Der Kontrast von TEM-Bildern kann zwar durch starke Defokussierung erhöht werden, wirkt sich aber nachteilig auf das Auflösungsvermögen aus und erlaubt keine Materialidentifikation. Zur Abbildung der Verteilung von Donator und Akzeptor ohne diese Einschränkungen erscheint es aussichtsreich, materialspezifische Energieverluste des Elektronenstrahls beim Durchgang durch die Probe zu nutzen, ähnlich wie es in der Literatur für die Abbildung eines in Nylon eingebetteten Kohlenstoffnanoröhrchens demonstriert wurde [8].

Schwerpunkt der vorliegenden Dissertation ist, mittels energiegefilterter TEM einen Zugang zur Nanomorphologie von D/A-Heterokontakten anhand materialspezifischer Energieverluste zu schaffen, die von plasmonischen Anregungen verursacht werden. Als Modellsystem für kleine Moleküle dient die gut bekannte D/A-Kombination aus Zink-Phthalocyanin (ZnPc) und C₆₀ [9, 10, 11, 12, 13, 14]. Motiviert durch Solarzellen, deren Effizienz durch gezielte Anpassung der Morphologie des ZnPc/C₆₀-Heterokontakts gesteigert werden kann, wird das Materialsystem im TEM spektroskopisch analysiert. Darauf aufbauend wird unter Verwendung eigener Aufnahme- und Auswerteroutinen die Materialverteilung erstmals anhand der Plasmonenenergie kartiert. Die so erprobte Kartierungsmethode soll anschließend in die aktuelle Forschung an leistungsfähigen Polymermischungen wie PCPDTBT mit PC₇₀BM eingebracht werden, deren photovoltaische Funktion ebenfalls stark vom D/A-Heterokontakt abhängig ist. Ziel ist hier, den Einfluss eines Lösungsmitteladditivs auf die Phasentrennung aufzuklären.

Die Arbeit ist in fünf Kapitel mit folgendem Inhalt gegliedert:

In **Kapitel 1** erfolgt ein kurzer Überblick über organische Halbleiter und organische Solarzellen. Der Fokus liegt dabei auf dem Materialsystem ZnPc/C₆₀. Außerdem erfolgt eine Einführung in die Monte-Carlo Simulation der Ladungsträgerdynamik in Abhängigkeit der D/A-Morphologie.

Kapitel 2 widmet sich den Grundlagen und der Methodik der Plasmonenkartierung mittels TEM. Neben der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) und der energiegefilterten Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM) werden vor allem die Aufnahme- und Auswerteroutinen des EFTEM-Bilderstapels zur Kartierung der Plasmonenenergie vorgestellt. Dabei wird auf eine geeignete Präparation von Aufsicht- und Querschnittproben aus den organischen Schichtsystemen eingegangen.

In **Kapitel 3** wird der Zusammenhang zwischen der Morphologie des D/A-Heterokontakts und den resultierenden Solarzellenparametern diskutiert. Dazu werden D/A-Heterokontakte durch gleichzeitige sowie durch mehrmalige, abwechselnde Abscheidung hergestellt. Durch Heizen des Substrats während des Aufdampfens wird angestrebt,

eine Phasentrennung von Donator und Akzeptor herbeizuführen und damit die Morphologie zu optimieren. Auf modellierten Schichtmorphologien wird die Exzitonen- und Ladungsträgerdynamik mit einem Monte-Carlo Ansatz simuliert.

Kapitel 4 behandelt die Plasmonenkartierung der ZnPc/C₆₀-Phasentrennung in Schichten wie sie in Solarzellen verwendet werden. Inwieweit in reinem ZnPc das Plasmonenspektrum von der Morphologie beeinflusst wird, wird zunächst an einer polykristallinen ZnPc-Schicht und einem einzelnen Kristallit untersucht. Zudem wird mit EELS analysiert, wie sich das Plasmonenspektrum in Mischungen mit unterschiedlichen ZnPc/C₆₀-Anteilen verhält.

In **Kapitel 5** wird die D/A-Morphologie in Polymerschichten untersucht. Der Schwerpunkt liegt auf Mischungen aus dem Polymer PCPDTBT und dem Fulleren-Derivat PC₇₀BM. Ziel der Plasmonenkartierung ist es, einen direkten Einblick in die Nanomorphologie solcher Mischschichten in Abhängigkeit der Diiodoktan-Konzentration zu schaffen und damit zu einem besseren Verständnis der von Projektpartnern untersuchten Ladungsträger-Effekte in diesem Materialsystem zu verhelfen.

1 Grundlagen organischer Solarzellen

Dieses Kapitel stellt die Grundlagen von organischen Solarzellen vor, die im Rahmen dieser Arbeit aus Zink-Phthalocyanin (ZnPc) und C₆₀ hergestellt werden.

Zunächst erfolgt in Abschnitt 1.1 ein kurzer Überblick über organische Halbleiter, der an das Buch von Schwörer und Wolf angelehnt ist [15]. In Abschnitt 1.2 wird das Funktionsprinzip organischer Solarzellen erläutert. Danach werden in Abschnitt 1.3 die Herstellung der Solarzellen und in Abschnitt 1.4 die elektrische Charakterisierung beschrieben.

Typische ZnPc/C₆₀-Solarzellen mit einem gemischten und einem planar-gemischtem Heterokontakt werden in Abschnitt 1.5 diskutiert. Schließlich wird in Abschnitt 1.6 ein Monte-Carlo Ansatz zur Simulation der Exzitonen- und Ladungsträgerdynamik in Donator-Akzeptor-Kompositen vorgestellt.

1.1 Organische Halbleitermaterialien

Die Erforschung von Kohlenstoffverbindungen mit halbleitenden Eigenschaften ist seit 1977 besonders stark vorangetrieben worden, als Heeger, MacDiarmid und Shirakawa die Leitfähigkeit des Polymers Polyacetylen durch Dotierung um sieben Größenordnungen erhöhen konnten [16]. Für ihre wegweisenden Arbeiten wurde den drei Forschern im Jahr 2000 der Nobelpreis in Chemie verliehen.¹

Mittlerweile hat sich die organische Elektronik als Anwendungsgebiet rasant entwickelt und die ersten Produkte sind bereits kommerziell verfügbar. Dazu zählen neben den in dieser Arbeit behandelten organischen Solarzellen beispielweise organische Feldeffekttransistoren (OFET) und organische Leuchtdioden (OLED). Einige der herausragenden Vorteile der organischen Materialien sind ihre Verfügbarkeit, Vielfältigkeit und geringe Prozessierungsenergien.

Die Materialien sind prädestiniert für die Bauteilfertigung auf flexiblen Kunststoffsubstraten, da sie ähnliche mechanische Eigenschaften haben und oft bei Raumtemperatur deponiert werden können. Vor dem Hintergrund verschiedener Depositionsverfahren

¹Die Auszeichnung erfolgte “für die Entdeckung und Entwicklung leitfähiger Polymere”. Von leitfähigen Polymeren berichteten bereits vorangehende Publikationen, siehe http://en.wikipedia.org/wiki/Conductive_polymer aufgerufen am 14. April 2012, letzter Absatz.

werden die organischen Halbleiter üblicherweise anhand ihrer Masse in die beiden Gruppen “kleine Moleküle” (*small molecules*) und Polymere eingeteilt. Die kleinen Moleküle ($\lesssim 1000$ u pro Molekül), aus denen die Solarzellen in dieser Arbeit hergestellt werden, können im Vakuum sublimiert und als Schichten abgeschieden werden. Durch mehrfache Umsublimation lassen sich außerdem Substanzen mit Reinheiten $> 99\%$ gewinnen. Polymere werden dagegen aus der Lösung heraus verarbeitet, beispielsweise durch Aufschleudern (*spin coating*) im Laborbereich oder durch Drucktechniken (*inkjet*). Polymere liegen im Allgemeinen als Gemisch mit statistisch verteilten Kettenlängen vor.

π -Elektronensysteme

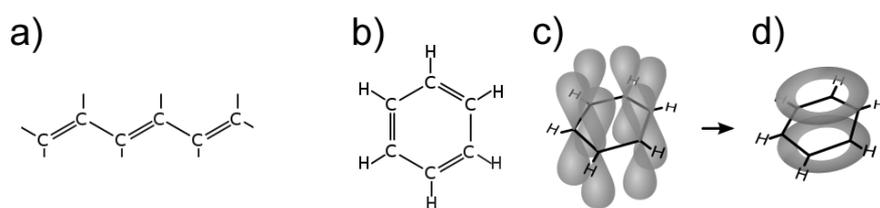


Abb. 1.1: a) Ausschnitt einer Polymerkette mit linear konjugierten Doppelbindungen. b) Strukturformel von Benzol mit ringförmig konjugierten Doppelbindungen c) Sechs $2p_z$ Orbitale d) delocalisiertes π -System. Abbildung b)-d) aus Ref. [17]

Eine Voraussetzung für die elektrische Leitfähigkeit innerhalb des Moleküls sind *konjugierte Doppelbindungen* zwischen den C-Atomen, also eine nominell abwechselnde Folge von Einfach- und Doppelbindungen (Abb. 1.1.a und b). Dabei sind die C-Atome sp^2 -hybridisiert. Die $2s$, $2p_x$ und $2p_y$ -Orbitale gehen in drei entartete Orbitale über, die zueinander im Winkel von 120° in der xy-Ebene liegen und zwischen den Kernen lokalisierte σ -Bindungen bilden. Die $2p_z$ -Orbitale bleiben unverändert und stehen senkrecht auf der x-y-Ebene (Abb. 1.1.c). Die sich überlagernden $2p_z$ -Orbitale von aneinander gereihten sp^2 -hybridisierten C-Atomen bilden ein zusammenhängendes System von π -Bindungen, in dem die π -Elektronen nicht mehr einem bestimmten Atom zuordenbar sondern delocalisiert sind (Abb. 1.1.d). Das π -System kann sich wie bei Benzol über die gesamte Molekülgröße erstrecken, wird aber in größeren Molekülen beispielsweise durch Faltungen längerer Ketten unterbrochen bzw. gestört.

Die delocalisierten Elektronen besetzen das ganze Band der bindenden π -Zustände (Valenzband), wobei das energetisch höchste besetzte Orbital mit *HOMO* (*Highest Occupied Molecular Orbital*) bezeichnet wird. Von dort können Elektronen in höher liegende antibindende π^* -Zustände (Leitungsband) angeregt werden. Das energetisch niedrigste, unbesetzte Orbital wird mit *LUMO* (*lowest unoccupied molecular orbital*) bezeichnet. Für die elektrische Leitung sind freie Ladungsträger (unvollständig besetzte

Bänder) essentiell und können, wie bei anorganischen Halbleitern, durch "Dotierung" herbeigeführt werden. Ein Polymer wird "dotiert", indem einige der delokalisierten Elektronen durch stellenweise Oxidation des Polymers entfernt ("p-Dotierung") oder durch Reduktion hinzugefügt werden ("n-Dotierung"). Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO beträgt nur wenige eV und erniedrigt sich mit zunehmender Größe des π -Systems (analog zum quantenmechanischen Modell "Teilchen im Potentialtopf"). Die Energiedifferenz (Bandlücke) liegt für viele Materialien im Energiebereich von sichtbarem Licht und ermöglicht optische Anregungen.

Die Mobilitäten *innerhalb* des π -Systems, also intramolekular, können sehr hoch sein. In Graphen, dessen π -System als planar und als nahezu unendlich ausgedehnt betrachtet werden kann (im Vergleich zu einer Bindungslänge), übersteigt die Elektronenmobilität $15\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ [18].

Exzitonen

Der gebundene Zustand aus Elektron und Loch, wie er bei der Anregung eines Elektrons vom HOMO in das LUMO entsteht, wird als Exziton bezeichnet. Man unterscheidet außerdem ob das Elektronen-Loch-Paar auf dem gleichen Molekül (*Frenkel-Exziton*) oder auf benachbarten Molekülen vorliegt (*Charge-Transfer(CT)-Exziton*). Das Exziton ist elektrisch neutral und hat auf Grund der niedrigen Dielektrizitätszahlen der organischen Materialien (im Allgemeinen 2 – 4) eine Bindungsenergie von der Größenordnung 1 eV. Das Exziton kann durch Dipol-Dipol Wechselwirkung resonant von einem angeregten auf ein unangeregtes Molekül in der Entfernung r übertragen werden (Förster-Transfer) und sich so durch das Material bewegen. Der Förster-Transfer hat eine zu r^{-6} proportionale Rate und demzufolge eine typische Reichweite über wenige Moleküle hinweg. Der mittlere quadratische Abstand, den das Exziton (in der Regel durch viele Transfers) von seinem Erzeugungsort bis zum Ort seiner Rekombination zurücklegt, wird als *Exzitonendiffusionslänge* L_D bezeichnet.

Ladungstransport im molekularen Festkörper

Die Bindung der organischen Molekülen zu Festkörpern beruht typischerweise auf van-der-Waals-Wechselwirkung, die besonders von den außen liegenden, leicht polarisierbaren π -Elektronen verursacht wird [15]. Gegenüber kovalenten Bindungen, z.B. im Siliziumkristall, sind die Wechselwirkungen im Molekülkristall verhältnismäßig schwach. Dementsprechend bilden sich über die Moleküle hinweg nur schmale Energiebänder aus und führen zu geringen Ladungsträgermobilitäten im Festkörper (im Anthracenkristall ca. $1\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ im Vergleich zu ca. $100\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ in polykristallinem Silizium). Die Schichten, wie sie für organische Solarzellen verwendet werden, sind polykristallin oder amorph. Der Ladungsträgertransport in solchen räumlich wie energetisch ungeordneten Systemen mit niedrigen Mobilitäten wird statt mit Bandleitung besser mit einem *Hopping* ("Hüpfen"/"Springen") der Ladungsträger von einem Molekül auf ein Nachbarmolekül

beschrieben (Bässler-Modell) [19]. Dies ist ein phononengestützter, thermisch aktivierter Prozess. Anders als bei der Bandleitung nimmt die Mobilität hier mit der Temperatur zu.

1.1.1 Zink-Phthalocyanin und C_{60}

Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Solarzellen sowie für die TEM Untersuchungen an eigenen Proben werden Zink-Phthalocyanin (ZnPc) als Elektronen-Donator und C_{60} als Akzeptor benutzt. Die Kombination aus C_{60} und ZnPc, bzw. Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) mit ähnlichen Ergebnissen darauf basierender Solarzellen [10], ist ein weit verbreitetes Modellsystem für die photoaktive Schicht aus kleinen Molekülen [20, 21, 22, 12]. Diese Moleküle sind thermisch sehr stabil und im Vakuum unzersetzt verdampfbar.

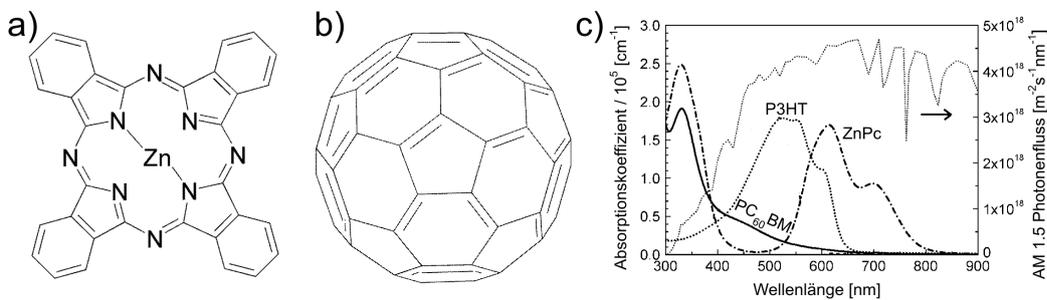


Abb. 1.2: Strukturformeln von a) Zink-Phthalocyanin b) und C_{60} -Fulleren. In (c) sind die Absorptionskoeffizienten von reinen Schichten aus ZnPc, dem Fulleren-Derivat $PC_{60}BM$, dem Polymer P3HT sowie das Standardsonnenspektrum AM1,5 dargestellt. (c) ist reproduziert nach Ref. [23].

Phthalocyanine sind Farbstoffe mit einer intensiven blauen Farbe und mit Absorptionskoeffizienten von bis zu $1,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ im Bereich von 550 bis 750 nm prädestiniert als Lichtabsorber. Die bei Raumtemperatur aufgedampften Schichten sind polykristallin [9, 24]. Die Exzitonendiffusionslänge in ZnPc- bzw. CuPc-Schichten beträgt typischerweise nur 7 bis 15 nm [25, 11]. Die Mobilität von Löchern in Phthalocyanin ist höher als die von Elektronen, womit es als p-Halbleiter bezeichnet werden kann. Für ZnPc- bzw. CuPc-Schichten liegen typische Lochmobilitäten im Bereich von $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [26, 27]. Das HOMO liegt bei 5,2 eV und das LUMO bei 3,5 eV (relativ zum Vakuumniveau) [28, 29].

C_{60} , sowie seine häufig in Polymerzellen eingesetzten Derivate wie z.B. $PC_{60}BM$, ist ein ausgezeichnetes Akzeptormaterial. Der photoinduzierte Elektronentransfer von einem benachbarten Donator-Molekül findet unter der Voraussetzung statt, dass die Summe

aus der Ionisierungsenergie des angeregten Donators und der Exzitonenbindungsenergie kleiner ist als die Elektronenaffinität des C_{60} und erfolgt auf einer Zeitskala von 40 fs [30, 31]. Damit ist der Ladungstransfer um Größenordnungen schneller als konkurrierende Rekombinationsprozesse (Lumineszenz ist ca. $1000\times$ langsamer) und läuft mit einer Effizienz von nahezu 100% ab.

C_{60} absorbiert im blauen Bereich zwischen 400 bis 500 nm mit Absorptionskoeffizienten von ca. $0,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ und ergänzt damit das rot absorbierende ZnPc. Die Exzitondiffusionslängen betragen 10 bis 40 nm [32, 25]. Die polykristallinen C_{60} -Schichten zeigen n-leitendes Verhalten mit Elektronenbeweglichkeiten von der Größenordnung $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Das HOMO liegt bei 6,2 eV und das LUMO bei 4,5 eV [29].

1.2 Funktionsprinzip organischer Donator-Akzeptor-Solarzellen

Die Funktion von Solarzellen, auch als photovoltaische Zellen bezeichnet, ist die direkte Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie. Charakteristisch für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten organischen Donator (D)-Akzeptor (A)-Solarzellen ist, dass bei Lichtabsorption zunächst Exzitonen entstehen (Schritt 1 in Abb. 1.3), die erst zur D/A-Grenzfläche diffundieren (Schritt 2) bevor sie dort über einen Ladungstransfer (Schritt 3) in freie Ladungsträger dissoziieren (Schritt 4).

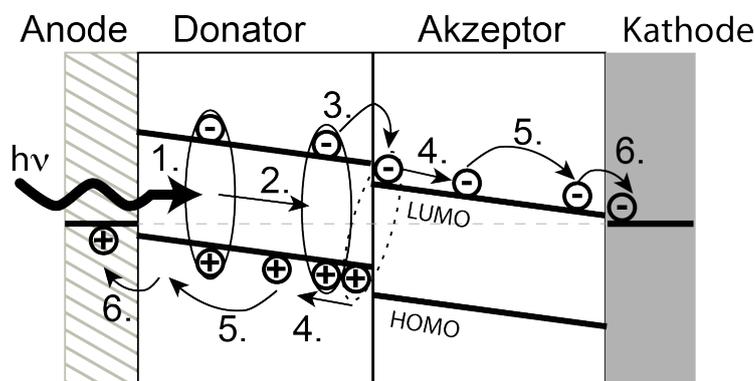


Abb. 1.3: Wesentliche Prozesse in organischen Solarzellen. 1) Erzeugung eines Exzitons durch Lichtabsorption. 2) Diffusion des Exzitons zur Donator/Akzeptor-Grenzfläche. 3) Elektronentransfer zum Akzeptor. 4) Dissoziation des Coulomb-gebundenen Elektron-Loch Paares. 5) Ladungstransport. 6) Sammlung an der Elektrode.

In einem Anthracen-Kristall wurde ein photovoltaischer Effekt bereits 1959 von Kallmann und Pope beobachtet [33]. Allerdings wurden auch in nachfolgenden Versuchen mit einem einzelnen photoaktiven organischen Material nur Wirkungsgrade von weniger

als 1 % erreicht. Der limitierende Faktor dabei ist, dass bei Lichtabsorption nicht direkt freie Ladungsträger sondern stark gebundene Exzitonen entstehen. Entsprechend gering ist die Wahrscheinlichkeit, dass bei den typischen Betriebsbedingungen der Solarzelle die Exzitonen nur phononengestützt (thermische Energie) oder durch elektrische Felder (z.B. unterschiedliche Austrittsarbeiten der Elektroden) in freie Ladungsträger getrennt werden. Eine bessere Ausbeute der Exzitonen und damit einen Gesamtwirkungsgrad von ca. 1 % erreichte Tang [34] im Jahr 1986 mit seiner Zweischicht solarzelle, wie in Abb. 1.3 skizziert, aus einem Elektron-Donator (D)- und Elektron-Akzeptor (A)-Material, dessen HOMO und LUMO niedriger als die Niveaus des Donators liegen.

Damit ist der Elektronentransfer vom Donator zum Akzeptor (und umgekehrt für das Loch) energetisch bevorzugt und kann stattfinden, wenn die Exzitonenbindungsenergie kleiner ist als die Differenz der LUMOs. Dieses schwächer gebundene CT-Exziton geht in ein Ladungsträgerpaar über, das nicht mehr exzitonisch, aber mit Coulombkräften aneinander gebunden ist (mit gestrichelter Umrandung dargestellt).

Wenn die Ladungsträger sich voneinander getrennt haben, werden Löcher in der Donatorphase und Elektronen in der Akzeptorphase zur entsprechenden Elektrode transportiert (Schritt 5 in Abb. 1.3), wo sie schließlich gesammelt werden (Schritt 6) und zum Photostrom beitragen.

Mögliche Verlustmechanismen sind die Rekombination eines Exzitons vor dem Erreichen der D/A-Grenzfläche, die *geminate* (“Paar-”) *Rekombination* des Elektron-Loch-Paars noch an der D/A-Grenzfläche und die *bimolekulare* (auch *non-geminate*) Rekombination freier Ladungsträger [35].

1.3 Solarzellenherstellung mittels Vakuumdeposition

Die im Rahmen dieser Arbeit analysierten Solarzellen aus ZnPc und C₆₀ werden mittels thermischer Vakuumverdampfung hergestellt.

Das ZnPc wurde von *Alfa Aesar* mit einer Reinheit von 95% bezogen und durch zweifache Umsublimation aufgereinigt. Das von *MER* bezogene C₆₀ liegt bereits sublimiert mit einer Reinheit von 99,99% vor. Als transparentes und zugleich leitfähiges **Substrat** für die Frontelektrode (Anode) wird ein mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtetes Glas benutzt (*Präzisions Glas & Optik GmbH*). Der Flächenwiderstand der ca. 200 nm dicken ITO Schicht beträgt 7 Ω. Das Substrat wird im Ultraschallbad nacheinander je 10 min in Aceton, Ethanol (beide in “pro analysi” Qualität) und in Reinstwasser (“Milli-Q”, Widerstand 18,2 MΩ cm) gereinigt.

Für die Solarzellen in Abschnitt 1.5 werden die Substrate zur Oberflächenterminierung anschließend ca. 5 min in 1 molare Phosphorsäure (H₃PO₄) getaucht und danach erneut mit Wasser gespült. Durch diese Aufbringung von (chemisch gebundenen) Säureionen auf die ITO-Oberfläche konnten Vogel [10] und Johnev [36] den Wirkungsgrad von

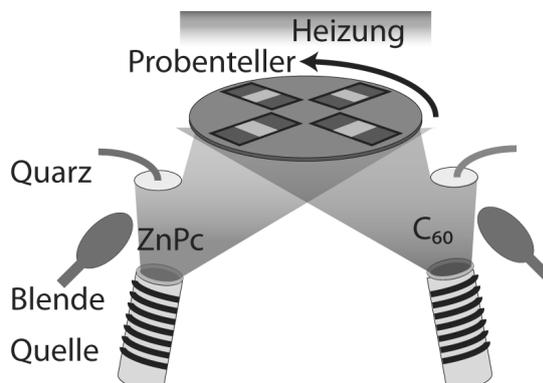


Abb. 1.4: Schematischer Aufbau zur Herstellung von ZnPc/C₆₀-Mischschichten mittels Ko-Deposition. Jedes Material befindet sich in einer separaten thermischen Verdampferquelle, die mit einer Blende geöffnet bzw. geschlossen werden kann. Die Effusoren sind auf den rotierenden Probenteller ausgerichtet, der vier Substrate fasst. Nicht skizziert sind die einzeln nutzbaren Abdeckungen für drei der Substrate. Mit separaten Schwingquarzen werden die Depositionsraten kontrolliert. Mit der Heizung über dem Probenhalter lassen sich die Proben während der Schichtabscheidung temperieren (Strahlungswärme). Der gesamte skizzierte Aufbau befindet sich in einer Vakuumkammer.

Phthalocyanin/C₆₀-Zweischichtsolarellen um bis zu 40% im Vergleich mit unbehandeltem ITO steigern. Dieser Effekt wurde auf Passivierung von Oberflächendefekten und damit auf verringerte Grenzflächenrekombination von Ladungsträgern zurückgeführt.

Für die Solarzellen in Kapitel 3 wird, einer kürzlich veröffentlichten Studie von Cheng et al. [37] folgend, die ITO-Oberfläche im Vakuum mit 3 nm Kupferiodid (CuI) beschichtet. Damit wird die Austrittsarbeit des ITO auf 5,2 eV erhöht und somit an das HOMO des ZnPc angepasst [37, 38]. Dagegen beträgt die Austrittsarbeit mit H₃PO₄ 4,8 eV [10].

Eigene Vergleichsmessungen an Zellen wie in Abschnitt 3.2 haben eine um 10 mV erhöhte Leerlaufspannung bei Verwendung von CuI gegenüber der Behandlung mit H₃PO₄ gezeigt. Der in Ref. [37] zusätzlich genannte Vorteil für eine reine ZnPc-Schicht, dass sich die Moleküle auf CuI bevorzugt parallel zum Substrat orientierten und damit die Absorption erhöht wurde, wird für die hier vorliegende ZnPc/C₆₀-Mischung als weniger relevant erachtet.

Die **Deposition der organischen Materialien** erfolgt in einer Vakuum-Aufdampf-anlage wie schematisch in Abb. 1.4 dargestellt. Der Basisdruck beträgt ca. 1×10^7 mbar. Die Bedampfung erfolgt aus thermischen Effusionsquellen, die aus einzeln heizbaren Graphittiegeln bestehen und mit Blenden geöffnet bzw. geschlossen werden können. Zur Kontrolle der Depositionsraten sind Schwingquarze auf die einzelnen Quellen ausgerichtet.

Die Kalibrierung der Schwingquarze erfolgt durch absolute Dickenmessung von Einzelschichten mittels Röntgenreflektometrie (*X-ray reflectometry, XRR*). Die organischen Schichten werden mit Raten von 0,3 bis 0,6 Å s⁻¹ deponiert.² Für “ko-deponierte” Mischschichten erfolgt die Deposition von ZnPc und C₆₀ gleichzeitig (wie in Abb. 1.4 skizziert) während für die “Multischicht”-Solarzellen mehrmals im Wechsel nominell 3 nm dünne Schichten deponiert werden.

Der Substrathalter fasst vier Substrate, die sich einzeln abdecken lassen. Der Halter rotiert während der Aufdampfung, um eine gleichmäßige Beschichtung an allen vier Probenpositionen zu gewährleisten. Die Substrattemperatur entspricht der Temperatur des Labors und beträgt zwischen 20 °C und 28 °C (“Raumtemperatur”). Höhere Substrattemperaturen können mit einer Widerstandsheizung eingestellt werden, die sich über dem Substrathalter befindet. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Thermoelement am Probenhalter und wurde an der Probenposition mit Temperatur-Messstreifen kalibriert (bezogen von *VWR*). Die Genauigkeit der (Absolut-) Temperatur wird mit ±10 K abgeschätzt.

Auf reine C₆₀-Schichten wird vor der Deposition der Rückelektrode (Kathode) aus Aluminium noch 10 nm Bathocuproin (BCP) als Exzitonenblocker aufgedampft, um Exzitonenrekombination am Metall zu unterbinden und um eine Metaldiffusion in die C₆₀-Schicht zu verhindern [21] (BCP mit 96% Reinheit bezogen von *Sigma-Aldrich*, Aluminium “Puratronic, 99,999%” von *Alfa Aesar*). Auf Mischschichten wird das Aluminium direkt deponiert, BCP wirkte sich auf der Mischung nachteilig aus [21].

Die Metallisierung erfolgt mit Raten von 1 bis 2 Å s⁻¹. Die Fläche der Rückelektrode definiert die aktive Zellfläche und beträgt 0,032 cm².

1.4 Elektrische Charakterisierung von Solarzellen

Zur elektrischen Charakterisierung wird die Solarzelle kontaktiert und unter Änderung der angelegten Spannung (in dieser Arbeit im Bereich von $V = -0,5$ bis 1,2 eV) werden im Dunkeln und bei Beleuchtung die Stromdichten vermessen, d.h. die Ströme werden normiert auf die Zellfläche angegeben. In Abb. 1.5.a sind die typischen Stromdichte-Spannungs-Kennlinien einer ZnPc/C₆₀-Solarzelle im Dunkeln (gestrichelt) und bei Beleuchtung (durchgezogen) dargestellt.

²Den Raten entsprechen Effusionstemperaturen von ca. 390 °C für ZnPc, ca. 480 °C für C₆₀ und ca. 180 °C für Bathocuproin.

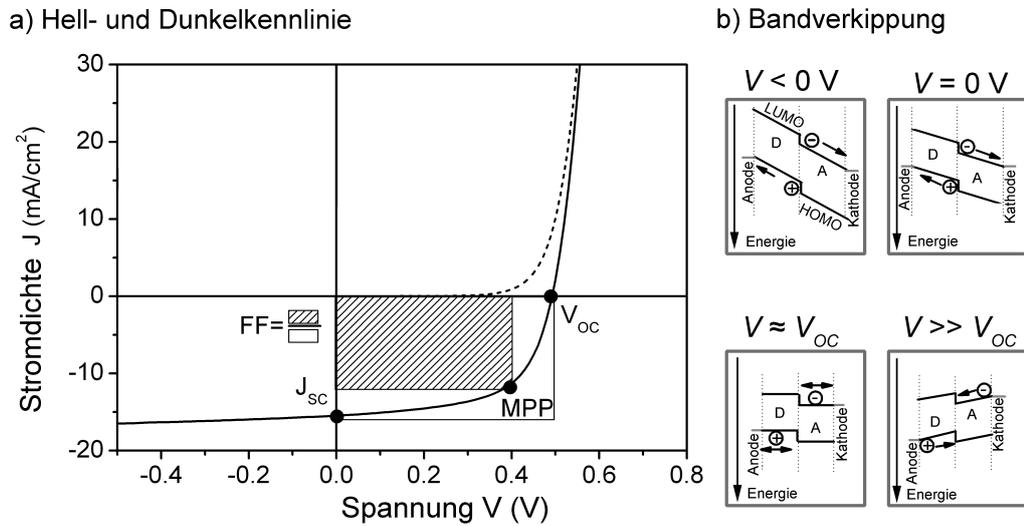


Abb. 1.5: a) Kennlinien einer Solarzelle im Dunkeln (gestrichelt) und unter Beleuchtung. Markiert sind die Kurzschlussstromdichte J_{SC} , die Leerlaufspannung V_{OC} , der Punkt maximaler Leistung MPP und der Füllfaktor FF als Flächenverhältnis des schraffierten zum ungeschraffierten Rechteck. b) Skizzen zur Verkipfung der HOMO- und LUMO-Niveaus (D = Donator, A = Akzeptor) für vier charakteristische Spannungsbereiche (siehe Text).

Aus den Kennlinien erhält man die photovoltaischen (PV) Parameter:

- die Leerlaufspannung V_{OC} (Stromdichte $J = 0 \text{ mA/cm}^2$)
- die Kurzschlussstromdichte J_{SC} (Spannung $V = 0 \text{ V}$)
- die maximal abgegebene elektrische Leistung P_{el}^{max} am *Maximum Power Point* (MPP). Hier ist das Produkt aus Spannung und Stromdichte maximal, was einer maximalen Fläche des zwischen Hellkennlinie und den Achsen einbeschriebenen Rechtecks entspricht.
- den Füllfaktor $FF = P_{el}^{max} / (V_{OC} \times J_{SC})$, der ein Maß dafür ist, wie nahe der Kurvenverlauf einem Rechteck kommt (idealerweise $FF = 1$)
- den Wirkungsgrad $\eta = P_{el}^{max} / P_{Licht}$, wobei P_{Licht} die eingestrahlte Lichtleistung und P_{el}^{max} die maximale elektrische Ausgangsleistung der Zelle ist.

In 1.5.b ist schematisch die Verkipfung der HOMO- und LUMO-Niveaus für vier charakteristische angelegte Spannungen dargestellt, um den Kennlinienverlauf nachzuvollziehen.

Bei negativer Spannung $V < 0$ V (Anode negativ gepolt, Kathode positiv) sind die Niveaus so verkippt, dass die bei Beleuchtung an der D/A-Grenzfläche generierte Elektronen zur Kathode driften und die Löcher zur Anode (“Photostrom”).

Auch ohne angelegte Spannung bei $V = 0$ V sind die Niveaus so verkippt, so dass ein Photostrom begünstigt wird. Dieser Umstand wird durch die innere Spannung (*built-in voltage*) der Solarzelle verursacht, die ihrerseits durch die Differenz der Austrittsarbeiten von Anode und Kathode entsteht.

Im Bereich der Leerlaufspannung $V \approx V_{OC}$ kompensiert die angelegte Spannung die innere Spannung (Flachbandfall). Eine Bewegung der generierten Ladungsträger weg von der D/A-Grenzfläche wird nicht mehr begünstigt, so dass dort die Rekombination zunimmt. Gleichzeitig werden an den Elektroden effektiv Ladungsträger injiziert (“Diodenstrom”), die dem Photostrom entgegenwirken.

Bei höheren Spannungen $V > V_{OC}$ werden injizierte Ladungsträger zur D/A-Grenzfläche getrieben, wo sie rekombinieren. Dort generierte Ladungsträger rekombinieren vor Ort.

Prinzipiell sind diese Parameter von der Intensität und vom Spektrum des eingestrahelten Lichts abhängig. Übliche Standardwerte zur Vermessung sind eine Lichtleistung von 100 mW cm^{-2} und das “AM (Air Mass) 1,5”-Spektrum, was dem Sonnenlichtspektrum nach Durchgang durch die Atmosphäre unter einem Winkel von $\arccos(1/1,5) \approx 48^\circ$ entspricht. Die in diesem Kapitel angegebenen Werte beziehen sich auf diese Standardbedingungen. Dagegen werden die in Kapitel 3 untersuchten Solarzellen unter Schutzatmosphäre in einer Handschuhbox vermessen, wo die Beleuchtung durch ein Quarzfenster mit einer Halogen (Ha)-Lampe erfolgt. Die Beleuchtung wurde mit einer Siliziumreferenzzelle auf eine Leistung von 100 mW cm^{-2} eingestellt, aber nicht auf das Standardspektrum kalibriert. Vergleichsmessungen (mit Verkapselung) unter dem kalibrierten Sonnensimulator zeigen Wirkungsgrade, die ca. 25% niedriger sind als die Messwerte mit der Halogenlampe in der Handschuhbox.

Die Parallelwiderstände $R_{P,dunkel}$ im Dunkeln und $R_{P,hell}$ unter Beleuchtung werden in dieser Arbeit als Kehrwert der Steigung um $V = 0$ V ermittelt (lineare Anpassung im Bereich $\pm 0,05$ V). Die Parallelwiderstände werden zum Beispiel durch Leckströme in kurzgeschlossenen Regionen hervorgerufen. Bei organischen Solarzellen ist $R_{P,hell}$ außerdem davon abhängig, wie gut die photogenerateden Ladungen aus der Zelle extrahiert werden können und somit nicht durch Rekombination verloren gehen [39] (je besser die Extraktion, desto weniger ist der Einfluss einer angelegten negativen Spannung und desto größer ist $R_{P,hell}$). In der Regel ist für die hier zu untersuchenden Solarzellen $R_{P,hell}$ um mindestens eine Größenordnung kleiner als $R_{P,dunkel}$.

Die Serienwiderstände $R_{S,dunkel}$ und $R_{S,hell}$ werden als Kehrwert der Steigung zwischen 1,1 und 1,2 V ermittelt, wo die Kennlinie ohmsches (lineares) Verhalten aufweist. Die Serienwiderstände berücksichtigen schlecht leitende Bereiche in der Schicht oder

Kontaktbarrieren. Unterschiede zwischen $R_{S,dunkel}$ und $R_{S,hell}$ lassen sich hier nicht feststellen.

1.5 Solarzellen mit ZnPc/C₆₀-Mischschichten

Dieser Abschnitt soll eine Einführung in Charakteristika von typischen ZnPc/C₆₀-Mischschicht solarzellen anhand von im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten geben.

Für organische Solarzellen, wie hier aus ZnPc (Donator D) und C₆₀ (Akzeptor A), ist die Exzitonendissoziation in freie Ladungsträger am D/A-Heterokontakt (*heterojunction*, *HJ*) essentiell. In einer effizienten ZnPc/C₆₀-Zweischichtarchitektur (*planar HJ*) sind deshalb die Einzelschichtdicken auf die Größenordnung der Exzitonendiffusionslängen von nur wenigen Nanometern beschränkt.

Eine bessere Ausbeute erreicht man mit einer Mischschicht (*Blend*), in der Exzitonen immer in der Nähe des im Volumen verteilten D/A-Heterokontakts (*Bulk hetero-junction*, *BHJ* oder *mixed HJ*) entstehen [40, 20]. Andererseits ist in Mischschichten der Ladungsträgertransport innerhalb der D- bzw. A-Phase zu den Elektroden erschwert. Hier sind Transportpfade länger, mehr verästelt und können eher Sackgassen bilden. Optimierte Absorberarchitekturen sind daher ein Kompromiss zwischen optimaler Umwandlung von Exzitonen in Ladungsträger (gleichmäßige Durchmischung) und optimalem Ladungstransport (kurze Transportwege).

Um gleichzeitig von der effizienteren Ladungsträgergeneration in der Mischschicht und den besseren Transporteigenschaften in reinen Schichten profitieren zu können, wird Xue et al. [41] folgend die D/A-Mischung zwischen eine D- und eine A-Schicht eingebettet, also ein “planar-gemischter” Heteroübergang geschaffen.³ Wie sich das elektrische Verhalten von ZnPc/C₆₀-Solarzellen für die planar-gemischte Architektur gegenüber der bloßen Mischschicht verbessert, wird im Folgenden anhand eigener Experimente erläutert.

³Für derart aufgebaute Absorber aus kleinen Molekülen werden in der Literatur mehrere Bezeichnungen synonym verwendet: *hybrid planar-mixed*[42], *planar-mixed* [41] oder auch *p-i-n* (p-dotiert, intrinsisch, n-dotiert) [24, 43].

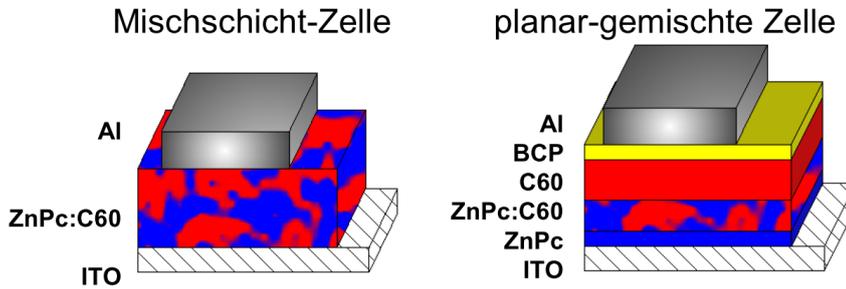


Abb. 1.6: Schematischer Schichtaufbau einer Mischschicht-Solarzelle (links) und einer planar-gemischten Solarzelle (rechts)

Eine Serie von **Mischschichtzellen** mit Dicken $d_{\text{ZnPc:C60}}$ von 60, 70, 80 und 90 nm zeigt einen maximalen Wirkungsgrad von 2,6% bei $d_{\text{ZnPc:C60}} = 80$ nm.

Als Leerlaufspannung der untersuchten Zellen wird $V_{OC} = 0,52 \pm 0,2$ V unabhängig von ihrer Dicke erreicht (Standardabweichung aus Ergebnissen vier gleichartiger Zellen).

Der Füllfaktor nimmt mit wachsender Schichtdicke tendenziell von $0,44 \pm 0,02$ auf $0,40 \pm 0,02$ ab und ist wie der abnehmende Hell-Parallelwiderstand $R_{P,hell}$ von $200 \pm 40 \Omega \text{ cm}^2$ auf $130 \pm 10 \Omega \text{ cm}^2$ ein Indiz für eine erschwerte Extraktion der erzeugten Ladungsträger und damit einer zunehmenden Rekombination [39, 44]. *Paarweise (geminat) Rekombinationsverluste* werden mit wachsender Schichtdicke d begünstigt, da das zur Trennung der CT-Exzitonen nötige Feld $F = V/d$ mit der Dicke abnimmt. *Bimolekulare Rekombinationsverluste* werden ebenfalls mit der Schichtdicke zunehmen, da sich in der D/A-Mischung die Wahrscheinlichkeit für unterbrochene Ladungsträgerpfade zu den Elektroden erhöht, so dass Ladungsträger festgesetzt werden und als Rekombinationszentrum wirken können.

Bemerkenswert ist, dass mit solchen Schichtdicken aus ko-deponiertem, durchmischtem Phthalocyanin und C₆₀, übereinstimmend mit der Literatur [25, 45, 46, 12], effiziente Solarzellen mit signifikantem Ladungstransport realisiert werden können. Bis zu Dicken von 80 nm steigt der Strom von 8,8 auf $11,6 \pm 0,4$ mA/cm² an (höhere Absorption in dickeren Schichten) und geht erst dann zurück. Der Ladungstransport über solche Schichtdicken deutet darauf hin, dass bei Ko-Deposition von ZnPc und C₆₀ bereits bei Raumtemperatur die Moleküle nicht als völlig durchmischte Schicht auf dem Substrat aufwachsen, sondern dass sich durch Agglomeration vorteilhaftere Transportpfade ausbilden (siehe z.B. Ref. [41]). Die Existenz von Phthalocyanin-Agglomeraten in der Mischung ist durch optische Absorptionsmessungen bestätigt [47].

Mit **planar-gemischten Zellen** aus 10 nm ZnPc, 35 nm C₆₀ und variierten Mischschichtdicken $d_{\text{ZnPc:C60}}$ zwischen 15 und 25 nm werden Wirkungsgrade von $\eta = 2,9\%$ bis 3,0 % erreicht (Abb. 1.7).

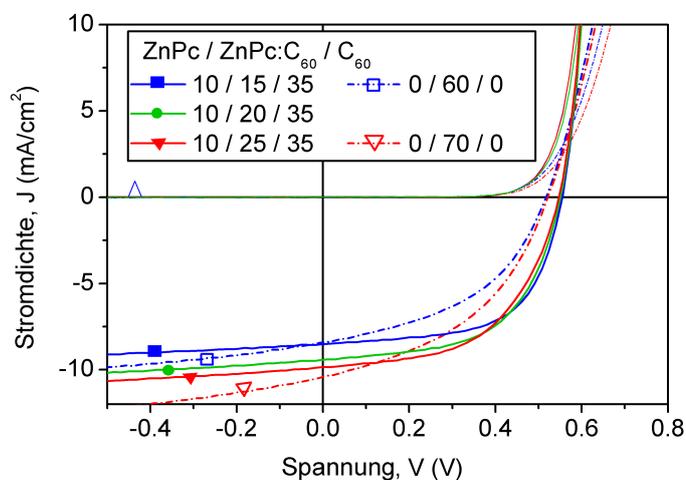


Abb. 1.7: J-V-Kennlinien von Solarzellen mit planar-gemischtem Heterokontakt ZnPc/ZnPc:C₆₀/C₆₀ (durchgezogene Linien mit gefüllten Symbolen). Bei gleichen Dicken der reinen Schichten wurde die Dicke der ZnPc:C₆₀-Mischschicht variiert mit 15 nm (Quadrat), 20 nm (Kreis), 25 nm (Dreieck). Zum Vergleich sind die Kennlinien von Solarzellen dargestellt, die nur aus einer 60 nm bzw. 70 nm dicken Mischschicht bestehen (gestrichelt, offene Symbole). Zellen mit identischer Gesamtdicke sind mit gleichen Farben dargestellt. Die Dunkel-Kennlinien sind mit kleiner Strichstärke eingezeichnet.

Den ähnlichen Wirkungsgraden der drei Architekturen liegen neben den ähnlichen Leerlaufspannungen von $V_{OC} = 0,55$ bis $0,56$ eV zwei sich kompensierende Effekte zu Grunde. Die Stromdichte nimmt von $J_{SC} = 8,5$ auf $9,8$ mA/cm² mit der zunehmenden Menge von ZnPc und damit einer höheren Absorption zu. Der Füllfaktor nimmt mit zunehmendem $d_{ZnPc:C60}$ von $FF = 0,61$ auf $0,54$ ab, was ebenfalls den gleichen Trend wie in den Mischschichtzellen widerspiegelt. Die hier gemessenen Werte für FF und V_{OC} bestätigen die Ergebnisse von Xue et al. [41] für die dort effizienteste Architektur aus 10 nm CuPc/15 nm CuPc:C₆₀/35 nm C₆₀ (die hier gemessenen Stromdichten von ca. 9 mA cm⁻² sind jedoch geringer als dort $12,9$ mA cm⁻²).

Im Vergleich zu gleich dicken Mischschichtzellen (60 nm und 70 nm) wird der Wirkungsgrad in planar-gemischten Zellen maßgeblich durch den gesteigerten Füllfaktor verbessert. Beispielsweise führt für die Zellen mit einem 60 nm dickem Absorber eine Steigerung des FF von $0,44$ (Mischschicht) auf $0,61$ (planar-gemischt) zu einer Steigerung des Wirkungsgrads von 2% auf $2,9\%$.

1.6 Dynamische Monte-Carlo-Simulation

Um den Einfluss unterschiedlicher Morphologien des Donator (D)/Akzeptor (A)-Heterokontakts auf die Exzitonen- und Ladungsträgerdynamik untersuchen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Monte-Carlo Simulation entwickelt⁴, die insbesondere auf die Arbeiten von Watkins et al. [48] und Yang et al. [49] zurückgeht und ähnlich in Refs. [50, 51, 52, 53] behandelt wird.

Mit einem Monte-Carlo Ansatz, also auf Grundlage von sehr vielen Zufallsexperimenten, werden zunächst D/A-Morphologien mit wachsendem Grad an Phasentrennung (Agglomeration) generiert. Auf den modellierten Morphologien werden dann Ereignisse für Exzitonen und Ladungsträger ebenfalls “zufällig”, aber unter Anwendung von definierten Auftretsraten und weiteren Regeln, simuliert. Hauptsächlich soll mit der Simulation die *interne Quantenausbeute*, also das Verhältnis von an den Elektroden gesammelten Ladungsträgern zu den erzeugten Exzitonen, in Abhängigkeit von der Morphologie des D/A-Heterokontakts bestimmt werden (ohne angelegte äußere Spannung).

1.6.1 Modellierung phasenseparierter binärer Mischungen

Für die Simulationen wird ein kartesisches Gitter verwendet und die Größe eines Gitterplatzes wird mit 1 nm gleichgesetzt [49]. Dies entspricht der Größenordnung der zu simulierenden ZnPc(D)- und C₆₀(A)-Moleküle entspricht, bzw. kleiner Aggregate wie sie bereits in Mischungen vorliegen, die bei Raumtemperatur abgeschieden werden [47]. Senkrecht zur Substratoberfläche (z-Richtung) ist das Gitter durch die Dicke der zu modellierenden Schicht begrenzt (hier 50 nm). Lateral (in x- und y-Richtung) wird das Gitter für eine Ausdehnung von 80 nm × 80 nm und mit periodischer Fortsetzung modelliert. Jeder Gitterplatz wird mit einer der beiden Molekülsorten besetzt, d.h. das Gitter enthält keine unbesetzten Plätze.

Idealisierte Morphologien mit schachbrettartig angeordneten Donator- und Akzeptorsäulen werden explizit definiert (Abbildungen der Morphologien in Abschnitt 3.1, Abb. 3.1).

Phasenseparierte D/A-Mischungen werden durch Besetzen des Gitters mit zufällig gewählter Molekülsorte in einem 1:1 Mischungsverhältnis und anschließendem Entmischen realisiert. Hierbei wird angestrebt, realistische phasenseparierte Morphologien auf möglichst einfache Weise zu generieren. Das Entmischungsmodell, wie auch in Ref. [48, 49] benutzt, erhebt aber keinen Anspruch, die experimentelle Präparation (hier Gasphasenabscheidung) nachzubilden.

Das zufällig besetzte Gitter wird durch die Wiederholung folgender Prozedur in einen geordneteren Zustand relaxiert: Ein Paar benachbarter Gitterplätze i und j wird zufällig ausgewählt. Für den Gitterplatz i (und entsprechend für j) wird die Anzahl gleichartig

⁴Die isotrope Phasentmischung, die Verwaltung der Ereignisschlange sowie die Exzitonendiffusion wurden in C++ von E.L. Fricke während des HZB Sommerstudentenprogramms 2009 programmiert.

besetzter Gitterplätze in seiner Nachbarschaft bestimmt und als “Energie” ausgedrückt (in Anlehnung an Spin-Austauschdynamik):

$$\epsilon_i = -\frac{1}{2} \sum_k (\delta_{s_i, s_k} - 1) \quad (1.1)$$

Die Besetzung (mit D oder A) des Gitterplatzes i wird dabei mit s_i bezeichnet. Die Summe entspricht den k nächsten und zweitnächsten Nachbarn jeweils mit der Besetzung s_k . Gilt $s_i = s_k$, ist das Kronecker-Delta $\delta_{s_i, s_k} = 1$, andernfalls 0. Der Beitrag der zweitnächsten Nachbarn wird mit $1/\sqrt{2}$ gewichtet. Für den Fall vertauschter Besetzungen der beiden Gitterplätze i und j werden ebenfalls die Energien ϵ'_i und ϵ'_j berechnet. Mit der durch diesen hypothetischen Platzwechsel verbundenen Energieänderung von $\Delta\epsilon = (\epsilon'_i - \epsilon_i) + (\epsilon'_j - \epsilon_j)$ wird der Platzwechsel mit der Wahrscheinlichkeit

$$P(\Delta\epsilon) = \frac{\exp(-\Delta\epsilon/(k_B T))}{1 + \exp(-\Delta\epsilon/(k_B T))} \quad (1.2)$$

ausgeführt, wobei als Simulationsparameter eine Temperatur T enthalten ist (deren Wert jedoch nicht etwa einer experimentellen Substrattemperatur entspricht).

Mit jeder Ausführung dieser Prozedur werden benachbarte Plätze bevorzugt gleichartig besetzt, so dass das System entmischt. Ein *Monte-Carlo (MC) Schritt* umfasst eine durchschnittlich einmalige Ausführung der Prozedur für alle Gitterplätze, d.h. einem *MC-Schritt* entsprechen hier $80 \times 80 \times 50 = 320000$ Ausführungen.

Eine hohe Temperatur T macht die Platzwechselforgänge wahrscheinlicher, d.h. die Entmischung schneller. Bei hohem T erhöht sich aber auch die Wahrscheinlichkeit, dass sich durch den Platzwechsel ungleiche benachbarte Besetzungen ergeben (d.h. “unreinere” Phasen). Für gut entmischte Morphologien wird daher die Entmischung mit geringer Temperatur simuliert ($T = 1$ K).

Der Entmischungsgrad eines Gitters wird durch seine interne Phasengrenzfläche A_{int} quantifiziert, also durch die Summe der Stirnflächen benachbarter Gitterplätze mit unterschiedlicher Besetzung.

Eine energetische Unordnung von HOMO und LUMO in den Materialien wird berücksichtigt, indem den Gitterplätzen eine zufällige, gaußverteilte Energieverteilung mit einer Halbwertsbreite von $\sigma_E = 0,03$ eV zugewiesen wird [49].

Abgewandelte Methode für “Multischichten”

Als Alternative zu den eben vorgestellten Mischungen, die experimentellen Schichten durch gleichzeitiges Aufdampfen von ZnPc und C₆₀ entsprechen, werden auch “Multischichten” modelliert, denen experimentell ein mehrlagiges, abwechselndes Aufdampfen von nominell sehr dünnen, nicht geschlossenen Schichten entspricht [11, 27]. In Ref. [49] wurde das Modell der dort experimentell mittels Trägergas (*OPVD*) abgeschiedenen Multischicht mit einer Simulation der Moleküldynamik generiert.

Für die Modellierung in der vorliegenden Arbeit, wo experimentell die Deposition im Vakuum (d.h. ohne Trägergas) erfolgen wird, wird ein einfacherer Ansatz gewählt. Das Modellgitter wird mit 3 nm dicken Schichten aus “ZnPc” und “C₆₀” aufgefüllt. Um zu berücksichtigen, dass im Experiment keine geschlossenen, ebenen Schichten vorliegen, werden bei der Modellierung jedoch anders als bei der experimentellen Präparation keine reinen Schichten benutzt, sondern abwechselnd ein D/A-Mischungsverhältnis von 1:3 und 3:1. Die Entmischung erfolgt über einen ähnlichen Monte-Carlo Ansatz wie für die gleichmäßig entmischten Mischschichten. Für die Multischichten wird jedoch die Entmischung aufeinanderfolgend für jede einzelne x-y-Ebene getrennt ausgeführt, wobei in Gleichung 1.1 weiterhin die jeweils darunter liegende, vorher entmischte, Ebene berücksichtigt wird. Die Vernetzung der Multischichten kann ebenfalls durch die Anzahl der *MC-Schritte* verstärkt werden.

1.6.2 Simulation der Exziton- und Ladungsträgerereignisse

Der Monte-Carlo Simulation der Exziton- und Ladungsträgerdynamik liegt die *first reaction method (FRM)* zu Grunde. Die Simulation gliedert sich in verschiedene *Ereignisse* (wie z.B. Exzitonendiffusion) mit jeweils einer Initialisierungs- und einer Ausführungsprozedur.

Bei der Initialisierung wird dem Ereignis eine *Auftrittszeit* τ zugewiesen und festgelegt, wie die Ausführung dann stattfinden soll (z.B. auf welchen Platz das Teilchen versetzt werden soll). Alle während der Simulation initialisierten Ereignisse werden in der *Ereignisschlange* nach τ sortiert gespeichert.

Ein Simulationschritt besteht in der die Abarbeitung des frühesten Ereignisses S_0 in der Schlange ($\tau_0 < \tau_{1\dots n}$), d.h. die Ausführungsprozedur von E_0 wird aufgerufen. Zunächst wird geprüft, ob das Ereignis S_0 noch wie initialisiert stattfinden kann (z.B. darf für die Bewegung eines Teilchens der Platz inzwischen nicht anderweitig besetzt oder das Teilchen zerfallen sein). Dies ist nötig, da bei der *FRM* nach einer Ereignisausführung die Auftrittszeiten der in der Schlange folgenden Ereignisse $S_{1\dots n}$ für den geänderten Systemzustand nicht neu berechnet werden. Nach Möglichkeit wird dann das Ereignis S_0 ausgeführt (bei Bewegung wird z.B. das Teilchen versetzt, wie bei der Initialisierung geplant).

Anschließend löst das ausgeführte Ereignis neue Ereignisse aus (z.B. eine weitere Bewegung oder einen Zerfall). Von den neu initialisierten Ereignissen wird nur dasjenige mit dem kleinsten τ in die Schlange eingereiht (“first reaction”).

Damit ist die Ausführungsprozedur des Ereignisses S_0 beendet. Unabhängig vom Erfolg der Ausführung wird die *Systemzeit* auf die Zeit τ_0 gesetzt (zeitlicher Fortschritt) und das abgearbeitete Ereignis S_0 aus der Schlange entfernt (dabei erniedrigt sich auch der Index um 1). Dann wird das zeitlich nächste Ereignis abgearbeitet, bis die Schlange leer ist oder eine festgelegte Laufzeit erreicht wird.

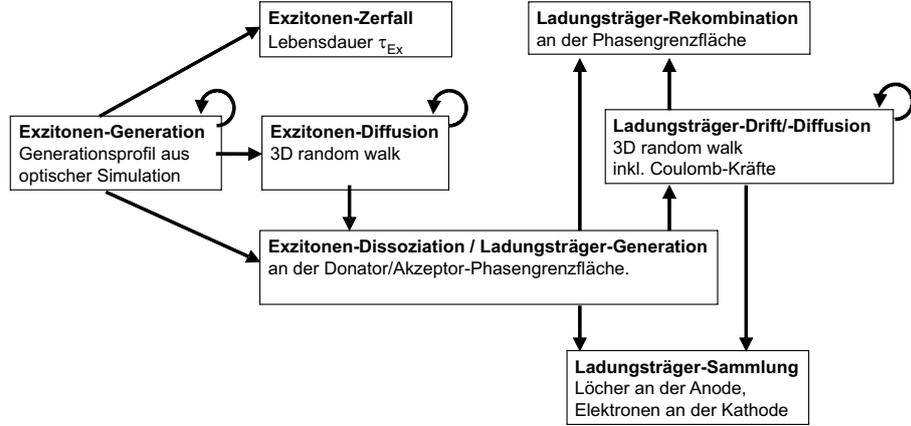


Abb. 1.8: Verkettung der Ereignisse zur Monte-Carlo-Simulation der Exzitonen- und Ladungsträgerdynamik.

Im Folgenden werden die hier verwendeten Ereignisse für Exzitonen und Ladungsträger detailliert beschrieben. Wie die Ereignisse miteinander verkettet sind, ist in Abb. 1.8 skizziert. Alle hier benutzten Auftrittsraten werden am Ende dieses Abschnitts in Tabelle 1.1 zusammengefasst.

Allgemein wird die Auftrittszeit τ aus einer zeitlichen Rate w bestimmt:

$$\tau = -\frac{1}{w} \ln(X)$$

wobei X eine gleichverteilte Zufallszahl zwischen 0 und 1 ist. Damit folgt τ einer Exponentialverteilung mit dem Erwartungswert $1/w$. Zu bedenken ist, dass es sich hier um *Auftrittszeiten* bzw. -raten handelt. Da Ereignisse beim Auftrittszeitpunkt eventuell nicht mehr ausführbar sind (wenn vorher ein konkurrierendes Ereignis eintritt), sind die tatsächlichen *aufgeführten* Raten, wie sie in einem realen Experiment beobachtet werden würden, kleiner.

Generell kann ein Gitterplatz nur ein Teilchen aufnehmen, weshalb vor jeder Besetzung überprüft wird, ob der Platz (immer noch) leer ist.

Exzitonengeneration

Das erste initialisierte Ereignis der Simulation ist die Generation eines Exzitons auf einem zufälligen Gitterplatz mit einer (durchschnittlichen) Rate w_{ExcGen} der Größenordnung $100 \text{ s}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ (bezogen auf die x-y-Ebene), was der Größenordnung bei Bestrahlung mit 100 mW cm^{-2} und dem AM1,5 Standardspektrum entspricht. Die Rate wird entlang der z-Richtung mit einem Generationsprofil gewichtet, das die optische Feldverteilung berücksichtigt, welche in Abschnitt 3.1 mit Abb. 3.2 ausführlicher diskutiert wird.

Exzitonendiffusion

Die Diffusionsbewegung der elektrisch neutralen Exzitonen entspricht einem *random walk* eines zerfallenden Partikels. Die wesentliche Größe, die mit der Simulation reproduziert werden soll, ist die -für reine Schichten- experimentell bekannte Exzitonendiffusionslänge L_D . Diese gibt an, welchen (mittleren) Abstand zu seinem Erzeugungsort das Exziton innerhalb seiner (mittleren) Lebensdauer τ_{Exc} zurücklegt.

In ähnlichen Simulationsstudien, wie z.B. Ref. [48] und [49], wurde der Hüpfprozess mit der Rate $w_{ExcDiff}$ als Förster Energie-Transfer angenähert. Dabei hängt $w_{ExcDiff}$ neben den genannten Größen zudem von der Energiedifferenz des Start- und Ziel-Gitterplatzes ab.

In der MC-Simulation der vorliegenden Arbeit wird die Diffusion mit einem dreidimensionalen "idealen" *random walk* realisiert (keine Einschränkungen der Bewegung durch andere Partikel, Gittergrenzen oder andere Randbedingungen). Dabei gilt $L_D = \sqrt{r^2 \cdot w_{ExcDiff} \cdot \tau_{Exc}}$, wobei r die (mittlere) Schrittweite ist, d.h. hier der Abstand zum Nachbarplatz, und $w_{ExcDiff}$ die Sprungrate. Aus dieser Beziehung und den experimentellen Größen $L_D = 15$ nm für ZnPc und $L_D = 40$ nm für C₆₀ [49] wird $w_{excDiff}$ für die vorliegende Simulation abgeleitet.

Exzitonrekombination

Das Rekombinations- oder Zerfallsereignis eines Exzitons wird einmalig nach Ausführung des Generationsereignisses initialisiert mit $w_{ExcDec} = 1/\tau_{Exc}$. Das Ereignis kann bis zur Ausführung durch eine zuvor auftretende Dissoziation in Ladungsträger ungültig werden. Die Elektroden werden als ideal betrachtet, so dass dort keine Rekombination von Exzitonen stattfindet.

Exzitonendissoziation

Das Dissoziationsereignis eines Exzitons wird initialisiert, wenn sich das Exziton an der ZnPc/C₆₀-Phasengrenzfläche befindet. Dieser Prozess findet quasi instantan statt ($w_{ExcDiss} = 1 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$). Bei Ereignisausführung wird das Exziton vernichtet und eine positive Ladung im ZnPc sowie eine negative Ladung im C₆₀ platziert. Dabei wird entsprechend Ref. [44] berücksichtigt, dass die bei der Dissoziation an der Pc/C₆₀-Grenzfläche frei werdende Überschussenergie den getrennten Ladungen als kinetische Energie zur Verfügung steht und zu einer initialen Entfernung der beiden Ladungsträger voneinander führt. Die erzeugten Ladungen werden also nicht direkt an der Grenzfläche platziert, sondern wenn möglich in einem Abstand von 2 nm.

Ladungsträgerdrift/-diffusion

Die Bewegung der Löcher und Elektronen wird mit einem ähnlichen Hüpfmechanismus wie für die Exzitonen realisiert. Dabei sind die Sprünge der Löcher nur innerhalb der ZnPc-Phase und die der Elektronen in der C₆₀-Phase möglich. Der wesentliche Unterschied zur

Bewegung der neutralen Exzitonen ist die Coulombwechselwirkung zwischen mehreren Ladungsträgern.

Für die Hüpfrate gilt

$$w_{CcDiff} = w_{CcDiff,0} \cdot f(\Delta E_{ij})$$

wobei der Vorfaktor w_0 die Mobilitäten skaliert und die Funktion f der Energieänderung $\Delta E_{ij} = E_j - E_i$ beim Sprung vom ursprünglichen Platz i zum Zielplatz j Rechnung trägt. In ΔE_{ij} sind Änderungen in den Energiezuständen der Gitterplätze, im eingebauten Potential der Solarzelle und in der Coulomb-Wechselwirkung mit benachbarten Ladungen enthalten. Das eingebaute Potential ist eine lineare Funktion in z -Richtung und ergibt sich aus dem Feld F , das von den Austrittsarbeiten W_A der Elektroden und der Schichtdicke d bestimmt wird (typischerweise $F = 6 \times 10^4 \text{ V cm}^{-1}$ bei $\Delta W_A = 0,5 \text{ eV}$ und $d = 85 \text{ nm}$). Die auf einen Ladungsträger wirkenden Coulombkräfte werden innerhalb einer Umgebung von 9 nm^3 ausgewertet [49], d.h. ungefähr innerhalb der zweifachen Debyelänge (typischerweise einfach ca. 4 nm für organische Materialien).⁵ Insgesamt wird die Energieänderung wie in Ref. [48] nach dem Miller-Abraham Ansatz

$$f(\Delta E) = \begin{cases} \exp(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}) & \text{falls } \Delta E_{ij} > 0 \\ 1 & \text{falls } \Delta E_{ij} \leq 0 \end{cases}$$

berücksichtigt, wobei k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur ist (hier $T = 298 \text{ K}$ und somit $k_B T \approx 0,0257 \text{ eV}$). Für die Simulation ist maßgeblich, dass die simulierten Mobilitäten μ für reine Schichten ungefähr die experimentellen Ergebnisse wiedergeben ($\mu_h = 7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Löcher in reinem ZnPc und $\mu_e = 5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Elektronen in reinem C₆₀, siehe Ref. [49] und Referenzen darin). Die Mobilitäten werden nach $\mu = z/Ft$ berechnet, wobei z die zurückgelegte Strecke in Richtung des Feldes F während der Zeit t ist. Dafür wird der Vorfaktor $w_{CcDiff,0}$ ohne weitere Parametrisierung entsprechend eingestellt [50, 51, 52].

Nach der Ausführung des Ereignisses wird für den betroffenen Ladungsträger ein weiteres Hüpfereignis, ein Rekombinationsereignis und ein Sammelereignis initialisiert.

Ladungsträgerrekombination

Zwei ungleiche Ladungsträger auf benachbarten Plätzen können miteinander rekombinieren. Bei Ausführung des Rekombinationsereignisses werden beide Ladungsträger vom Gitter entfernt und tragen dann nicht mehr zu den Elektrodenströmen bei. Das Ereignis wird mit einer (Auftritts-)Rate $w_{Rec} = 1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ initialisiert, die letztendlich zu realistischen internen Quanteneffizienz führen soll. Die Rate selbst ist in dieser und ähnlichen Arbeiten aber als "etwas willkürlich" zu verstehen, wie auch in Ref. [52] angemerkt wurde.

⁵Zur schnelleren Berechnung der Coulombkräfte werden Referenzen auf die (wenigen) auf dem Gitter vorhandenen Ladungen nicht nur über die (vielen) Gitterplätze verwaltet sondern zusätzlich von einer separaten Liste.

Die tatsächliche Ausführungsrate der Rekombination ist insbesondere stark davon abhängig, wie dieses Ereignis im Simulationsablauf mit den anderen Ereignissen der beiden beteiligten Teilchen verknüpft ist und ob für beide Partner ein eigenes Ereignis ausgelöst wird.

Im hier verwendeten Algorithmus wird nach der Ladungsträgerbewegung nicht nur das Folgeereignis mit dem frühesten τ sondern stets ein Rekombinations- und ein weiteres Bewegungsereignis eingereicht. Zum Ausführzeitpunkt wird das Rekombinationsereignis als gültig betrachtet, wenn das beteiligte Elektron und Loch immer noch vorhanden und Nachbarn sind. Die Positionen müssen jedoch nicht dieselben sein wie bei der Initialisierung.

Damit werden folgende Fälle verhindert. Wenn beispielsweise bei der Initialisierung für beide Teilchen bereits Ereignisse in der Ereignisschlange existieren, dann könnte die Rekombination zum Ausführungszeitpunkt gänzlich unmöglich werden. Denkbar wäre, dass einer oder beide Ladungsträger vorher mit einem anderen Partner rekombinieren oder an der Elektrode gesammelt würden. Genauso könnte auch die Bedingung der Nachbarschaft nicht mehr zutreffen, wenn sich die Ladungsträger voneinander entfernen.

Problematisch wäre, wenn, gemäß dem *first reaction* Prinzip, als einziges Folgeereignis nach einer Bewegung eine Rekombination eingereicht würde und zum Ausführzeitpunkt ungültig sein sollte. Dann verbliebe der nicht rekombinierte Ladungsträger unbeweglich an seinem Platz und würde über Coulombwechselwirkung andere Ladungsträger beeinflussen.

Ladungsträgersammlung

Die Sammlung der Ladungsträger an den Elektroden wird als ideal betrachtet. An der Anode werden nur Löcher, an der Kathode nur Elektronen gesammelt. Wenn sich ein Ladungsträger neben der richtigen Elektrode befindet, wird das Ereignis initialisiert und unmittelbar ausgeführt, so dass dem Ereignis eine schnellere Rate als allen anderen Ereignissen zugewiesen wird ($w_{CCol} = 1 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$). Bei der Ausführung des Ereignisses wird der Ladungsträger vom Gitter entfernt und gezählt. Das Verhältnis aus den gesammelten Ladungsträgern zu den generierten Exzitonen ergibt schließlich die *interne Quanteneffizienz* (IQE).

Tab. 1.1: Parameter für die Monte-Carlo Simulation der Exziton- und Ladungsträgerdynamik

Auftrittsraten [s^{-1}]	ZnPc	C ₆₀
Exzitonengeneration	optisch simuliertes z-Profil	
Exzitonrekombination w_{ExcDec}	1×10^8	1×10^6
Exzitonendiffusion $w_{ExcDiff}$	3×10^{10}	$1,8 \times 10^9$
Exzitonendissoziation $w_{ExcDiss}$	1×10^{15}	1×10^{15}
Ladungsträgerdiffusion $w_{CcDiff,0}$ (bei gleichen Energien von Start- und Zielplatz)	$1,4 \times 10^8$	1×10^{10}
Ladungsträgerrekombination w_{CcRec}	1×10^7	1×10^7
Ladungsträgersammlung w_{CcCol}	1×10^{19} (Löcher)	1×10^{19} (Elektronen)
weitere Parameter		
Initialer Abstand eines bei Exzitonendissoziation erzeugten Ladungsträgers von der Grenzfläche		2 nm
Austrittsarbeit der Anode (ITO terminiert mit Phosphorsäure)		4,8 eV
Austrittsarbeit der Kathode (Aluminium)		4,3 eV
Verteilung der Gitterplatzenergien σ_E		0,03 eV
Simulierte Dauer		0,1 s

2 Grundlagen und Methodik der TEM-Plasmonenkartierung

Zentrales Thema dieses Kapitels ist die Kartierung der Plasmonenenergie mittels energiegefilterter Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [54]. Damit werden materialspezifische Energieverluste des Elektronenstrahls durch Anregung von Plasmonen, d.h. von kollektiven Elektronenschwingungen in der Probe, orts aufgelöst erfasst.

Die plasmonischen und weitere potentiell für die Materialidentifikation nutzbare Energieverluste inelastisch gestreuter Elektronen werden in Abschnitt 2.1 diskutiert. Anschließend wird die Präparation der zu untersuchenden Aufsicht- und Querschnittproben beschrieben. In Abschnitt 2.3 wird zunächst das Funktionsprinzip des Transmissionselektronenmikroskops vorgestellt.¹ Dann erfolgt in den Abschnitten 2.4 und 2.5 eine Beschreibung, wie in einem mit Energiefilter ausgestatteten Mikroskop die inelastisch gestreuten Elektronen mittels *Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS)* analysiert und mittels *energiegefilterter TEM (EFTEM)* für Abbildungen genutzt werden können. Die Kartierung der lokalen Plasmonenenergie aus einer Energieserie von EFTEM-Bildern wird in Abschnitt 2.5.1 behandelt, wo die zum Teil eigens entwickelten Aufnahme- und Auswerterroutinen näher beschrieben werden. Schließlich folgt ein Abschnitt zur Bildanalyse der beobachteten Morphologien.

2.1 Materialspezifische Merkmale im Elektronen-Energie-Verlust-Spektrum

Elektronen können beim Durchstrahlen einer Probe mit den Atomelektronen wechselwirken und Energie verlieren (inelastische Streuung). Das Elektronen-Energie-Verlust-Spektrum, das die Energieverteilung der Elektronen nach dem Probendurchgang wiedergibt, enthält dementsprechend Informationen über den elektronischen Aufbau der Probe. Der Bereich bis zu einem Energieverlust $E_{V_{\text{verlust}}} \approx 50 \text{ eV}$ (*“low-loss region”*) ist von Anregungen der Leitungselektronen oder schwach gebundener Valenzelektronen geprägt, während der Bereich höherer Energieverluste (*“core-loss region”*) von Anregungen der stärker gebundenen Rumpfelektronen dominiert ist (typischerweise mehrere 100 eV) [55].

¹Eine umfangreiche Abhandlung über die moderne TEM findet sich z.B. in dem Buch “Transmission Electron Microscopy” von D.B. Williams und C.B. Carter [55]. Speziell das Thema Elektronenverlustspektroskopie wird z.B. von Egerton in Ref. [56] ausführlich behandelt.

Beide Bereiche können materialspezifische Merkmale aufweisen, die sich für Proben mit unbekannter Zusammensetzung als Fingerabdruck zur Identifizierung der Bestandteile eignen [55].

Ein für diese Arbeit typisches Spektrum ist in Abb. 2.1 exemplarisch für eine 40 nm dicke Schicht aus Zink-Phthalocyanin (ZnPc) dargestellt, die mit einer Elektronenenergie von 200 keV angeregt wurde. Die meisten Elektronen (hier ca. 90%) passieren die Probe ohne Energieverlust und erscheinen im Spektrum als *zero-loss peak (ZLP)* bei $E_{V_{verlust}} = 0$ eV.

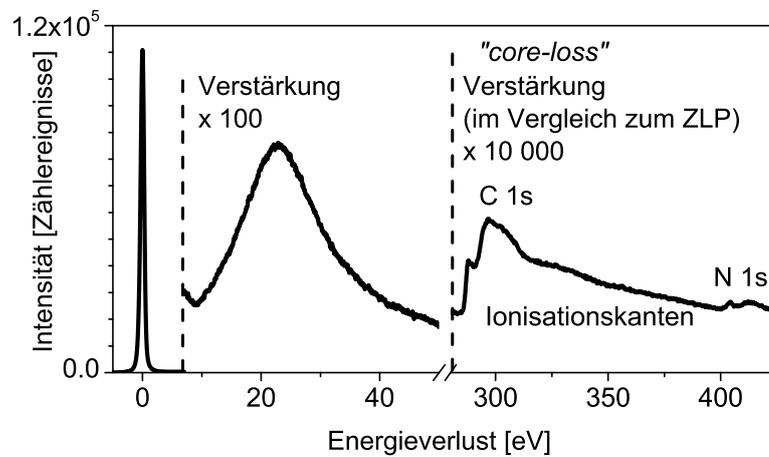


Abb. 2.1: Elektronen-Energieverlust-Spektrum (EELS) einer 40 nm dicken Zink-Phthalocyaninschicht mit dem *zero-loss peak ZLP*, dem $(\pi + \sigma)$ Plasmonenpeak und den Ionisationskanten von Kohlenstoff (C 1s) und Stickstoff (N 1s).

Die *core-loss region* enthält **Ionisationskanten** anhand derer sich insbesondere Elemente mit kleineren Ordnungszahlen nachweisen lassen (der Streuquerschnitt nimmt mit steigender $E_{V_{verlust}}$ ab). Verschiebungen und Feinstrukturen erlauben gegebenenfalls weitere Rückschlüsse auf die chemische Bindung.

Einige der in dieser Arbeit zu untersuchenden Materialien könnten über charakteristische Elemente identifiziert werden. Beispielsweise enthalten Phthalocyanine pro Molekül acht Stickstoffatome (siehe Abschnitt 1.1.1, Abb. 1.2) und zeigen daher eine N 1s Kante bei ca. 400 eV. Das in Abschnitt 5.1 zu untersuchende Polymer P3HT enthält Schwefelatome und könnte dementsprechend an einer S 2p Kante bei ca. 170 eV identifiziert werden (Energiewert aus [57]).

Allerdings sieht man in Abb. 2.1 exemplarisch für die 40 nm dicke ZnPc Probe, dass das Signal am Maximum des Plasmons rund zwei Größenordnungen höher ist als im

Bereich der C 1s Kante. Das Signal in der *core-loss region* wurde gegenüber dem Plasmon mit einer $100\times$ vergrößerten Empfindlichkeit aufgenommen.

Um beim Abbilden von Kohlenstoffverbindungen die Aufnahmezeiten und damit Strahlenschäden zu minimieren, ist prinzipiell die *low-loss region* mit ihren größeren Streuquerschnitten vorteilhaft gegenüber der *core-loss region* [58].

Ein frühes Beispiel für die Abbildung der Phasen in einer Mischung aus zwei Kohlenstoffverbindungen anhand charakteristischer Energieverlust-Spektren ist die Arbeit von Hunt et al. [59]. Dort gelang die Unterscheidung der Polymere Polystyrol, das Benzolringe mit π -Elektronen (siehe Kapitel 1.1) enthält, und Polyethylen, dessen C-Bindungen vollständig gesättigt sind. Charakteristisch für Polystyren war ein für π -Elektronensysteme typischer Peak bei 6 bis 7 eV, der $\pi \rightarrow \pi^*$ **Übergängen** zwischen bandartigen Zuständen zugeschrieben wird [60, 56].

Ein vielversprechendes Merkmal zur Unterscheidung von Materialien ist der Peak des $(\pi + \sigma)$ **Plasmons**, dessen Maximum auch für chemisch zueinander sehr ähnliche Kohlenstoffverbindungen variieren kann, nämlich von ungefähr 23 eV (“typisch für organische Verbindungen”) bis 33 eV (Diamant) [56]. Neben dem ZLP dominiert das $(\pi + \sigma)$ Plasmon das Spektrum (siehe Abb. 2.1).

Das $(\pi + \sigma)$ Plasmon wurde von Gass et al. [8] bereits erfolgreich für die spektrale elektronentomographische Abbildung eines in Nylon eingebetteten Kohlenstoffnanoröhrchens angewandt und ebenso für die Visualisierung von C_{60} in menschlichen Körperzellen [58]. Zeitgleich mit der vorliegenden Arbeit wurde demonstriert, dass in der Zweiphasenmischung aus dem Polymer P3HT und dem C_{60} -Derivat PC₆₀BM die Phasen anhand des $(\pi + \sigma)$ Plasmons identifiziert werden können [61, 62].

Plasmonen sind kollektive Schwingungen von Elektronen gegenüber den Atomkernen und auf ca. 2 nm delokalisiert [56]. Plasmonen basieren in Metallen auf den Leitungselektronen und in Halbleitern oder Isolatoren auf den Valenzelektronen, die alle nur schwach an die Atome aber untereinander elektrostatisch gekoppelt sind [56]. Schwingungen der Elektronendichte in einem Raumvolumen werden als **Volumenplasmon**, meist aber einfach nur als Plasmon bezeichnet.

Das $(\pi + \sigma)$ Plasmon, das durch Anregung der Valenzelektronen (4 pro C-Atom) entsteht, ist für alle Kohlenstoffverbindungen beobachtbar. Der oben angesprochene Peak bei 6 bis 7 nm wird statt mit $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen manchmal als π -Plasmon interpretiert, also als Anregung nur der schwächer gebundenen π -Elektronen, oder als Überlagerung beider Effekte (vgl. z.B. [56, 60]). Im folgenden Text wird mit “Plasmon” immer das $(\pi + \sigma)$ Plasmon bezeichnet.

Mit der einfachsten Näherung eines idealen freien Elektronengases der Dichte n_e beträgt

die Energie des Plasmons

$$E_P = \frac{h}{2\pi} \cdot \omega_P = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{n_e e^2}{m \varepsilon_0}} \quad (2.1)$$

mit h : Plancksches Wirkungsquantum, ω_P : Plasmonenfrequenz, e : Elementarladung, m : Elektronenmasse, ε_0 : Permittivität des Vakuums.

Tatsächlich stimmt die mit Gleichung 2.1 berechnete Plasmonenenergie für einige Materialien recht gut mit experimentellen Werten überein. Beispielsweise beträgt für Aluminium $E_{P,experimentell} = 15,0 \text{ eV}$ und $E_{P,gerechnet} = 15,8 \text{ eV}$, für Silizium erhält man entsprechend $16,7 \text{ eV}$ und $16,5 \text{ eV}$ (alle Werte aus [56]).

Für Kohlenstoff und organische Verbindungen kann E_P mit Gleichung 2.1 nur grob abgeschätzt werden. Zum Beispiel erhält man mit der Näherung Gleichung 2.1 für Graphit einen Wert von 22 eV , während der Messwert 27 eV beträgt [56]. Zu der Abweichung in Kohlenstoffverbindungen können Kopplungen mit den angeregten π -Elektronen (bei 6 bis 7 eV) und mit Bandübergängen im Energiebereich des Plasmons beitragen [63, 56]. Die Dämpfung über Anregung der Bandübergänge verursacht außerdem die breite Form des Plasmonenpeaks (volle Breite bei halber Höhe (FWHM) ca. 10 eV gegenüber $0,5 \text{ eV}$ in Aluminium oder $4,8 \text{ eV}$ in Silizium [56]).

Die Anregungswahrscheinlichkeit P_k von k plasmonischen Verlustereignissen in einer Probe der Dicke d ist durch die Poisson-Statistik gegeben [56]:

$$P_k = (1/k!)(d/L_{MF})^k \exp(-d/L_{MF}) \quad (2.2)$$

wobei die mittlere freie Elektronenweglänge L_{MF} der durchschnittliche Abstand zwischen zwei (plasmonischen) Streuereignissen ist. Bei Schichtdicken um $d = 50 \text{ nm}$, wie sie in dieser Arbeit typisch sind, sind Mehrfachstreuungen ($k > 1$) und entsprechende Plasmonenpeaks bei Vielfachen von E_P nicht von Bedeutung.

An einer Oberfläche propagierende Schwingungen der Elektronendichte werden als **Oberflächenplasmon** bezeichnet und können bereits vor dem Eintritt eines Strahlelektrons in die Probe durch Polarisation der Probenoberfläche angeregt werden. Die Frequenz ω_S des Oberflächenplasmons ist kleiner als ω_P und im einfachsten Fall freier Elektronen an einer ebenen Grenzfläche von Metall zum Vakuum gilt die Beziehung $\omega_S = \omega_P/\sqrt{2}$ [64, 56]. Die Anregungswahrscheinlichkeit für das Oberflächenplasmon liegt in der Größenordnung von 1% [56], während für in dieser Arbeit typische Schichtdicken um 50 nm die Anregungswahrscheinlichkeit für das Volumenplasmon nach Gleichung 2.2 ungefähr $P_1 = 30\%$ beträgt. Ist die Probenoberfläche jedoch um θ_i gegenüber dem senkrechten Einfall des Elektronenstrahls gekippt, nimmt die Intensität des Oberflächenplasmons um einem Faktor $\approx 1/\cos\theta_i$ zu [56].

2.2 Probenpräparation für die TEM-Messungen

Für die TEM-Untersuchungen muss die Probe eine ausreichende Durchstrahlbarkeit gewährleisten (“Elektronentransparenz”). Zudem sollten für die spektroskopischen Untersuchungen Mehrfachanregungen (Überlagerung von Mehrfachpeaks) minimiert werden, so dass insbesondere Proben mit Dicken von weniger als 100 nm vorteilhaft sind. Da die typischen Absorberschichtdicken in organischen Solarzellen in der gleichen Größenordnung liegen [23], können für Aufsichtsmessungen die organischen Schichten analog zur Herstellung der Solarzellen präpariert werden (vgl. Abschnitt 1.3). Aufwändige Techniken zum Ausdünnen (Dünnschliffe, Ionenmühle usw.) sind hierfür nicht nötig.

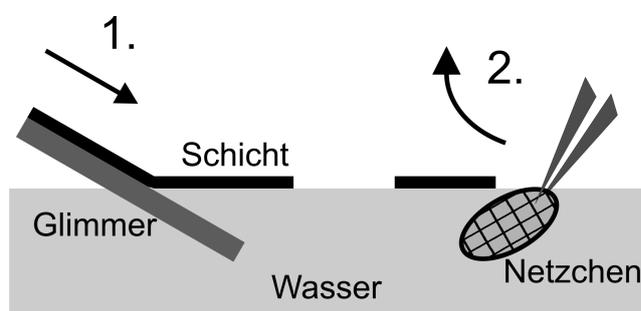


Abb. 2.2: Transfer einer Schicht auf das TEM-Netzchen. Die Schicht wird vom Substrat in Wasser abflotiert und mit dem Netzchen aufgenommen.

Bei der **Schichtpräparation aus kleinen Molekülen für Aufsichtsmessungen** macht man sich dieselbe Technik zu Nutze, mit der üblicherweise Trägerfilme aus amorphem Kohlenstoff hergestellt werden [55]. Die zu untersuchenden Schichten werden zunächst auf frisch gespaltene Glimmerplättchen aufgedampft. Abb. 2.2 zeigt schematisch den Transfer einer Schicht vom Glimmerplättchen auf ein übliches TEM-Netzchen (Kupfer, Durchmesser 3,05 mm, 400 Maschen/Zoll). Die Schichten lassen sich beim Eintauchen in Wasser einfach vom Glimmersubstrat ablösen. Mit dem Netzchen wird dann ein Fragment von der auf der Wasseroberfläche schwimmenden Schicht abgehoben und an Luft getrocknet.

Alternativ könnte der Film auf einen wasserlöslichen Salzkristall aufgedampft werden, was insbesondere dann interessant ist, wenn Substrate aus verschiedenen Salzen zu Änderungen im Schichtwachstum führen [65]. Allerdings hat sich in eigenen Versuchen gezeigt, dass die Schichten beim Ablösen von Salz viel stärker fragmentieren als beim Ablösen von Glimmer.

Anders als z.B. in der TEM-Untersuchung von ZnPc und C₆₀ in Ref. [9] wurde bewusst darauf verzichtet, die Schichten auf einen Trägerfilm aus Kohlenstoff aufzudampfen. Freitragende Proben müssen zwar in Wasser abgelöst werden, gewährleisten aber, dass die

spektroskopischen Untersuchungen nicht durch das Plasmon des Trägerfilms verfälscht werden.

Die in dieser Arbeit zu untersuchenden **Polymerschichten** wurden von der AG Neher (Universität Potsdam) hergestellt und dann ebenfalls, wie in Abb. 2.2 skizziert, auf TEM-Netzchen transferiert. Zur Herstellung der Polymerschichten wurden Glassubstrate verwendet, auf die zuvor eine dünne Schicht aus PEDOT:PSS² aufgeschleudert worden ist. Diese Schicht ist auch bei der Präparation von Solarzellen als Pufferschicht üblich [66, 23]. Für die Präparation der TEM-Proben wird die Wasserlöslichkeit von PEDOT:PSS ausgenutzt, um die Polymerschicht leicht vom Substrat ablösen zu können. Wie von Andersson et al. [67] hingewiesen, können Rückstände von PEDOT:PSS auf der zu untersuchenden Schicht aber nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Zur Untersuchung von **Schichtquerschnitten** (*cross sections*) werden Proben nach Ref. [68] mittels Ultramikrotomie *ohne* Einbettung präpariert.³ Zunächst wird mit einer Hartmetall-Nadel ein Splitter aus einer Kante des beschichteten Glassubstrats herausgebrochen. Der Splitter (“Muschelbruch”) wird auf einen Halter geklebt, ohne dass die organische Schicht mit dem Klebstoff oder anderen möglicherweise reagierenden Substanzen in Berührung kommt. Mit dem Diamantmesser des Ultramikrotoms werden von dem Splitter feine Streifen von der Probe abgehobelt und im Trog des Mikrotoms aufgefangen, der mit destilliertem Wasser befüllt ist. Die an der Wasseroberfläche schwimmenden Schnittbänder sind kleiner als die Maschenweite des Netzchens und werden deshalb mit einem Netzchen abgehoben, das mit einem Kohlefilm versehen ist.

2.3 Das Transmissionselektronenmikroskop

Mit einem heutigen Transmissionselektronenmikroskop können Objekte mit Auflösungen $< 0,1$ nm abgebildet werden [55]. Die üblicherweise 1 bis 100 nm dicken Proben werden im Vakuum (an der Probe ca. 10^{-6} mbar) von hochenergetischen Elektronen durchstrahlt. Bei einer typischen Beschleunigungsspannung von $U_a = 200$ keV, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wird, bewegen sich die Elektronen mit 70% der Lichtgeschwindigkeit. Die Materiewellenlänge des Elektrons beträgt nach *de Broglie* und unter Berücksichtigung der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung (zweiter Faktor) [55]

$$\lambda(U_a) = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU_a}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eU_a}{2m_0v_L^2}}} \quad (2.3)$$

(h : Plancksches Wirkungsquantum, p : Impuls, m_0 : Ruhemasse des Elektrons, e : Elementarladung, v_L : Lichtgeschwindigkeit.)

²Poly(3,4-Ethylendioxythiophen (PEDOT) gemischt mit mit Polystyrolsulfonat (PSS)

³Präparation der Querschnitte am HZB von P. Schubert-Bischoff und U. Bloeck

Die Wellenlänge der Elektronen $\lambda(200 \text{ keV}) = 0,0025 \text{ nm}$ ist um vier Größenordnungen kleiner als die des sichtbaren Lichts, was das enorm gesteigerte Auflösungsvermögen der Elektronenmikroskopie gegenüber der Lichtmikroskopie begründet.

Die Elektronenoptik wird mit Magnetfeldern stromdurchflossener Spulen realisiert. Die magnetischen Linsen weisen jedoch im Vergleich zu Glaslinsen relativ schlechte optische Eigenschaften auf, so dass die realisierbare Auflösung zwar nicht an die Skala der Elektronenwellenlänge heranreicht aber dennoch im Sub-Nanometerbereich liegt. Das hier verwendete Elektronenmikroskop *Zeiss LIBRA 200FE* hat eine Punktauflösung von 0,24 nm (ohne Korrektur der sphärischen Aberration) [69].

In Abb. 2.3 ist der Strahlengang für den TEM-Abbildungsmodus schematisch dargestellt. Als Elektronenquelle dient eine Feldemissionskanone, deren *cross-over*, wo die emittierten Elektronen gebündelt werden, den Anfang des skizzierten Strahlverlaufs bildet. Das dreilinsige Köhler-Kondensorsystem erlaubt eine parallele und homogene Beleuchtung des Objekts mit einer separat einstellbaren Beleuchtungsintensität. Eine Kondensorblende begrenzt den ausgeleuchteten Bereich (hier auf einen Durchmesser von 3 μm).

Beim Durchstrahlen der Probe können die Elektronen gestreut werden. Der maximal erfassbare Streuhalbwinkel ist der (*halbe*) *Kollektionswinkel* β , der mit Größe der Objektivblende gezielt limitiert werden kann (der Verlauf der Elektronen, die in der Probenmitte um β gestreut wurden, ist ohne Farbrunterlegung skizziert).

Bild (Realraum) und Beugungsbild (reziproker Raum) der Probe werden in unterschiedlichen Ebenen gleichzeitig erzeugt. Im skizzierten Abbildungsmodus wird mit dem ersten Projektivsystem das 1. (reale) Zwischenbild für die Projektion auf den Leuchtschirm ausgewählt und gleichzeitig die Vergrößerung festgelegt.

Die Ausstattung mit einem Energiefilter ist eine Besonderheit gegenüber konventionellen Transmissionselektronenmikroskopen. Im verwendeten Mikroskop wird der Filter immer durchlaufen, wobei das Abbilden ohne Verwendung der Energie-Spaltblende (und ohne Eingangsblende) dem Abbilden in einem konventionellen Gerät entspricht. Die Funktion des Filters wird in den folgenden Abschnitten 2.4 und 2.5 näher beschrieben.

Für Aufnahmen mit der 2048×2048 Pixel großen CCD-Kamera wird der Leuchtschirm aufgeklappt. Das Kamerasystem enthält einen eigenen Szintillator, der durch die energiereichen Elektronen zur Emission von Fluoreszenzlicht angeregt wird. Das Licht wird über ein Glasfaserbündel auf den Kamerasensor gelenkt, um diesen vor zu vielen Röntgenphotonen zu schützen.

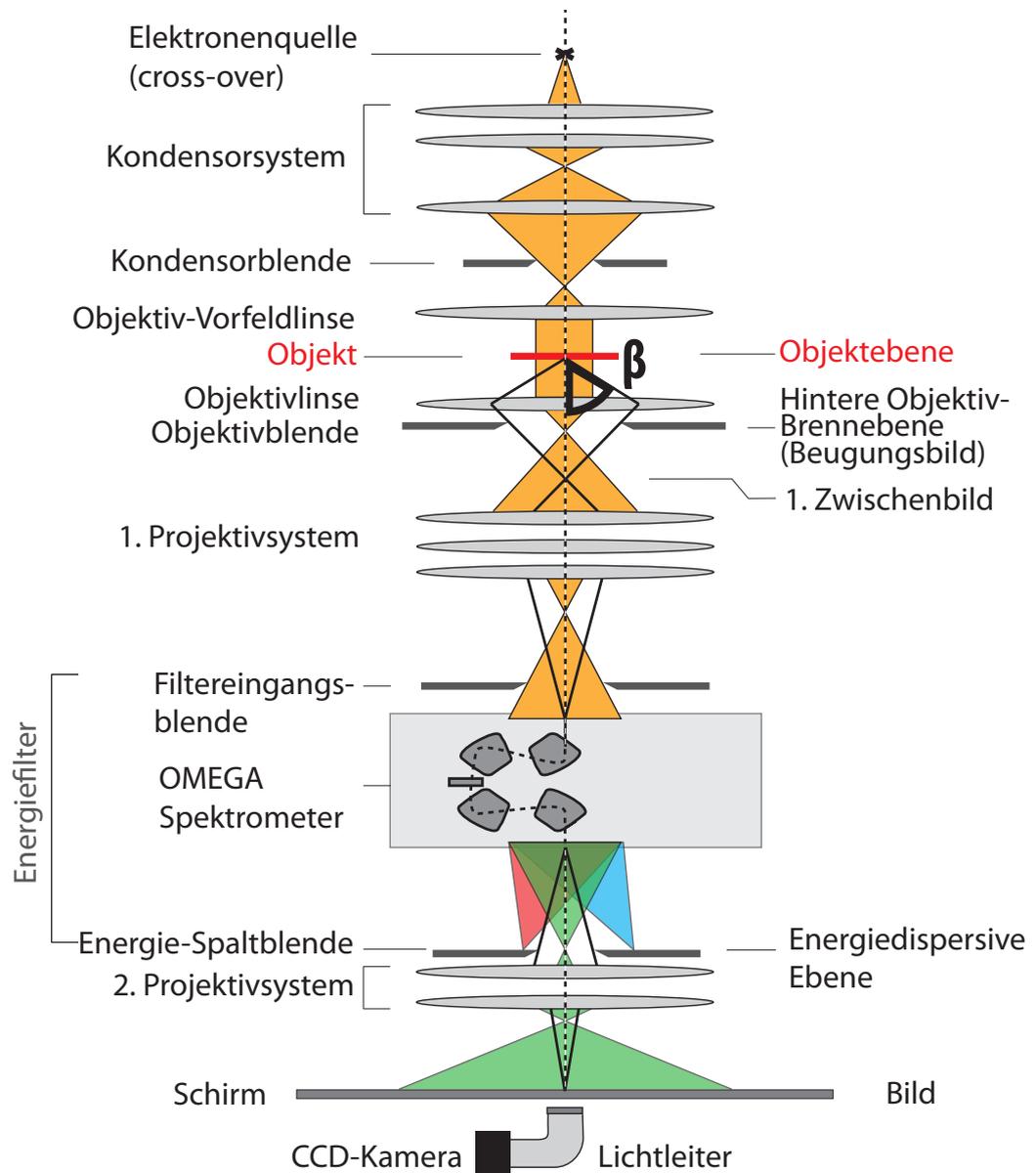


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des Transmissionselektronenmikroskops *Zeiss LIBRA 200FE* das mit einem in die Säule integrierten Energiefilter ausgestattet ist. Dargestellt ist der Strahlengang zur Abbildung des Realbildes (im TEM-Modus). Der Verlauf der in der Probenmitte um den (halben) Kollektionswinkel β gestreuten Elektronen ist ohne Farbrunterlegung skizziert. Schema nach Carl Zeiss SMT [70].

2.4 Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS)

Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (*EELS*) erfasst die Energieverteilung von Elektronen nach ihrem Wechselwirken mit der Probe (siehe Abschnitt 2.1). Die Kombination des Spektrometers mit dem Elektronenmikroskop ermöglicht die Analyse des Energieverlusts mit einer typischen Energieauflösung von 1 eV bei einer Anregungsenergie von 200 keV mit gleichzeitig sehr hoher örtlicher Auflösung bis in den Sub-Nanometerbereich (bei Beleuchtung mit fokussiertem Strahl) [55]. Obwohl die Signalintensität mit steigender Verlustenergie um mehrere Größenordnungen abnimmt, kann das Spektrum bis ca. 2 keV durch entsprechende Kombination von Beleuchtungsstärke, Belichtungszeit, Vergrößerung, Spektrumsvergrößerung und Pixelzusammenfassung (*binning*) genutzt werden. Für ein gutes Signal-zu-Rauschverhältnis ist jedoch stets die Analyse von niedrigen Energieverlusten ideal (siehe Abb. 2.1), wie sie vor allem durch plasmonische Anregungen entstehen oder durch Ionisation von .⁴

Die EELS-Messungen in dieser Arbeit erfolgen ausschließlich durch Anregung mit dem breiten Strahlenbündel im TEM-Modus (siehe Abb. 2.3). Die resultierenden EELS-Spektren sind daher eine Mittelung über ein Messgebiet, das hier typischerweise einen Durchmesser von 300 nm hat (begrenzt durch die Filtereintragsblende). Typische Belichtungszeiten eines Plasmonenspektrums liegen im Bereich von 1 s.

Mit der Objektivblende können die Elektronen nach ihrem Streuwinkel selektiert werden. Der durch die Blendengröße vorgegebene (halbe) Kollektionswinkel β ist vor allem zur Winkelselektion elastisch gestreuter Elektronen von Bedeutung (Selektion von Beugungsreflexen). In geringerem Ausmaß ist aber auch inelastische, plasmonische Streuung mit einer Impulsänderung verbunden [55]. Somit wirken sich vor allem kleine Kollektionswinkel auf Plasmonenspektren aus. Beispielsweise wurde von Daniels et al. [60] berichtet, dass die Plasmonenenergie von Graphit von 26 eV für $\beta = 8$ mrad auf 27 eV für $\beta \geq 8$ mrad zunimmt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird mit der größten zur Verfügung stehenden Objektivblende oder ohne Blende gearbeitet ($\beta \geq 26$ mrad), so dass die gesamte plasmonische Streuung erfasst wird.⁵

Zur Energiedispersion verfügt das verwendete Mikroskop über ein in die Säule integriertes Spektrometer, nach der Anordnung der Magnete auch "in-column Omega Spektrometer" genannt. Die Dispersion beruht darauf, dass im Magnetfeld Elektronen mit höherer Energie stärker abgelenkt werden als Elektronen mit niedriger Energie. Um statt dem Realbild die energiedispersive Ebene mit dem Spektrum auf den Schirm bzw.

⁴Die bei der Ionisation emittierte Röntgenstrahlung kann mit energiedispersiven Röntgenmessungen (energy dispersive x-ray, EDX) erfasst werden, wobei hier die Empfindlichkeit mit der Energie bzw. der Ordnungszahl steigt. Daher können EELS und EDX oft komplementär eingesetzt werden.

⁵Impulsübertrag bei 26 mrad: $q = 255 \text{ \AA}^{-1}$. Berechnet nach [56] mit $q^2 = k_0^2(\theta^2 + \theta_E^2)$, $k_0 = 2505 \text{ nm}^{-1}$, $\theta_E = 0,07 \text{ mrad}$ bei 200 keV

auf die CCD-Kamera abzubilden, wird lediglich das 2. Projektivsystem umgeschaltet. Je nach eingestellter Spektrumsvergrößerung kann der gleichzeitig detektierte Energiebereich einige 10 eV bis zu mehreren 100 eV umfassen. Senkrecht zu seiner Energierichtung wird das Spektrum aufintegriert. Die in dieser Arbeit meist genutzte 163-fache Spektrumsvergrößerung und der 2048×2048 Pixel große CCD-Sensor stellen eine pixelgenau kalibrierte Dispersion von 0,04 eV/Pixel zur Verfügung.

Der limitierende Faktor der Energieauflösung des Mikroskops ist jedoch nicht das Spektrometer sondern die thermische Energieverteilung der Elektronenquelle [56]. Die Energieauflösung wird aus dem Spektrum ohne Probe im Strahl bestimmt, das nur aus dem *zero-loss peak (ZLP)* bei 0 eV besteht. Die Halbwertsbreite des ZLP beträgt $< 0,7$ eV unter den hier verwendeten Bedingungen (Kathodentemperatur = 1700 K, Extraktionsspannung = 4300 V).⁶

Das EELS-Spektrum kann zur **Abschätzung der Probendicke** genutzt werden [56]. Diese Möglichkeit lässt sich aus der Poisson-Statistik der plasmonischen Verlustereignisse ableiten (Gleichung 2.2), die das Spektrum dominieren. Aus der integrierten Intensität des Spektrums I_{ges} und der Intensität I_{ZLP} des ZLP ergibt sich für die Probendicke d relativ zur mittleren freien Weglänge L_{MF} (zwischen zwei plasmonischen Verlustereignissen):

$$d/L_{MF} = \ln(I_{ges}/I_{ZLP}) \quad (2.4)$$

Zur Bestimmung von I_{ges} wird der gemessene Bereich des Spektrums (hier ca. -5 bis 65 eV) zu höheren Energien hin extrapoliert. Zur Bestimmung von I_{ZLP} wird für den ZLP das “reflected tail”-Modell angewandt, d.h. die rechte Seite des Peaks (Energieverlust > 0 eV) wird durch das Spiegelbild der linken Seite angenähert.⁷

Unter Voraussetzung von homogenem d und L_{MF} innerhalb des Messflecks hat Gleichung 2.4 eine Genauigkeit von ca. 20% [56] und liefert bei bekanntem L_{MF} (z.B. in Polystyrol 112 nm [71]) die absolute Probendicke d .

2.5 Energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM)

Mittels Energiefilter kann eine TEM-Abbildung gezielt mit Elektronen eines definierten Energieverlusts $E_{Verlust}$ erzeugt werden, die einen Spalt mit einstellbarer Energiebreite ΔE_{Spalt} passieren (*energy filtered TEM*, kurz *EFTEM*) [55]. Damit können einerseits nur die elastisch gestreuten Elektronen mit $E_{Verlust} \approx 0$ eV (auch bezeichnet als “elastisch

⁶Noch bessere Auflösungen können prinzipiell bei niedrigeren Betriebstemperaturen der Feldemissionskathode oder niedrigeren Spannungen erreicht werden, was allerdings mit kleinerem Emissionsstrom einhergehen würde. Mit einem Monochromator können Energieauflösungen von $< 0,1$ eV erreicht werden [55].

⁷Diese Schritte sind Bestandteil der Funktion “Dickenmessung” des Programms Digital Micrograph, wie sie hier verwendet wird.

gefiltert“) ausgewählt werden, was gegenüber ungefilterten Aufnahmen (“global images”) chromatische Abbildungsfehler reduziert und damit Bildkontrast und -auflösung erhöht. Andererseits kann ein EFTEM-Bild gezielt Probenbereiche hervorheben, wo Elektronen mit spezifischem $E_{V_{verlust}}$ inelastisch streuen. In einem *einzelnen* EFTEM-Bild ist dieser spektrale Kontrast aber prinzipiell von anderen Kontrasten überlagert, zum Beispiel verursacht von stärkerer Streuung in dickeren Bereichen. Durch Verhältnisbildung aus zwei (oder mehreren) EFTEM-Bildern bei unterschiedlichen Energien (*ratio map*) lässt sich die Dickeninformation eliminieren.

Mittels EFTEM kann außerdem die **Kartierung der lokalen relativen Probendicke** $d_{xy}/L_{MF,xy}$ nach Gleichung 2.4 erfolgen. Statt der über den Messfleck gemittelten Intensitäten aus dem EELS Spektrum I_{ges} und I_{ZLP} werden lateral aufgelöste Intensitäten eingesetzt. Ein ungefiltertes Bild liefert für jede Koordinate eine Intensität $I_{ges,xy}$, die das gesamte Spektrum umfasst. Ein gefiltertes Bild im Bereich von -5 bis + 5 eV deckt den ZLP annähernd ab und liefert die Intensitäten $I_{ZLP,xy}$.

Die Aufnahme eines energiegefilterten Bildes mit dem hier verwendeten Mikroskop unterscheidet sich von einer ungefilterten Aufnahme lediglich durch Eindrehen einer Spaltblende in die energiedispersive Ebene (siehe Abb. 2.3). Bei allen Messungen, ob gefiltert oder nicht, verläuft der Strahlengang durch den Filter. Im Spektrometer werden die Elektronen nach ihrer Energie $E = E_0 - E_{V_{verlust}}$ dispergiert, wobei E_0 die Anregungsenergie vor Wechselwirkung mit der Probe bezeichnet (hier $E_0 = 200$ keV). Im TEM-Abbildungsmodus kombiniert das zweite Projektivsystem alle nicht ausgeblendeten Elektronen wieder zu einem Gesamtbild auf dem Schirm. Ohne Spaltblende entspricht das Ergebnis dem eines konventionellen Mikroskops ohne Filter.

Für EFTEM-Aufnahmen wird die Spaltblende normalerweise zunächst auf $E_{V_{verlust}} = 0$ eV zentriert (entweder im EELS-Modus auf den ZLP oder im Abbildungsmodus ungefähr auf die Mitte des CCD-Sensors). Für EFTEM-Aufnahmen bei $E_{V_{verlust}} > 0$ eV wird die Anregungsenergie E_0 um $E_{V_{verlust}}$ erhöht während Spaltposition und Spektrometereinstellungen fixiert bleiben. Die Fixierung ist vorteilhaft für die Stabilität und Genauigkeit des Filters. Da E_0 nur erhöht aber nicht erniedrigt werden kann, wird für Aufnahmen bei $E_{V_{verlust}} < 0$ eV zunächst E_0 um den Betrag von $E_{V_{verlust}}$ erhöht, die Spaltblende auf $E_{V_{verlust}}$ zentriert und E_0 zurückgesetzt.

2.5.1 Spektrales Abbilden mit EFTEM-SI

Um auf Basis von EFTEM-Bildern örtlich aufgelöst möglichst viel spektrale Information zu rekonstruieren,⁸ ist die Aufnahme einer Serie aus EFTEM Bildern bei aufeinander-

⁸Alternativ könnte mit einem fokussierten Strahl die Probe örtlich abgerastert werden und an jeder Stelle ein EELS Spektrum aufgenommen werden (*STEM-EELS*) wie z.B. in Ref. [72]. Damit entfielen die Limitierungen der Energieauflösung durch die Energie-Spaltblende, aber die Akquisitionszeiten wären

folgenden Energieverlustwerten $E_{Verlust}$ mit einer ausreichend kleinen Spaltbreite und Schrittweite nötig [73]. Diese als *EFTEM spectrum imaging (EFTEM-SI)* bezeichnete Methode soll in Anlehnung an Sigle et al. [54] und Schaffer et al. [73] für die Kartierung der Plasmonenenergie verwendet werden (*plasmon mapping*).

Der **Zusammenhang zwischen EFTEM-SI, EFTEM und EELS** ist in Abb. 2.4 schematisch dargestellt. Jedes Kästchen symbolisiert ein “Volumenpixel” mit den Ortskoordinaten x und y und mit einem Energieverlust $E_{Verlust}$. Die örtliche Ausdehnung eines Kästchen entspricht (maximal) einem Pixel auf dem CCD-Sensor und die energetische Ausdehnung entspricht der Spaltbreite ΔE_{Spalt} . Jede X-Y-Ebene entspricht einer (idealen) EFTEM-Aufnahme bei einem bestimmten $E_{Verlust}$. Die Serie aus aufeinanderfolgenden EFTEM-Aufnahmen bildet den “EFTEM-SI Datenwürfel”, der durch Störungen bei der Akquisition deformiert sein kann. Angedeutet sind Verzerrungen durch räumliche Drift auf Grund von mechanischer Instabilität des Probenhalters und Verzerrungen durch energetische Drift auf Grund von Instabilitäten des Spektrometers. Außerdem sind die Ebenen konstanter Energie (Isochromasie) nicht parallel zur Bildebene sondern sind leicht gekrümmt (*non-isochromaticity*), was durch Aberrationen der Spektrometerlinsen verursacht wird.

Jede “Pixelspalte” entlang der Energieachse enthält ein EELS-Spektrum. Die Energieauflösung ist, limitiert durch ΔE_{Spalt} , im Allgemeinen niedriger als für ein im EELS-Modus aufgenommenes Spektrum (schwarze Linie).

2.6 Datenakquisition, -korrektur und -analyse für die Plasmonenkartierung

Dieser Abschnitt erklärt detailliert, wie die Methode der Plasmonenkartierung in dieser Arbeit ausgeführt wird. Zunächst wird vorgestellt, wie der EFTEM-SI Datenwürfel und die Daten zu dessen Entzerrung akquiriert werden. Dazu wird ein eigenes Skript für die Kamerasoftware *DigitalMicrograph (DM) 1.8.3* von *Gatan* benutzt. Danach werden die Datenkorrektur und die Bestimmung der Plasmonenenergie besprochen, was zum Teil ebenfalls mit Hilfe eigener Skripte für das Bildverarbeitungsprogramm *ImageJ 1.4* bewerkstelligt wird.⁹ Zur Verdeutlichung der folgenden Beschreibungen wird des Öfteren auf Abbildung 2.5 verwiesen, die exemplarisch die (bereits korrigierten) Ergebnisse aus der Untersuchung einer Mischschicht aus fluoriertem PCPDTBT und PC₇₀BM zeigt (Probe “P-F 3%” in Abschnitt 5.2).

länger als bei *EFTEM spectrum imaging* (vgl. [73]).

⁹Das Programm ImageJ wird von Wayne Rasband, National Institutes of Health, USA, entwickelt und steht unter <http://rsb.info.nih.gov/ij/> gemeinfrei zur Verfügung.

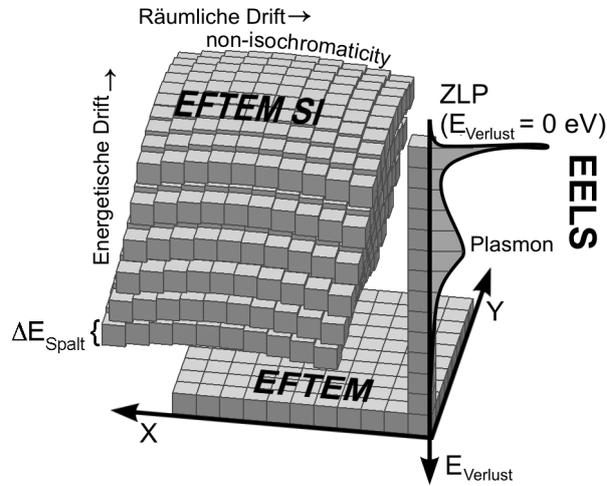


Abb. 2.4: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen EFTEM, EELS und dem EFTEM-SI Datenwürfel nach Ref. [54, 73]. Die Kästchen repräsentieren “Volumen”-Pixel (*Voxel*), deren Höhe der Energie-Spaltbreite ΔE_{Spalt} entspricht. Jede x-y-Datenebene repräsentiert ein EFTEM-Bild. Jede Pixelspalte parallel zur Energieachse entspricht einem EELS-Spektrum. Für den EFTEM-SI Datenwürfel sind Störungen durch örtliche Drift, energetische Drift sowie Krümmung der Isochromasie-Ebene angedeutet.

Zur örtlich aufgelösten **Akquisition** des Plasmonenspektrums, dessen Maximum für die hier untersuchten Materialien im Bereich von ca. 22 eV – 26 eV liegt, wird eine EFTEM-Bilderserie von 15 bis 35 eV aufgenommen (EFTEM-SI im Energiebereich des Plasmons). Die Breite der Energie-Spaltblende beträgt 1,7 eV und als Schrittweite wurde 0,8 eV verwendet (entspricht ca. 2-facher Überabtastung und ergibt 26 Aufnahmen). In Abb. 2.5 sind die entsprechenden Intensitäten $I_{P,1}$ bis $I_{P,26}$ für einen Bildpunkt (hier 1,7 nm² groß) als Balken dargestellt. Im Vergleich dazu ist als schwarze Linie das (herunterskalierte) Spektrum dargestellt, das im EELS-Modus über einen großen Messfleck (hier $\varnothing \approx 300$ nm) und ohne Beschränkung der Energieauflösung aufgenommen wurde.

Alle TEM-Bilder in dieser Arbeit (auch die ungefilterten) werden mit einem Beleuchtungsindex zwischen 11 und 13 aufgenommen, wobei die Elektronendosis ca. 5200 Elektronen pro Sekunde und Quadratnanometer Probenfläche entspricht. Die üblichen Belichtungszeiten pro EFTEM-Bild im Plasmonenbereich betragen wenige Sekunden (hier 12 s). Die Belichtungszeit wird auf mehrere entsprechend kürzer belichtete Unterbilder aufgeteilt (hier 3×4 s), die getrennt gespeichert werden. Bevor die Unterbilder zusammengefasst werden, können gegebenenfalls (örtliche) Drifts mit den weiter unten

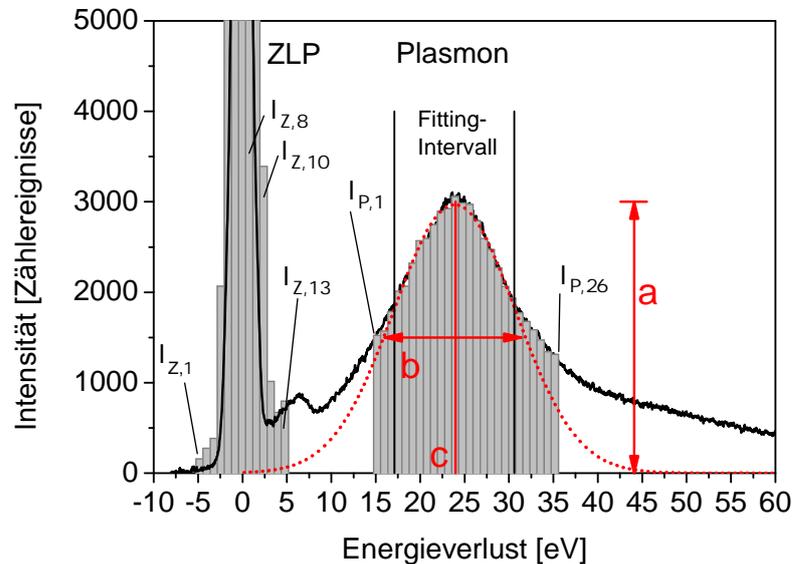


Abb. 2.5: EFTEM-Bilderserien im ZLP-Bereich und im Plasmonenbereich. Für jeweils ein bei einem bestimmten Energieverlust gefilterten Bild repräsentiert ein grauer Balken die Intensität für den selben Bildpunkt (hier $1,7 \text{ nm}^2$ groß). Die Intensitäten $I_{Z,1}$ bis $I_{Z,13}$ repräsentieren die 13 EFTEM-Bilder im ZLP-Bereich (je $0,5 \text{ s}$ belichtet), die Intensitäten $I_{P,1}$ bis $I_{P,26}$ die 26 EFTEM-Bilder im Plasmonenbereich (je 12 s belichtet). Wie es gleichen Belichtungszeiten im ZLP- und Plasmonenbereich entsprechen würde, wurden die Intensitäten $I_{Z,1}$ bis $I_{Z,13}$ für die Darstellung $24\times$ vergrößert.

Rot gestrichelt eingezeichnet ist eine Gaußkurve, die im Bereich $24 \pm 6 \text{ eV}$ angepasst wurde, mit der Amplitude a , der vollen Breite bei halber Amplitude b und dem Zentrum c .

Die schwarze Linie zeigt das (herunterskalierte) EELS-Spektrum, das über einen großen Messfleck aufgenommen wurde (hier $\varnothing \approx 300 \text{ nm}$).

im Text beschriebenen Methoden korrigiert werden (auf der Zeitskala der Unterbilder meist vernachlässigbar).

Um die örtliche Drift möglichst unabhängig von der spektralen Drift beurteilen zu können, wird in regelmäßigen Zeitabständen (meist 60 s) ein Referenzbild bei einer (nominell) konstanten Verlustenergie aufgenommen [74]. Dazu bietet sich ein EFTEM-Bild bei 0 eV an, wo in der Mitte des ZLP eine hohe Intensität zur Verfügung steht (z.B. I_8 in Abb. 2.5). Allerdings kann bereits eine schwache energetische Drift während des EFTEM-SI die Intensität um eine Größenordnung verringern (z.B. wenn zunächst $I_{Z,8}$

gemessen wird und nach einer Drift von $-1,6\text{ eV}$ stattdessen $I_{Z,10}$). EFTEM-Bilder, die im Bereich der steil abfallenden Flanke des ZLP aufgenommen werden zeigen zudem Intensitätsgradienten auf Grund von *non-isochromaticity*. Deshalb wurde im Laufe der Untersuchungen dazu übergegangen, die Referenzbilder bei 27 eV in der Flanke des Plasmons aufzunehmen, die wesentlich schwächer abfällt. Die Intensitäten in der Flanke des Plasmonenpeaks, der hier in der Regel eine Überlagerung der Peaks der Probenbestandteile ist, sind weniger empfindlich auf die Probenzusammensetzung als im Maximum.

Zur Erfassung der energetischen Drift und der *non-isochromaticity* wird vor und nach dem EFTEM-SI des Plasmons die energetische Position des **ZLP bzw. die Isochromasie-Ebene kartiert** (*chromaticity map* oder *ZLP map*). Wie in Abb. 2.5 mit den Intensitäten $I_{Z,1}$ bis $I_{Z,13}$ angedeutet, wird dazu im Energiebereich des ZLP von $-5,0\text{ eV}$ bis $+4,6\text{ eV}$ eine separate EFTEM-Serie aufgenommen (EFTEM-SI des ZLP). Bei den hier untersuchten Schichten mit Dicken um 40 nm ist die maximale Intensität des ZLP ungefähr zwei Größenordnungen höher als die des Plasmons. Um ähnliche Intensitäten wie für das EFTEM-SI des Plasmons unter sonst gleichen Bedingungen zu erhalten, werden für die EFTEM-Aufnahmen im ZLP-Bereich kurze Belichtungszeiten von jeweils ca. $0,1$ bis $0,5\text{ s}$ verwendet.

Für jede x,y-Koordinate der $n = 13$ aufeinanderfolgenden EFTEM Bilder wird die energetische Position des ZLP aus den Intensitäten $I_{Z,1}$ bis $I_{Z,13}$ und den entsprechenden Energieverlusten E_1 bis E_{13} berechnet zu [73]:

$$E_{ZLP} = \frac{\sum I_{Z,n} \cdot E_n}{\sum I_{Z,n}}$$

In Abb. 2.6 sind links die Ergebnisse einer typischen Kartierung von E_{ZLP} vor dem EFTEM-SI des Plasmons dargestellt und rechts die Ergebnisse danach, d.h. in einem Zeitabstand von ca. 15 min . Der hier diagonal durch die Kartierung verlaufende Gradient von ca. $0,15\text{ eV}$ würde sich ohne Kompensation in der Plasmonenkartierung widerspiegeln (bei einer schlechteren Gerätejustierung wurde ein zehnfach so starker Gradient gemessen). Die ZLP-Karten werden zur Reduzierung des Rauschens leicht geglättet ("Gauß-Weichzeichner", Radius 5 Pixel bzw. 4 nm).

Die Differenz der beiden ZLP-Kartierungen beträgt über die ganze Bildfläche konstant $-0,1\text{ eV}$. Dies entspricht einer zeitlich konstanten Krümmung der Iso-Energieebene und einer (zeitlich mittleren) energetischen Drift $|D_E| < 0,01\text{ eV/min}$ (typische Werte).

Zur Entzerrung des EFTEM-SI Datenwürfels im Plasmonenbereich wird zunächst die **örtliche Drift korrigiert**. Dazu wird die Drift direkt aus den Bildern des Datenwürfels bestimmt (jeweils von einem Bild zum nächsten) und zur Kontrolle ebenso aus den separat aufgenommen Referenzbildern. Beide Ergebnisse stimmen in der Regel überein.

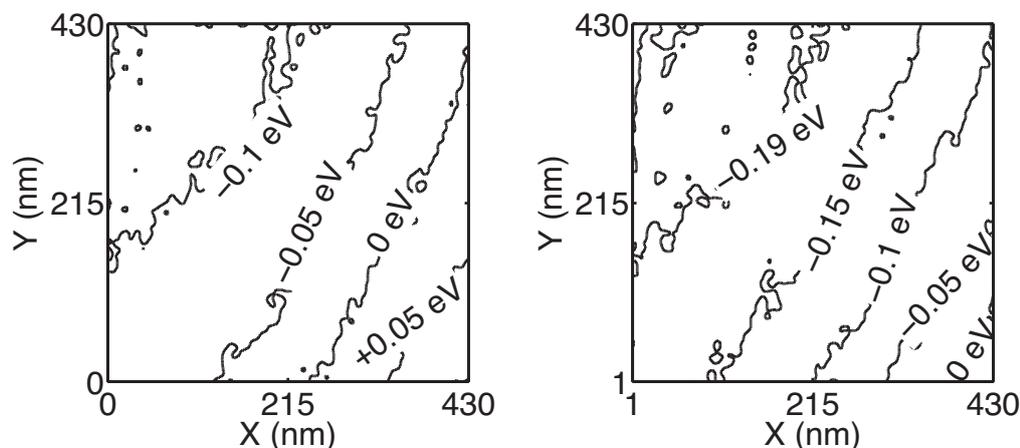


Abb. 2.6: Typische Kartierungen der energetischen Position des *zero-loss peak* im Abstand von 15 Minuten (leicht geglättet).

Die Verschiebung von Bildern der hier untersuchten organischen Proben gegeneinander exakt zu bestimmen, ist eine Herausforderung, da die Proben nur geringe Kontraste und normalerweise keine Kanten oder ähnlich scharfe Positionshilfen bieten.

Eine Möglichkeit zur automatischen Korrektur, wie sie z.B. in Ref. [74, 73] verwendet wird und auch hier mit der Software DM durchgeführt wird, basiert auf der Kreuzkorrelation zweier Bilder. Bei den hier zu untersuchenden Proben zeigt sich, dass auch mit der Verwendung von Bandpassfiltern eine automatische, standardisierte Bestimmung der Verschiebungen schwierig ist. Die automatisch bestimmte Drift zwischen zwei Bildern wird daher anhand ihres Differenzbildes verfeinert (ebenfalls in DM).

Die Driftkorrektur gilt als erfolgreich, wenn die resultierende Plasmonenkarte eine symmetrische Fouriertransformierte hat und die auf der Karte sichtbaren Strukturen keine "Schlagschatten" werfen.

Manche Bildpunkte weichen stark von ihrer Umgebung ab (z.B. weil der Szintillator an dieser Stelle von Röntgenphotonen getroffen wurde). Solche Ausreißer werden mit dem Mittelwert ihrer Umgebung ersetzt (mit der ImageJ-Funktion "Remove Outliers" und üblicherweise mit einem Radius von 2 Pixeln und einem Schwellwert $> 10\%$).

Die Auswertung der Plasmonenspektren aus dem örtlich ausgerichteten EFTEM-SI Datenwürfel wird zusammen mit der **Korrektur der energetischen Drift und der *non-isochromaticity*** ausgeführt. Mit einem eigenen Plugin für die Bildanalysesoftware ImageJ werden nacheinander für alle Ortskoordinaten die Spektren extrahiert, einzeln energetisch korrigiert und jeweils das Maximum bestimmt.

Zur Korrektur der Energieachse jedes Spektrums werden die beiden vor und nach dem EFTEM-SI des Plasmons erstellten ZLP-Kartierungen verwendet, aus denen entsprechend die ZLP-Energien $E_{ZLP,vor}$ und $E_{ZLP,nach}$ ausgelesen werden. Der nominelle Achsenursprung wird um $E_{ZLP,vor}$ verschoben. Entsprechend dem Verhältnis aus $E_{ZLP,nach}$ abzüglich $E_{ZLP,vor}$ zur nominellen energetischen Ausdehnung des Datenwürfels wird die Achse gestaucht bzw. gestreckt.

Die **Bestimmung der Plasmonenenergie** aus einem Spektrum erfolgt ähnlich zu Ref. [72] durch **Anpassen einer Gaußkurve**

$$g(E_{Verlust}) = a \cdot \exp\left(-\frac{E_{Verlust} - c}{b}\right)^2$$

mit a : Amplitude, c : Zentrum, b : Breite bei halber Höhe.

In Abb. 2.5 ist die rot gestrichelte Gaußkurve im Fitting-Intervall von 24 ± 7 eV an die Intensitäten $I_{P,4}$ bis $I_{P,20}$ angepasst (d.h. nominell zwischen 17,8 eV und 31,0 eV). Für das Anpassen der Kurve wird die “CurveFitter”-Klasse von ImageJ genutzt, die ihrerseits auf einem Simplex-Algorithmus basiert.¹⁰

Tatsächlich ist der Plasmonenpeak nicht symmetrisch wie die Gaußkurve sondern läuft auf der Seite mit höherem $E_{Verlust}$ flacher aus als auf der anderen Seite. Daher sind die Ergebnisse der Gaußanpassung empfindlich auf die Größe und Position des Fitting-Intervalls (wird im gezeigten Beispiel das Intervall um +1,6 eV verschoben, ändert sich c um 0,1 eV). Damit die zu bestimmenden Plasmonenenergien möglichst immer in der Mitte des Fitting-Intervalls liegen und somit unter vergleichbaren Bedingungen ermittelt werden, wird die Gaußanpassung zweimal hintereinander ausgeführt. Im ersten Schritt ist das Intervall für alle Koordinaten fest vorgegeben. Der damit ermittelte Parameter c_1 legt im zweiten Schritt die Mitte des Fitting-Intervalls fest. Das Zentrum c_2 der zweiten Gaußanpassung ist dann die gesuchte Plasmonenenergie E_P .

Die für alle x,y-Koordinaten einzeln bestimmten E_P werden schließlich als “Plasmonenenergiekarte” (oder kurz “Plasmonenkarte”) aufgetragen und standardmäßig als Grauwertbild dargestellt.

2.7 Bildtexturanalyse

Mit der Plasmonenkartierung soll unter anderem die Phasentrennung in Mischungen aus zwei Komponenten, z.B. dem Polymer F-PCPDTBT und dem Fulleren-Derivat PC₇₀BM, abgebildet werden. Solche Grauwertbilder, wie exemplarisch in Abb. 2.7.a gezeigt, weisen

¹⁰siehe <http://imagej.nih.gov/ij/developer/api/ij/measure/CurveFitter.html> und <http://rsbweb.nih.gov/ij/developer/api/ij/measure/Minimizer.html>

selbstähnliche¹¹, fraktale Texturen¹² mit fließenden Übergängen auf. In diesem Abschnitt werden drei Methoden vorgestellt, wie die Größenverteilung und “Fraktalität” solcher Bildtexturen quantifiziert werden können.

Kürzlich wurde demonstriert, dass die Anwendung **räumlicher Fouriertransformation** (FT) auch zur Analyse von TEM Abbildungen der Phasenseparation in Mischungen des Polymers P3HT und PC₆₀BM nützlich ist [76]. Dort wurde auf die Bilder eine FT angewendet und davon die zweidimensionale spektrale Leistungsdichte (*power spectral density*, kurz *PSD*) berechnet¹³:

$$PSD(f_x, f_y) = \frac{1}{L^2} \left| \int_0^L \int_0^L e^{-i2\pi x f_x} e^{-i2\pi y f_y} I(x, y) dx dy \right|^2$$

wobei L die Bildgröße ist, f_x und f_y die Ortsfrequenzen entlang der x- bzw. y-Achse sind und $I(x, y)$ die Intensität des TEM-Bilds. Die untere Begrenzung des erfassten Frequenzumfangs ist die inverse Bildgröße $1/L$ und die obere Begrenzung ist $N/2L$, wobei N die Pixelanzahl pro Linie (“Abtastrate”) ist.¹⁴

Wie in Abb. 2.7.b-c skizziert, wird die zweidimensionale PSD in Polarkoordinaten (r, θ) über θ gemittelt¹⁵ und doppelt-logarithmisch über r als “PSD-Graph” aufgetragen.

Vor allem der mittlere Frequenzbereich, hier ungefähr zwischen $0,01$ und $0,2 \text{ nm}^{-1}$, enthält Information über die im ursprünglichen Bild sichtbaren Morphologien [76] (eingedenk, dass die Bilder die Projektion einer dreidimensionalen Morphologie zeigen). Der Abfall nach einem Potenzgesetz (linearer Verlauf in der doppelt-logarithmischen Darstellung) spiegelt die Selbstähnlichkeit der Morphologien wieder. Der Bereich höherer Frequenzen, hier ungefähr $> 0,1 \text{ nm}^{-1}$, wird von Rauschen dominiert. Das Plateau bei niedrigen Frequenzen, hier $< 0,01 \text{ nm}^{-1}$, zeigt, dass in diesem Frequenzbereich keine charakteristischen Strukturen im Bild enthalten sind.

Im Ortsraum (d.h. ohne FT) kann die Größenverteilung aus einer **Entfernungskarte** bestimmt werden. Diese Methode basiert auf Binärbildern (“Schwarz-Weiß-Bildern”, 1-Bit Informationsgehalt pro Pixel). In dieser Arbeit wird zur Binarisierung als Schwellwert der Mittelwert gesetzt. Abb. 2.8 zeigt links die binarisierte Version von Abb. 2.7.a. Das Rauschen wird mit einem 3×3 Median-Filter (ImageJ-Funktion “Despeckle”) reduziert.

¹¹“Selbstähnlichkeit” eines Objekts bezeichnet die Eigenschaft, dass das Objekt bei verschiedenen Vergrößerungen ähnliche Strukturen zeigt.

¹²Im Bereich der Bildanalyse von Grauwertbildern ist “Textur” definiert als “an attribute representing the spatial arrangement of the gray levels of the pixels in a region.” [75]

¹³In der vorliegenden Arbeit wird die PSD der “originalen” 32-Bit Version der Plasmonenkarte mit Hilfe der FFT-Funktion von ImageJ berechnet (Option “Raw Power Spectrum”).

¹⁴In Abb. 2.7 ist z.B. die Bildgröße $L = 411 \text{ nm}$ bzw. $N = 512$.

¹⁵Dafür wird das ImageJ-Plugin “Radial Profile Extended” von P. Carl, <http://rsbweb.nih.gov/ij/plugins/radial-profile-ext.html> verwendet.

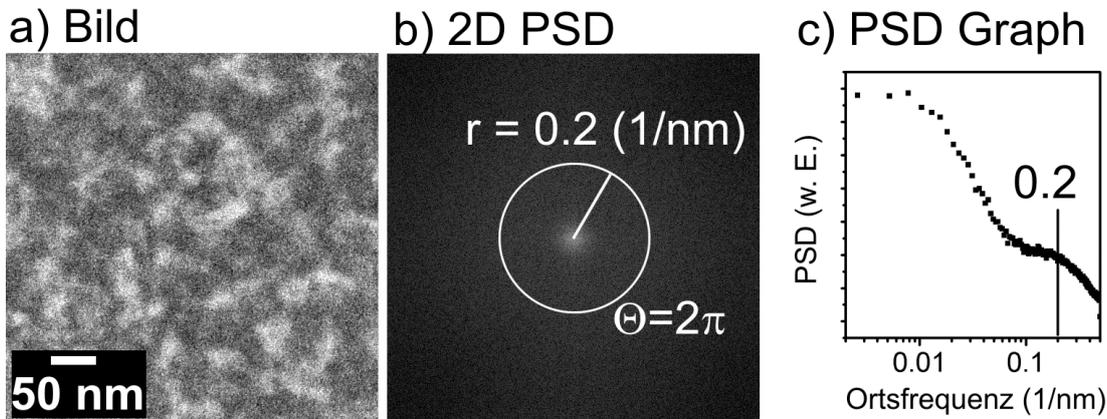


Abb. 2.7: a) Plasmonenkarte mit fraktalähnlichen Strukturen. b) Zugehörige (zweidimensionale) spektrale Leistungsdichte (2D PSD). Exemplarisch ist der Radius $r=0,2 \text{ nm}^{-1}$ eingezeichnet. Gemittelt wird über den vollen Winkel ($\Theta = 2\pi$). c) Funktion der gemittelten PSD in Abhängigkeit der Ortsfrequenz. Darstellungen mit Daten der Probe “P-F 3%” aus Abschnitt 5.2.

Dabei wird jedes Pixel mit dem Median aus seiner 3×3 Pixel großen Umgebung ersetzt (im Beispiel entspricht 1 Pixel = 0,8 nm). Zu beachten ist, dass sowohl der Schwellwert als auch die Stärke der Rauschunterdrückung prinzipiell die folgenden Auswertungen beeinflussen.

Die Größenverteilung der weißen Gebiete (im Beispiel sind das polymerreiche Stellen) wird ermittelt, indem von jedem weißen Pixel die kürzeste Entfernung zu einem schwarzen Pixel gemessen wird. Wie in Abb. 2.9.a für ein exemplarisches Gebiet illustriert, kann man sich diese Entfernung als Radius eines Kreises vorstellen, der um ein bestimmtes Pixel, z.B. **P1** oder **P2**, bis zur nächstgelegenen Phasengrenze eingeschrieben wird. Dieser Prozess wird mit ImageJ-Funktion “Distance Map” ausgeführt. Die resultierende Entfernungskarte zeigt Abb. 2.9.b, in der die Grauskala die Entfernung zur Phasengrenze angibt (in Längeneinheiten LE). Zur Angabe einer Größenverteilung kann das Histogramm der Entfernungskarte, d.h. die Häufigkeitsverteilung der Pixel mit einer bestimmten Entfernung, herangezogen werden. Der größtmögliche Kreis, im Beispiel um **P1**, liefert eine einfache, geometrisch gut vorstellbare Größenabschätzung.

Eine dritte Möglichkeit, die Bildtextur mit einer Kennzahl zu erfassen, ist die Bestimmung ihrer **fraktalen, nicht ganzzahligen, Dimension**.¹⁶ Einer Punktmenge kann eine fraktale Dimension D zugeordnet werden, die für geometrische Mengen (z.B. für eine fraktale, zerklüftete Linie auf einer Fläche) kleiner ist als die einbettende Raumdimension

¹⁶Keine Dimension im physikalischen Sinn.

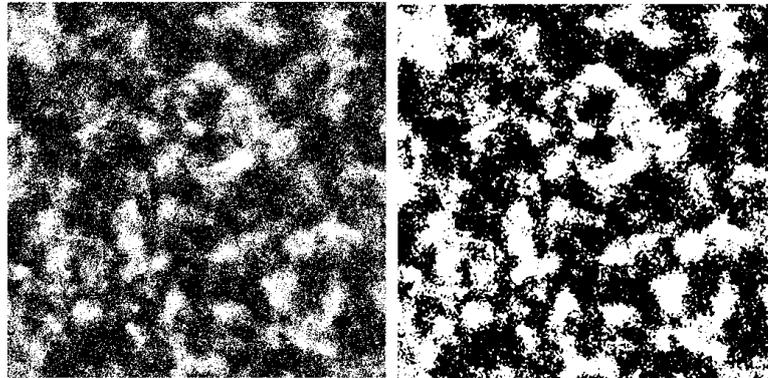


Abb. 2.8: Links: Binarisiertes Bild aus Abb. 2.7.a. Rechts: mit anschließender Anwendung eines 3x3 Median-Filters.

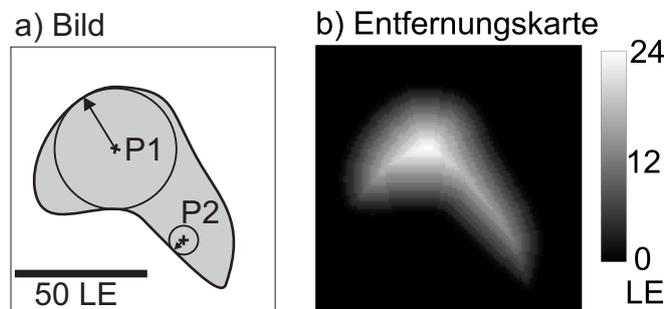


Abb. 2.9: Verdeutlichung zur Bestimmung einer “Entfernungskarte”: a) Bild mit einem grauen Gebiet. Der Maßstab beträgt 50 Längeneinheiten (LE). In das Gebiet wird um jeden Punkt, z. B. **P1** oder **P2** ein Kreis mit einem Radius bis zum nächstgelegenen Rand eingeschrieben. b) Die Entfernungskarte enthält für jeden Punkt den in (a) bestimmten Radius.

($D = 2$) aber größer als die topologische Raumdimension ($D = 1$).

Übliche Verfahren zur Bestimmung der fraktalen Dimension von Bilddaten arbeiten mit Binärbildern.¹⁷

Die **Box counting** Methode ist prinzipiell gut zur Klassifizierung von Fraktalen geeignet, auch dann wenn diese nicht selbstähnlich sind [77]. Dabei wird die betrachtete Menge, hier eine der beiden Phasen, mit Kästchen (boxes) definierter Größe überdeckt, hier mit einem Quadrat mit der Kantenlänge ε . Die minimal nötige Anzahl $N(\varepsilon)$ der Kästchen für die vollständige Überdeckung steigt mit der Verfeinerung des Rasters. Es gilt $N(\varepsilon) \propto 1/\varepsilon^{D_{Box}}$, wobei der Exponent der Dimension der betrachteten Menge entspricht. Die Dimension D_{Box} lässt sich also aus der folgenden Grenzwertbetrachtung bestimmen:

$$D_{Box} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\varepsilon)}{\ln(1/\varepsilon)}$$

¹⁷In dieser Arbeit wird die ImageJ-Funktion “Fractal Box Count” benutzt.

3 Solarzellenoptimierung durch Anpassen der ZnPc/C₆₀-Morphologie

Dieses Kapitel widmet sich der Fragestellung, wie die Leistung von ZnPc/C₆₀-Solarzellen von der Morphologie des Bulk-Heterokontakts abhängt und durch dessen gezielte Einstellung verbessert werden kann. Der Begriff “Bulk-Heterokontakt” (englisch *bulk heterojunction*, kurz *BHJ*) bezeichnet dabei die Eigenschaft, dass sich die Grenzfläche zwischen ZnPc und C₆₀ über das Schichtvolumen erstreckt.

In BHJ-Schichten aus gleichzeitig aufgedampftem (“ko-deponiertem”) Phthalocyanin (Pc) und C₆₀ sind die Moleküle als stark miteinander vermischt beschrieben [20, 9, 46, 13], womit eine effektive Exzitonentrennung gewährleistet ist aber der Ladungstransport durch schmale, verzweigte Perkolationspfade erschwert wird. Zur Verbesserung der Ladungsträgerdynamik wurden in der Literatur phasenseparierte Morphologien angestrebt, die bisher hauptsächlich durch das Abscheiden einer Mischschicht auf ein geheiztes Substrat hergestellt worden sind [25, 45, 12, 46]. Die Basis für bevorzugte Agglomeration gleicher Moleküle ist eine höhere Wechselwirkungsenergie zwischen gleichen als zwischen ungleichen Molekülen (CuPc-CuPc=0,87 eV [78] bzw. C₆₀-C₆₀ =1,5 eV [79, 80] gegenüber CuPc-C₆₀ =0,044 eV [81]).

Eine vielversprechende Alternative zur Ko-Deposition ist das mehrmalige sequentielle Aufdampfen von sich abwechselnden reinen ZnPc- und C₆₀-Schichten, die nominell so dünn sind, dass sie sich nicht vollständig überdecken, sondern gegenseitig kontaktieren [27, 11]. Dieses “Multischicht-Konzept” verspricht geordnetere Phasen und damit einen besseren Ladungstransport als das gleichzeitige Deponieren der beiden Moleküle.

Zunächst wird mit Monte-Carlo-Simulationen von modellierten Misch- und Multischicht-Morphologien untersucht, wie sich der Grad der Phasentrennung unter idealisierten Bedingungen, d.h. nur unter Berücksichtigung der BHJ-Morphologie, auf die Exziton- und Ladungsträgerdynamik und letztlich auf die interne Quanteneffizienz auswirkt (Verhältnis der an den Elektroden gesammelten Ladungsträgern zu den generierten Exziton).

Dann soll in Abschnitt 3.2 auch experimentell demonstriert werden, dass das Konzept von effizienten Multischicht-Solarzellen, wie sie bereits von Yang et al. [27] mittels organischer Gasphasendeposition (*organic vapour phase deposition*, *OVPD*)¹ im Ver-

¹Die *OVPD* Methode verwendet einen kontinuierlichen Fluss eines Trägergases, hier N₂, in das die Moleküle hinein verdampft werden [27]. Die Methode ist insbesondere relevant für die homogene Beschichtung größerer Flächen.

gleich zu Mischschichtabsorbern erreicht wurden, auch mit Vakuumdeposition durch das Aufwachsen auf ein geheiztes Substrat erfolgreich umgesetzt werden kann.

3.1 Monte-Carlo-Simulation der Ladungsträgerdynamik in Abhängigkeit des ZnPc/C₆₀-Bulk-Heterokontakts

Die Effizienz einer organischen Solarzelle unterliegt neben der Donator-Akzeptor-Morphologie vielfältigen Einflüssen, wie z.B. Kontaktbarrieren bei der Ladungsträgerextraktion an den Elektroden, die sich in einer experimentellen Charakterisierung der Solarzelle niederschlagen. In diesem Abschnitt wird der Aspekt der ZnPc/C₆₀-Morphologie isoliert betrachtet, indem die in Abschnitt 1.6 vorgestellte, an Watkins et al. [48] und Yang et al. [49] angelehnte, dynamische Monte-Carlo-Simulation ohne Berücksichtigung von Kontaktbarrieren an den Elektroden angewendet wird. Mit der Simulation wird letztendlich die interne Quanteneffizienz *IQE*, d.h. das Verhältnis aus an den Elektroden gesammelten Ladungsträgern zu generierten Exzitonen, bestimmt und ein tendenzieller Zusammenhang zwischen *IQE* und Morphologie hergestellt.

Betrachtet werden drei Morphologietypen, die sich aus einer 50 nm dicken ZnPc/C₆₀-BHJ-Schicht und einer 35 nm dicken C₆₀-Schicht zusammensetzen und nach Abschnitt 1.6 ebenfalls mit einem Monte-Carlo Ansatz modelliert wurden.² Diese Architektur entspricht dem gleichen Aufbau, wie er im nächsten Abschnitt 3.2 für die Herstellung von effizienten Solarzellen verwendet wird und ähnlich in den Studien von Yang et al. verwendet wurde.

Der erste Morphologietyp sind Mischungen mit zunehmender Phasentrennung (Abb. 3.1.a-c), die durch ein isotropes spinoidales Entmischen modelliert wurden.

Zweitens wurden Multischichten mit zunehmender Vernetzung in z-Richtung (Abb. 3.1.d-e) modelliert.

Drittens dienen schachbrettartige Säulen als idealisierte Morphologie mit überall nah gelegenen Grenzflächen und kurzen Pfaden zu den Elektroden (Abb. 3.1.f). Alle Morphologien sind in x- und y-Richtung (d.h. in der Schichtebene) periodisch fortsetzbar konstruiert. Der Grad der Phasentrennung in den BHJ-Schichten wird hier, wie in Ref. [48], über ihre innere Grenzfläche charakterisiert.

Die Parameter für die anschließende Monte-Carlo-Simulation der Exzitonen- und Ladungsträger sind für alle Morphologien gleich (zusammengefasst in Abschnitt 1.6, Tabelle 1.1). Das in die Monte-Carlo Simulation eingehende Generationsprofil der Exzitonen bei Standardbeleuchtung (100 mW cm⁻², Spektrum AM1,5) wurde mit Hilfe eines optischen Simulationstools³ [82] aus optischen Transmissions- und Reflektionsmessungen (zwischen 350 und 850 nm) an Einzelschichten einer kompletten Solarzelle (ITO,

²Für die dreidimensionale Visualisierung in Abb. 3.1 wurde das Programm MATLAB benutzt.

³Programmiert von Ch. Breyer, erweitert von W. Tress und S. Zwiars.

3 Solarzellenoptimierung durch Anpassen der ZnPc/C₆₀-Morphologie

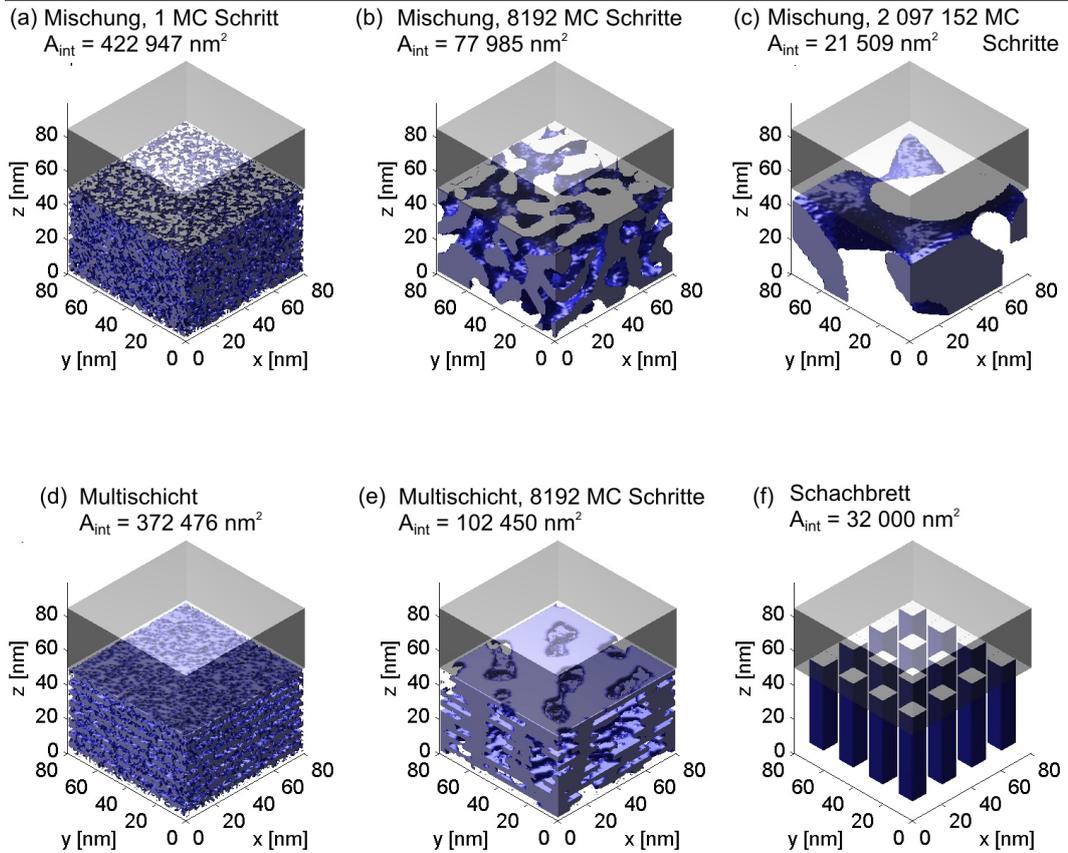


Abb. 3.1: Modellierte Morphologien auf einem Gitter mit $80 \times 80 \times 85$ Plätzen, wobei die Kantenlänge eines Gitterplatzes mit 1 nm gleichgesetzt wurde. Die ZnPc-Phase ist “voll” dargestellt und die C₆₀-Phase “leer”. Alle Morphologien sind nach Abschnitt 1.6 als 50 nm dicke Bulk-Heterokontaktschicht mit einer darüber liegenden 35 nm C₆₀-Schicht modelliert. Mit A_{int} ist die innere Grenzfläche des Bulk-Heterokontakts angegeben.

a)-c) zeigen exemplarisch drei verschieden stark phasengetrennte Mischungen nach 1 (a), 8192 (b) und 2097152 (c) durchschnittlichen Platzwechselforgängen pro Gitterplatz (“MC-Schritten”). d) Multischicht modelliert aus 3 nm dicken Mischschichten, jeweils acht Mal mit einem Mischungsverhältnis von 3:1 und 1:3. e) Multischicht nach 8192 MC-Schritten. f) Schachbrettartig angeordnete Säulen mit $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$ Grundfläche.

3.1 Monte-Carlo-Simulation der Ladungsträgerdynamik in Abhängigkeit des ZnPc/C₆₀-Bulk-Heterokontakts

ZnPc/C₆₀-Mischschicht, C₆₀, BCP, Al) erstellt (Abb. 3.2). Für alle modellierten BHJ-Schichten wird das gleiche Generationsprofil verwendet, das für die Solarzelle mit einer bei Raumtemperatur abgeschiedenen Mischschicht erstellt wurde. Diese Näherung ist möglich wegen der Ähnlichkeit der Transmissions- und Reflektionsspektren von verschieden stark entmischten ZnPc/C₆₀-Mischungen [14].

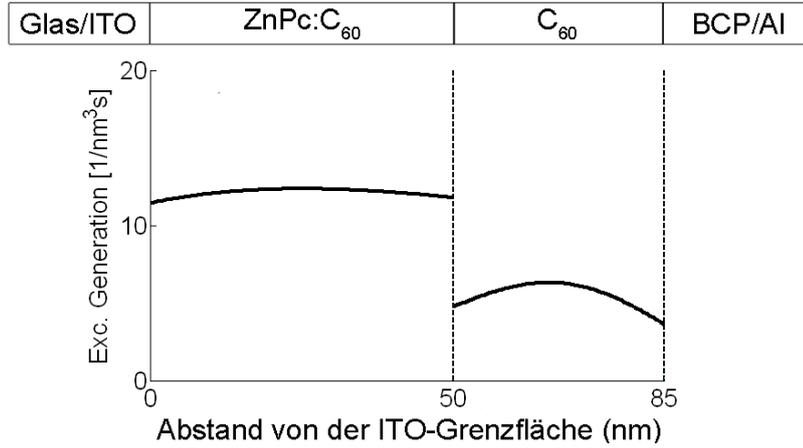


Abb. 3.2: Simuliertes Exzitongenerationsprofil in einer ZnPc/ C₆₀ -Bulk-Heterokontakt-Solarzelle unter Standardbeleuchtung (100 mW cm⁻², Spektrum AM1,5).

In der BHJ-Schicht entstehen ca. 66 % der gesamten *Exzitonen*, den Rest trägt die reine C₆₀-Schicht bei. Das Generationsprofil der Exzitonen in der BHJ-Schicht zeigt nur eine leicht erhöhte Generation in der Mitte im Vergleich zu den Rändern. *Ladungsträger* werden jedoch vermehrt in Nähe der C₆₀-Schicht entstehen, wo die aus der C₆₀-Schicht diffundierenden Exzitonen dissoziieren können.

In Abb. 3.3 sind die Ergebnisse der simulierten Exzitonen- und Ladungsträgerdynamik in Abhängigkeit der inneren Grenzfläche A_{int} der BHJ-Schicht dargestellt.

Für die ko-deponierten Mischschichten bleibt die Effizienz der Exzitondissoziation η_{ED} (Verhältnis aus getrennten zu erzeugten Exzitonen, Abb. 3.3.a) mit steigender Phasentrennung bis zu einer inneren Grenzfläche von $A_{int} \approx 1 \times 10^5 \text{ nm}^2$ nahezu unverändert bei 82%. Dieses Verhalten lässt sich damit erklären, dass bei feinerer Phasentrennung η_{ED} maßgeblich durch den Verlust von solchen Exzitonen begrenzt ist, die in der reinen C₆₀-Schicht generiert worden sind und keine ZnPc-Domäne in der BHJ-Schicht erreichen. Erst bei größerer Phasentrennung gehen auch in der BHJ-Schicht generierte Exzitonen verloren, d.h. sie rekombinieren, bevor sie die innere Grenzfläche erreichen.

Gegenläufig zu η_{ED} nimmt die Effizienz der gesammelten Ladungsträger η_{CC} mit stei-

gender Entmischung zu (Verhältnis der an den Elektroden extrahierten Ladungen zu den bei Exzitonendissoziation erzeugten Ladungen, 3.3.b). Dies liegt hauptsächlich daran, dass in größeren Domänen das an der Grenzfläche entstandene Elektron und Loch sich schneller voneinander weg bewegen können und damit ihre Rekombinationswahrscheinlichkeit reduziert wird. Wie Abb. 3.3.d zeigt, findet die Ladungsträgerrekombination hauptsächlich paarweise statt (*geminate*, d.h. von Ladungsträgern, die aus demselben Exziton hervorgegangen sind), wie es auch in ähnlichen Monte-Carlo Studien [44, 48, 50, 49] festgestellt wurde. Die bimolekulare Rekombination freier Ladungsträger spielt für alle hier durchgeführten Simulationen eine untergeordnete Rolle und stellt weniger als 1% aller Rekombinationsereignisse.

Die Effizienzen für die Multischichten weichen nur ca. 1 bis 2% (absolut) von den Ergebnissen der Mischschichten ab. In den Multischichten (symbolisiert mit Dreiecken) entstehen bei geringer Agglomeration, d.h. bei inneren Grenzflächen $A_{int} \gtrsim 1,5 \times 10^5 \text{ nm}^2$ aus den Exzitonen zwar gleich viele Ladungsträger wie in der ko-deponierten Mischung (z.B. in beiden Fällen $\eta_{ED}=82\%$ in Abb. 3.3.a). Da in der Multischicht die Vernetzung in z-Richtung erst schwach ausgeprägt ist, können sich die Ladungsträger aber schlechter in Richtung der Elektroden voneinander entfernen und η_{CC} (Abb. 3.3.b) ist mit 13% etwas niedriger als in der ko-deponierten Mischung mit 15%.

Bei stärkerer Agglomeration ($A_{int} \lesssim 1,5 \times 10^5 \text{ nm}^2$) nimmt η_{ED} tendenziell gegenüber Mischschichten mit gleich großer innerer Grenzfläche A_{int} ab. Denn während in den Mischschichten die D/A-Grenzfläche isotrop verteilt ist, machen sich bei den Multischichten breiter werdende Transportpfade in z-Richtung bemerkbar. Die dort generierten Exzitonen müssen einen weiteren Weg zur Grenzfläche zurücklegen. Gleichzeitig können sich Ladungsträger in den Kanälen besser voneinander trennen und auf direkterem Weg zu den Elektroden gelangen, was sich in einem tendenziell höheren η_{CC} Wert als in der Mischung niederschlägt. Insgesamt resultieren daraus ähnliche interne Quanteneffizienzen $IQE = \eta_{ED} \times \eta_{CC}$ für Misch- und Multischichtkonzept bei *gleicher innerer Grenzfläche*. Es ist jedoch möglich, dass für reale Schichten die gleiche Stärke der Entmischung bei ko-deponierten Mischungen und Multischichten unter unterschiedlichen präparativen Bedingungen, wie z.B. der Substrattemperatur, auftritt.

Während die Ergebnisse für die BHJ-Schichten nach dem “Multischicht-” und dem Ko-Depositions-Konzept recht ähnliche Werte zeigen, heben sich die Ergebnisse der idealisierten “Schachbrett”-Morphologien davon ab (symbolisiert mit Quadraten in Abb. 3.3). Die Effizienz der Entstehung von Ladungsträgern aus Exzitonen, η_{ED} , ist leicht höher als in den Mischungen mit gleicher interner Grenzfläche. Im Schachbrett mit Säulen von $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ Grundfläche (Abb.3.1.f) ist beispielsweise der nächstmögliche Weg vom Entstehungsort eines Exzitons zur D/A-Grenzfläche nie länger als 5 nm, während in der Mischung sowohl Bereiche mit kürzeren als auch mit längeren kürzesten Wegen auftreten können. Vor allem aber ist in den idealisierten Morphologien der Transport der Ladungsträger von der D/A-Grenzfläche zu den Elektroden verbessert, so dass

3.1 Monte-Carlo-Simulation der Ladungsträgerdynamik in Abhängigkeit des ZnPc/C₆₀-Bulk-Heterokontakts

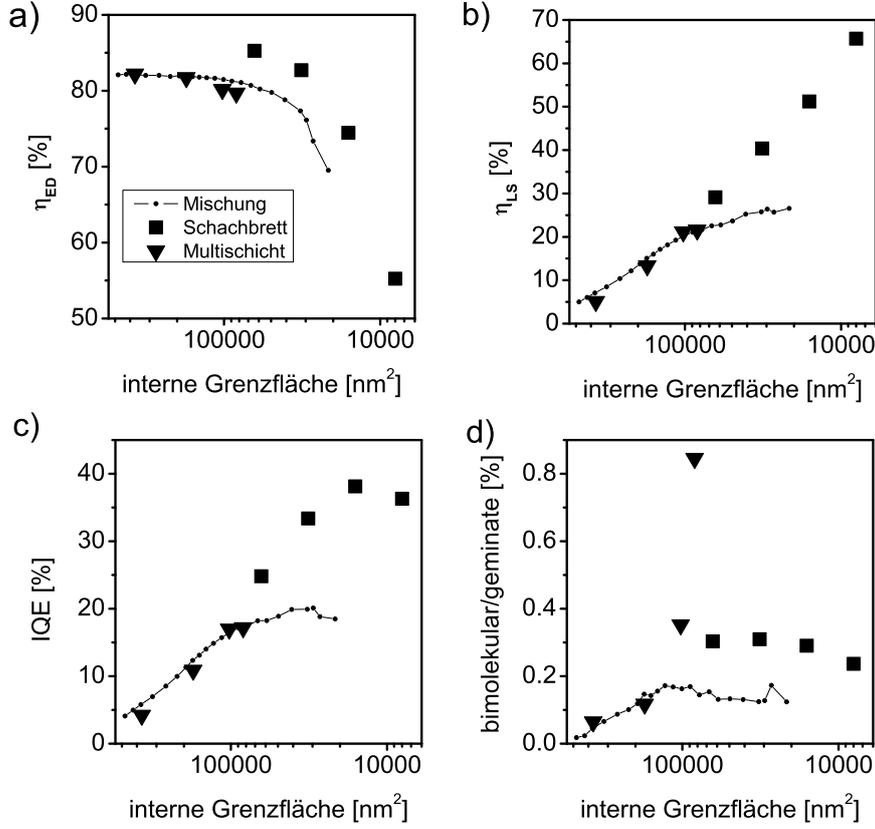


Abb. 3.3: Ergebnisse der dynamischen Monte-Carlo Simulation für verschiedene Bulk-Heterokontakte, wie einige exemplarisch in Abb. 3.1 abgebildet sind. a) Effizienz der Exzitonendissoziation η_{ED} . b) Effizienz der Ladungsträger-sammlung η_{CC} . c) Interne Quanteneffizienz $IQE = \eta_{ED} \times \eta_{CC}$. d) Verhältnis von paarweise (*geminate*) zu bimolekular rekombinierten Ladungsträgern. Alle Ergebnisse sind über die interne Grenzfläche des $80 \times 80 \times 50 \text{ nm}^3$ großen Volumens des modellierten Bulk-Heterokontakts aufgetragen. Ko-deponierte Mischschichten sind als Punkt mit Hilfslinie symbolisiert, Multischichten als Dreieck und die Schachbrett-Morphologien als Quadrate (von links nach rechts Schachbrett mit Säulen von $5 \times 5 \text{ nm}^2$, $10 \times 10 \text{ nm}^2$, $20 \times 20 \text{ nm}^2$, $40 \times 40 \text{ nm}^2$ Grundfläche.)

das Verhältnis aus gesammelten zu erzeugten Ladungsträgern, η_{LS} , höher als in den Mischungen ist. So ergibt sich z.B. für das $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ Schachbrett ($A_{int} = 32000 \text{ nm}^2$) ein Wert von $\eta_{LS} = 40\%$ gegenüber 26% für die Mischung mit der gleichen oder einer

kleineren internen Grenzfläche (z.B. für die phasentrennte Mischung in Abb. 3.1.c, $A_{int} = 2,2 \times 10^4 \text{ nm}^2$). Der Vergleich der internen Quanteneffizienz $IQE = 38\%$ für das Schachbrett mit $20 \times 20 \text{ nm}^2$ großen “Feldern” gegenüber dem maximalen Wert von 20% für die Mischungen demonstriert exemplarisch das Potential optimierter Morphologien für effiziente D/A-Solarzellen.

3.2 Strom-Spannungs-Charakteristik in Abhängigkeit des ZnPc/C₆₀-Bulk-Heterokontakts

In diesem Abschnitt wird experimentell das elektrische Verhalten von Solarzellen aus ZnPc und C₆₀ untersucht, deren Bulk-Heterokontakt zum einen durch konventionelle Ko-Deposition und zum anderen nach dem Multischicht-Konzept [27, 11] durch mehrmaliges sequentielles Deponieren von nominell 3 nm dünnen reinen Schichten aufgewachsen wurde. Es soll insbesondere geprüft werden, ob die Solarzelleneffizienz mit dem Multischichtkonzept gegenüber dem Mischschichtkonzept gesteigert werden kann.

In einer *OVPD*-Studie von Yang et al. [27] wurde mit einer ca. 40 nm dicken $\langle \text{C}_{60}(3 \text{ nm})/\text{CuPc}(3 \text{ nm}) \rangle_6$ Multischicht⁴, eingebettet zwischen CuPc(14 nm) und C₆₀(40 nm), das Optimum erreicht (4,4% statt 1,4% für die bloße Zweischichtzelle⁵).

Dagegen waren in einer *Vakuumdeposition*-Studie von Hong et al. [11] Multischichten nur dann effektiv⁶, wenn folgender Absorberaufbau mit wenigen und nach außen dünner werdenden Schichten angewendet wurde: 14 nm ZnPc/1 nm C₆₀/3 nm ZnPc/ 2 nm C₆₀/2 nm ZnPc/3 nm C₆₀/1 nm ZnPc/34 nm C₆₀. Mit dieser Konfiguration konnte gegenüber einer gleich dicken Zweischichtzelle die Effizienz um 60% erhöht werden, während mit einer ebenfalls 12 nm dicken Multischicht mit der Konfiguration $\langle 3 \text{ nm ZnPc}/3 \text{ nm C}_{60} \rangle_2$ die Effizienz sogar verringert wurde. Somit war die Verwendung einer dickeren Multischicht für eine bessere Lichtabsorption nicht möglich.

Alle hier mittels Vakuumdeposition (Abschnitt 1.3) hergestellten Mischschicht- und Multischicht-Zellen haben die Architektur ITO/3 nm CuI/50 nm BHJ/35 nm C₆₀/10 nm BCP/100 nm Aluminium. Die BHJ-Schichtdicke von 50 nm ist ähnlich gewählt zu den 40 nm bei Yang et al. [27] für die effizienteste Multischicht. Anders als dort und anders als in Kapitel 1 wird auf eine vordere 10 nm dicke ZnPc-Schicht verzichtet. Bei einem Test mit der hier genutzten Schichtfolge hat sich eine solche zusätzliche ZnPc-Schicht

⁴Die Notation steht für jeweils 6 abwechselnd deponierte Schichten mit nominellen Einzelschichtdicken von 3 nm.

⁵Zu beachten ist, dass in Ref. [27] die gesamte Absorberdicke der Zweischichtzelle um die 40 nm der fehlenden Multischicht reduziert ist.

⁶Insbesondere wegen verschiedenen Beleuchtungsbedingungen bei der Vermessung können Effizienzen nur innerhalb einer Studie verglichen werden.

3.2 Strom-Spannungs-Charakteristik in Abhängigkeit des ZnPc/C₆₀-Bulk-Heterokontakts

nicht auf den Wirkungsgrad ausgewirkt.

Die ko-deponierte Mischschicht der Probe *Blend-RT* wurde bei Raumtemperatur ($25 \pm 3^\circ\text{C}$) und die Probe *Blend-HT* bei einer erhöhten Substrattemperatur von $T_S = 80 \pm 10^\circ\text{C}$ abgeschieden.

Bei gleichen Temperaturen werden die Multischichten *Multi-RT* und *Multi-HT* mit der Konfiguration $\langle \text{ZnPc}(3\text{nm})/\text{C}_{60}(3\text{nm}) \rangle_8$, und damit ebenfalls einer Dicke von ungefähr 50 nm, hergestellt.

Für alle vier Zelltypen wird auf die BHJ-Schicht eine 35 nm dicke C₆₀-Schicht bei Raumtemperatur deponiert. Diese Schicht soll vor allem eine ebene und kompakte Grenzfläche von Organik und Rückelektrode gewährleisten [27]. Andernfalls könnten insbesondere bei der Hochtemperatur-Deposition Schichttraugigkeiten und Porosität zu schlechter Kontaktierung der Organik und Metaldiffusion führen [27, 13]. Außerdem wird durch die C₆₀-Schicht die photoaktive Mischung weiter von der reflektierenden Metallkathode entfernt und somit das optische Feld in der Mischung erhöht [83]. Die Beleuchtung erfolgt immer mit einer Ha-Lampe und einer Leistung von 100 mW cm^{-2} .

In Abb. 3.4 sind die J-V-Kennlinien und PV-Parameter von je einer **Mischschichtzelle** *Blend-RT* und *Blend-HT* dargestellt. Die Dunkelkennlinien mit $R_{P,dunkel} > 1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ lassen auf eine geschlossene organische Schicht ohne signifikante Durchkontaktierungen schließen. Die niedrigen Parallelwiderstände der Hellkennlinien von $R_{P,hell} \approx 200 \Omega \text{ cm}^2$ werden demnach nicht von Leckströmen verursacht, sondern von feldabhängiger Trennung und Extraktion der Ladungsträger.

Die tendenziell leicht höhere Kurzschlussstromdichte für *Blend-HT* gegenüber *Blend-RT* und der gleichzeitig niedrigere Serienwiderstand sprechen für einen besseren Ladungsträgertransport in der warm deponierten Schicht [46, 12, 13].

Eine deutliche Leistungssteigerung durch die Substratheizung, wie sie ähnliche Experimente in den eben genannten Referenzen erwarten lassen, kann hier nicht beobachtet werden. Andererseits zeigt bereits die hier hergestellte Zelle *Blend-RT* einen relativ hohen Wirkungsgrad von 4%, entsprechend ca. 3% unter Standardspektrum. Die hier gewählte Schichtdicke von 50 nm ist ein wesentlicher Unterschied z.B. zu den Zellen in Ref. [12] mit einer Mischschichtdicke von 150 nm oder von 80 nm in Ref. [46]. Es ist einsichtig, dass in einer dickeren fein durchmischten Schicht unterbrochene Transportpfade ("Sackgassen") wahrscheinlicher sind als in einer dünneren Schicht und der Ladungsträgertransport entsprechend stärker von einer temperaturinduzierten Phasentrennung abhängt. Eine Zelle mit einer bereits bei Raumtemperatur deponierten Mischschicht mit optimierter Dicke lässt sich durch die Temperaturerhöhung nicht mehr signifikant steigern.

Einen ähnlichen Schluss lassen auch die Ergebnisse der internen Quanteneffizienz IQE aus der Monte-Carlo-Simulation der hier verwendeten Schichtarchitektur zu (Abb. 3.3). Selbst für sehr unterschiedlich stark entmischte Morphologien verändert sich die IQE ab einer internen Grenzfläche $A_{int} \gtrsim 100000 \text{ nm}^2$ nur wenig, wie z.B. für die in Abb. 3.1.b

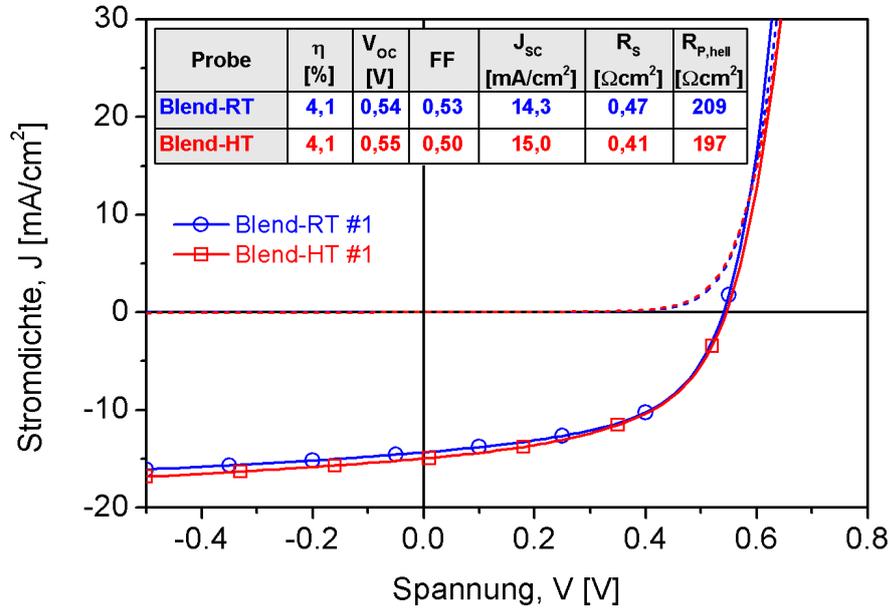


Abb. 3.4: J-V-Kennlinien von Solarzellen mit ko-deponierten Mischschichten aus ZnPc und C₆₀, deponiert bei Raumtemperatur (*Blend-RT*, dargestellt blau mit Kreis) und bei ca. 80 °C (*Blend-HT*, dargestellt rot mit Quadrat). Die Dunkelkennlinien sind jeweils gestrichelt dargestellt. Aufgelistet sind der Wirkungsgrad η , die Leerlaufspannung V_{OC} , der Füllfaktor FF , der Kurzschlussstrom J_{SC} , der Serienwiderstand R_S (für Dunkel- und Hellkennlinie gleich) und der Hell-Parallelwiderstand $R_{P,hell}$.

und 3.1.c dargestellten Morphologien (mit $A_{int} \approx 78000 \text{ nm}^2$ bzw. 22000 nm^2). Man kann also annehmen, dass sich die Morphologien von *Blend-RT* und *Blend-HT* beide in diesem Bereich der Phasentrennung mit relativ konstanter IQE befinden.

In Abb. 3.5 sind für **Multischicht solarzellen** *Multi-RT* und *Multi-HT* die J-V-Kennlinien der Zellen mit dem jeweils höchsten Wirkungsgrad aus Messergebnissen von 4 *Multi-RT* bzw. 5 *Multi-HT* Zellen dargestellt, sowie ihre durchschnittlichen Parameter aufgelistet.

Die durchschnittliche Leerlaufspannung für die *Multi-HT* Zelle $V_{OC} = 0,49 \pm 0,02 \text{ V}$ ist innerhalb der Standardabweichung gleich der für *Multi-RT*. Alle anderen Parameter sind für *Multi-HT* sowohl für die jeweils besten Zellen wie auch im Mittel deutlich verbessert. Die Stromdichte wird mit geheiztem Substrat mehr als verdoppelt. Gleichzeitig geht der

3.2 Strom-Spannungs-Charakteristik in Abhängigkeit des ZnPc/C₆₀-Bulk-Heterokontakts

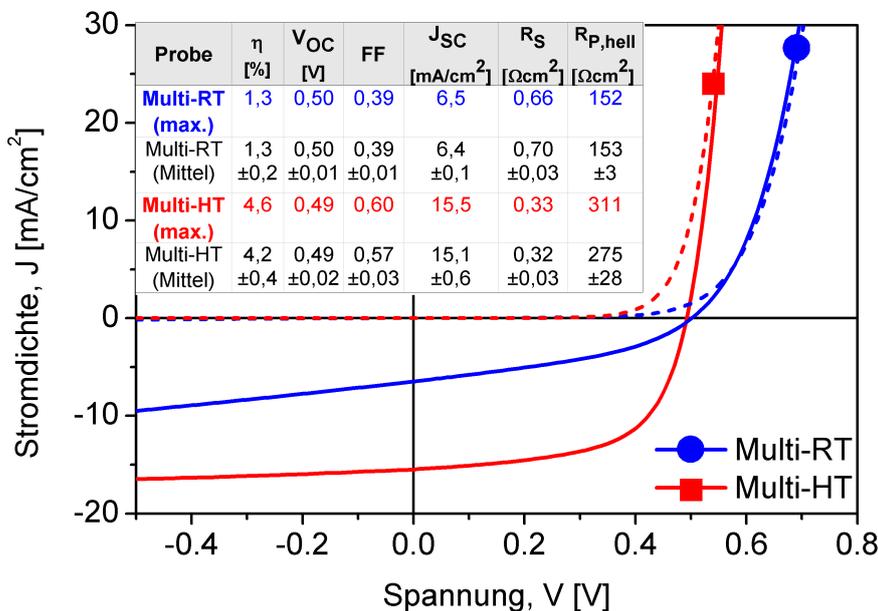


Abb. 3.5: J-V-Kennlinien von Solarzellen mit einer Multischicht aus acht aufeinander deponierten ZnPc(3nm)/C₆₀(3nm) Schichtpaaren. Die Zelle *Multi-RT* mit kalt deponierter Wechselschicht ist blau (mit Kreis) dargestellt und die Zelle mit geheiztem Substrat als rote Linie (mit gefülltem Quadrat). Die Dunkelkennlinien sind gestrichelt.

Serienwiderstand R_S auf ungefähr die Hälfte zurück. Der Füllfaktor nimmt deutlich von 0,39 auf 0,57 zu. Der Hell-Parallelwiderstand $R_{P,hell}$ verbessert sich von 153 auf 275 Ω cm², während die Parallelwiderstände der Dunkelkennlinien im Bereich $> 1 \times 10^4 \Omega$ cm² liegen, womit die Hell-Parallelwiderstände als Maß für das feldabhängige Trennungsvermögen der Ladungsträger an der D/A-Grenzfläche betrachtet werden können (je höher, desto besser) [39].

Die höhere Stromdichte und der höhere Füllfaktor für *Multi-HT* führt dort zu einem durchschnittlichen Wirkungsgrad von 4,2% gegenüber 1,3% für *Multi-RT*. Der maximal erreichte Wirkungsgrad für *Multi-HT* von 4,6% ist insbesondere durch den maximal gemessenen Füllfaktor von 0,60 bedingt.

Die enorm gesteigerten PV-Parameter für *Multi-HT* sind eindeutige Hinweise auf besser vernetzte Phasen als in *Multi-RT*.

Der reduzierte Serienwiderstand deutet auf einen verbesserten Ladungsträgertransport auf kürzeren Pfaden oder mit höherer Mobilität hin.

Die hohe Kurzschlussstromdichte wird hier maßgeblich einer verringerten Ladungsträgerrekombination zugeschrieben, wie es auch die Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation zeigen. Dafür spricht auch, dass zwei andere mögliche Gründe für höhere Ströme ausgeschlossen werden können. Zum einen wurde durch Phasentrennung in ZnPc/C₆₀-Schichten [12] oder bei Modifikation der ZnPc/C₆₀-Grenzfläche [11] keine Absorptionserhöhung beobachtet. Zum anderen wird für den kalt aufgewachsenen *Multi-RT* Wechselschichtstapel aus nur 3 nm dünnen Einzelschichten eine mindestens ebenso effiziente Exzitonentrennung erwartet wie für den mutmaßlich besser separierten und damit weniger ZnPc/C₆₀-Grenzfläche aufweisenden *Multi-HT* Stapel.

Der größere Füllfaktor und der größere Hell-Parallelwiderstand für *Multi-HT* gegenüber *Multi-RT* deuten auf eine schwächere *geminate* Rekombination hin [39], wie sie auch die Monte-Carlo-Simulation in Abschnitt 3.1 (für den Kurzschlussfall) gezeigt hat.

Die PV-Parameter sprechen auch im **Vergleich mit den Mischschicht-Zellen** für ein besser ausgeprägtes Netzwerk in den *Multi-HT* Zellen. Der Unterschied zwischen *Multi-HT* und *Blend-HT* ist jedoch weit geringer als im Vergleich von *Multi-HT* und *Multi-RT*.

Überraschenderweise ist sowohl für *Multi-RT* als auch für *Multi-HT* die Leerlaufspannung V_{OC} um ca. 50 mV kleiner als für die kalt oder warm ko-deponierten Mischschichten, obwohl in den Multischichten mit der ersten Lage aus 3 nm ZnPc ein vorteilhafterer elektrischer Kontakt zum ITO erwartet würde.

Der Füllfaktor der kalt aufgedampften *Multi-RT* Zelle ($FF = 0,39$) mit einer ca. 50 nm dicken Multischicht ist vergleichbar mit dem Resultat von Hong et al. [11] für deren nur 12 nm dicke Multischicht $\langle 3\text{nm ZnPc}/3\text{nm C}_{60} \rangle_2$ (dort Zelle "D" mit $FF = 0,37$). Im Vergleich dazu ist die hier hergestellte Multischicht *Multi-RT* offenbar schon ohne Substratheizung besser vernetzt.

Mit Substratheizung kann die Vernetzung noch wesentlich verbessert werden, wie der Füllfaktor der auf dem geheizten Substrat hergestellten *Multi-HT* Zelle von $FF = 0,57$ sowie der Hell-Parallelwiderstand $R_P \approx 300 \Omega \text{ cm}^2$ zeigen. Diese Ergebnisse stehen in bemerkenswerter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der OVPD-Studie von Yang et al. [27]. Dies deutet auf ein ähnliches Extraktionsverhalten für die dort mit OVPD und die hier mit Vakuumverdampfung deponierte, sogar ca. 10 nm dickere, Multischicht hin. In der OVPD-Studie ist zwar eine Substrattemperatur von 15 °C angegeben. Durch das heiße Trägergas kann aber in den oberen Moleküllagen eine höhere Temperatur vermutet werden, die zu ähnlichen Ergebnissen führt wie die Substratheizung bei der Vakuumdeposition.

Insgesamt lässt sich schließen, dass mit entsprechender Heizung, wie für die *Multi-HT* Zellen demonstriert, auch mittels Vakuumdeposition ähnlich effiziente Solarzellen wie in der genannten OVPD-Studie erzielt werden können. Auf welcher Skala die Phasentrennung der hier hergestellten Schichten tatsächlich stattfindet, soll im nächsten Kapitel mittels

*3.2 Strom-Spannungs-Charakteristik in Abhängigkeit des
ZnPc/C₆₀-Bulk-Heterokontakts*

TEM-Plasmonenkartierung aufgeklärt werden.

4 Plasmonenkartierung der Phasentrennung in ZnPc/C₆₀-Schichten

Wie im vorangehenden Kapitel 3 ausgeführt, wird beim Aufdampfen des Phthalocyanin/C₆₀-Heterokontakts durch Heizen des Substrats eine Verbesserung der Solarzellenparameter erreicht. Dies wurde in Übereinstimmung mit Ref. [20, 45, 46, 27, 13, 12, 14] mit einer optimierten Morphologie der Grenzfläche zwischen den beiden Materialien begründet.

Um agglomerierende Phasen in organischen Mischschichten abzubilden, sind bisher neben Rasterkraftmikroskopie (*AFM*) [46, 84, 85] und Röntgenmikroskopie [86] hauptsächlich konventionelle TEM-Methoden angewendet worden. TEM-Tomographie wurde erfolgreich auf einige Polymer/C₆₀-Derivat Mischungen angewendet [87, 67]. Allerdings können die chemisch sehr ähnlichen und großteils amorph vorliegenden Kohlenstoffverbindungen nur mit schwachem Kontrast abgebildet werden.

In aufgedampften Verbundschichten aus kleinen Molekülen wie Phthalocyanin und C₆₀ können die Komponenten teilweise anhand materialspezifischer Kristallgitter unterschieden werden [9, 11, 27]. Wie insbesondere in Abschnitt 4.5 deutlich werden wird, ist dieser Ansatz aber nur dann umsetzbar, wenn die Bereiche (auch bei Exposition gegenüber dem Elektronenstrahl) kristallin und geeignet zum Strahl orientiert vorliegen. Daher wird in diesem Kapitel gezeigt, dass die Verteilung von Zink-Phthalocyanin (ZnPc) und C₆₀ ohne die genannten Einschränkungen auf Basis unterschiedlicher Plasmonenenergien kartiert werden kann.

Zunächst werden die Plasmonenenergien E_P mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie an reinen ZnPc- und C₆₀-Schichten bestimmt. Der zweite Abschnitt widmet sich der Fragestellung, inwieweit E_P in einer polykristallinen ZnPc Schicht und in einem freistehenden ZnPc Kristallit von der Probenmorphologie beeinflusst wird. Im dritten Abschnitt wird der Zusammenhang zwischen E_P und der Schichtzusammensetzung untersucht (publiziert in Ref. [88]). Auf dieser Grundlage wird im vierten Abschnitt die laterale Phasentrennung in einer bei 90 °C abgeschiedenen ZnPc/C₆₀-Mischschicht mittels Plasmonenenergiekartierung charakterisiert (publiziert in Ref. [88]). Im fünften Abschnitt wird untersucht, wie gut sich mittels Ultramikrotomie und Plasmonenkartierung der vertikale Aufbau eines definiert hergestellten Schichtstapels erfassen lässt. Abschließend soll mittels Plasmonenkartierung von Querschnitten der in Kapitel 3 besprochenen Multischichtsolarzellen die dort vermutete temperaturabhängige Agglomeration geprüft werden.

4.1 Die $(\pi + \sigma)$ Plasmonen von ZnPc und C₆₀

In Abb. 4.1 ist jeweils das Elektronenenergieverlust-Spektrum im *low-loss* Bereich für eine 40 nm dicke Aufdampfschicht aus ZnPc und aus C₆₀ dargestellt. Neben dem *zero-loss peak* (ZLP), dessen maximale Intensität in beiden Spektren $1,3 \times 10^7$ Zählimpulse beträgt, werden die Spektren bei einer um zwei Größenordnungen geringeren Intensität von dem $(\pi + \sigma)$ Plasmon dominiert [89, 90, 91, 92].

Die gemessene Plasmonenenergie beträgt für ZnPc $E_{P,ZnPc} = 23$ eV und für C₆₀ $E_{P,C60} = 26$ eV. Mit der Differenz von 3 eV sind die beiden Materialien spektral klar unterscheidbar.

Drei weitere Unterschiede fallen auf. Erstens zeigt C₆₀ einen weiteren Peak um 6 eV, der von $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen verursacht wird [90, 91, 92]. Zweitens ist die integrierte Intensität zwischen dem lokalen Minimum bei ca. 9 eV und 40 eV, wo die Intensität für beide Materialien annähernd gleich ist, für C₆₀ bei gleicher Schichtdicke um 13% größer als für ZnPc. In der C₆₀-Schicht ist die Anregungswahrscheinlichkeit des Plasmons also höher. Drittens ist in diesem Bereich die Peakform von ZnPc strukturlos und quasi gaußförmig. Die Peakform von C₆₀ ist dagegen um das Maximum herum schlanker und lässt auf der Seite niedrigerer Energie Schultern erkennen, die von Bandübergängen von σ -Elektronen verursacht werden [90, 91, 92]. Die Schultern sind in hochaufgelösten (HR)EELS-Spektren ($\Delta E \leq 0,2$ eV) aus Ref. [92, 89] deutlicher erkennbar (siehe Anhang 5.2). Für die in dieser Arbeit durchzuführenden Studien ist jedoch nur das Peakmaximum relevant.

Dass ZnPc im Bereich der $\pi \rightarrow \pi^*$ Anregung mit der hier verwendeten Beschleunigungsspannung von $U_a = 200$ kV kaum ein spektrales Merkmal erkennen lässt, ist vermutlich Beschädigungen des π -Systems durch die Bestrahlung geschuldet [59, 93]. In den Messungen von Flatz et al. [89] mit $U_a = 100$ kV sind für ZnPc molekulare Anregungen, wenn auch schwächer als für C₆₀, erkennbar (siehe Anhang 5.2).

Während der (ca. 15 Minuten dauernden) Serienaufnahme in Abschnitt 4.4 wurde auch für eine ZnPc/C₆₀-Mischschicht festgestellt, dass die Intensität des $\pi \rightarrow \pi^*$ Peak abgenommen hat. Dagegen blieb die Energie des $\pi + \sigma$ Plasmons unverändert ($\pm 0,1$ eV). Diese Tatsache ist neben der höheren Intensität ein weiterer Grund, den Plasmonenpeak für die spektrale Kartierung zu nutzen.

Die Peakposition und -form des Plasmons von ZnPc ist typisch für organische Verbindungen [56, 89, 61], während das Plasmon von C₆₀ stark dem des Graphits ähnelt [90]. Dieser Effekt wurde darauf zurückgeführt, dass die "Bindung in der gewölbten Fläche des C₆₀-Moleküls jener in der unendlichen Ebene des Graphits entspricht, und Bindung zwischen benachbarten Molekülen jener zwischen benachbarten Ebenen in Graphit entspricht." [90]

Die hier experimentell ermittelten Plasmonenenergien $E_{P,ZnPc}$ und $E_{P,C60}$ stimmen mit

den Messergebnissen aus Ref. [89] bzw. Ref. [90, 91, 92, 58] überein. Dagegen berechnet man mit der Näherung quasifreier Elektronen (Gleichung 2.1) Plasmonenenergien von 21,7 eV für ZnPc ($\rho = 1,62 \text{ g cm}^{-3}$ [94], $M = 578 \text{ g mol}^{-1}$, 196 Valenzelektronen pro Molekül [95]) und für C₆₀ einen Wert von 21,5 eV ($\rho = 1,68 \text{ g cm}^{-3}$, $M = 720 \text{ g mol}^{-1}$, 240 Valenzelektronen pro Molekül [91] bzw. 21,6 eV (Molekülvolumen = 710 \AA^3) [92]. Die Diskrepanz zu den experimentellen Werten wurde in der Literatur sowohl für ZnPc [63] als auch in noch stärkerem Maße für C₆₀[90, 91, 92] auf koppelnde Bandübergänge nahe der Plasmonenenergie zurückgeführt. Die stärkere Verschiebung in C₆₀ wird, vergleichbar mit Graphit, durch das besser ausgeprägte π -System hervorgerufen.

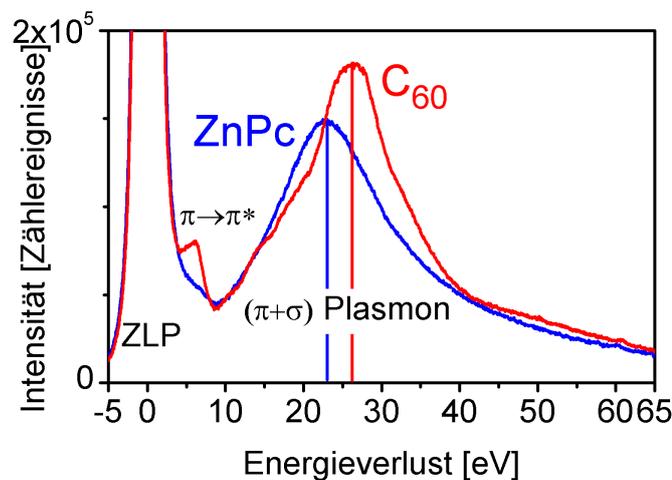


Abb. 4.1: Energieverlustspektren einer 40 nm dicken Zink-Phthalocyaninschicht (ZnPc, blau) und einer ebenfalls 40 nm dicken C₆₀-Schicht (rot).

4.2 Abhängigkeit der Plasmonenenergie von der Morphologie

In diesem Abschnitt wird das lokale Verhalten der Plasmonenenergie in Proben mit chemisch homogener Zusammensetzung aber mit inhomogener Morphologie untersucht. Dazu wird für eine polykristalline ZnPc-Schicht und einen freistehenden Kristallit jeweils die Plasmonenenergie kartiert (nach Abschnitt 2.5.1) und mit der Dickenkarte (nach Abschnitt 2.5) verglichen.

Abb. 4.2 zeigt das TEM-Bild (elastisch gefiltert) einer 40 nm dicken polykristallinen **ZnPc Schicht**. Die Schicht ist an der betrachteten Stelle gerissen und beginnt sich aufzurollen, d.h. sie hebt sich aus der Bildebene hervor. In dieser Schrägansicht erkennt

man die zusammengewachsenen Kristallite, deren Enden teilweise deutlich aus der Schicht herausragen (markiert mit weißen Pfeilen).

Die Rauigkeit einer ähnlichen Schicht (32 nm dick auf Glimmer) wurde mittels Röntgenreflektionsmessung¹ zu $\sigma_d = 1$ nm (Standardabweichung vom Mittelwert der Schichtdicke) bestimmt.

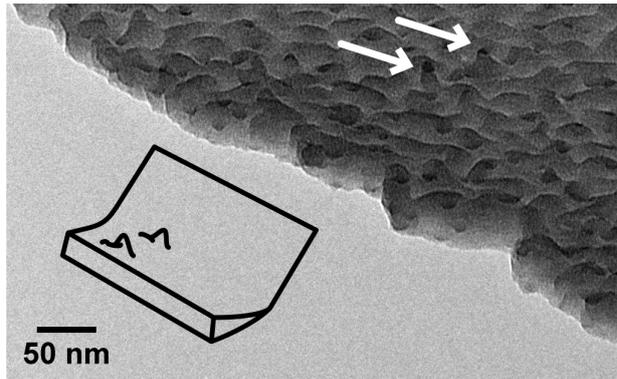


Abb. 4.2: TEM-Bild (elastisch gefiltert) einer 40 nm dicken ZnPc Schicht, die sich, wie schematisch angedeutet, aus der Bildebene emporhebt. Die Pfeile markieren Kristallite, die deutlich (ca. 20 nm weit) aus der Schicht herausragen.

Die lokale Analyse von Plasmonenenergie und Dicke erfolgt anhand des in Abb. 4.3.a dargestellten Ausschnitts einer 40 nm dicken ZnPc-Schicht, hier in der üblichen Aufsicht, d.h. die Schicht liegt in der Bildebene. In diesem TEM-Bild (elastisch gefiltert) sind die länglichen Kristallite mit einem Durchmesser von ca. 40 nm dunkel zu erkennen. Teilweise aus der Schicht herausragende Enden erscheinen wegen der größeren durchstrahlten Dicke und evtl. stärkerer Beugung besonders dunkel.

Vom selben Probenausschnitt wurden die Dicken- und Plasmonenenergie-Karte erstellt (ohne Abb.). Entlang der in Abb. 4.3.a eingezeichneten Linie von **A** nach **B** sind in Abb. 4.3.b das Profil der Dicke d relativ zur freien Elektronenweglänge L_{MF} (rot) und das Profil der Plasmonenenergie (blau) dargestellt. Die Profile sind über eine Breite von 10 nm gemittelt. Der Pfeil markiert auf dem TEM-Bild exemplarisch einen Kristallit und in (b) die gleiche Stelle in den Profilen.

Der Mittelwert der relativen Dicke beträgt sowohl über das gesamte Bild als auch für das Profil $\langle d/L_{MF} \rangle = 0,29$ und fällt, wie nach Abschnitt 2.5 erwartet, etwas höher aus als Abschätzung aus dem EELS Spektrum von $\langle d/L_{MF} \rangle_{EELS} = 0,25$.

Mit der nominellen Dicke von 40 nm lässt sich nun die mittlere freie Elektronenweglänge für inelastische Streuungen in der ZnPc-Schicht zu $L_{MF} = 40 \text{ nm}/0,29 = 140 \text{ nm}$

¹durchgeführt von Tayfun Mete.

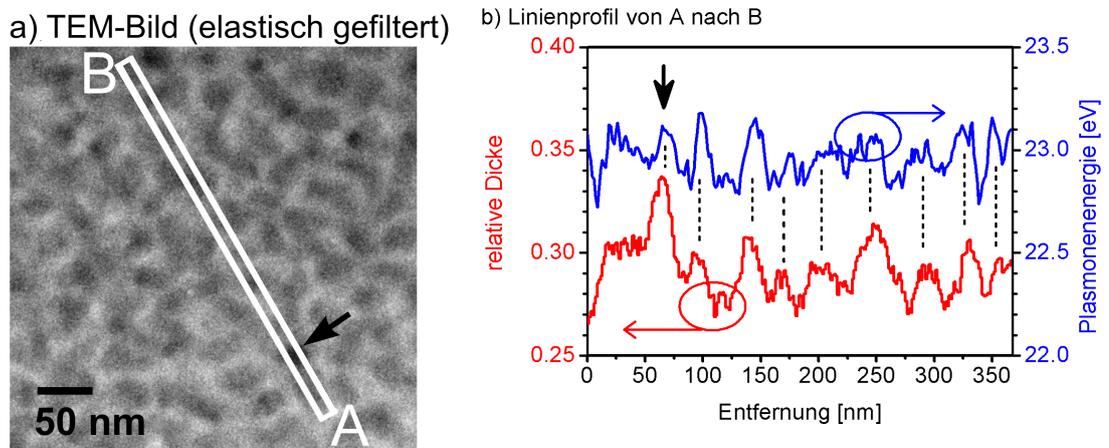


Abb. 4.3: a) TEM-Bild (elastisch gefiltert) einer 40 nm dicken ZnPc Schicht (Aufsicht). Von den entsprechenden Kartierungen (ohne Darstellung) der Dicke d relativ zur freien Weglänge L_{MF} und der Plasmonenenergie sind die Profile von **A** nach **B** in (b) dargestellt. Der schwarze Pfeil markiert im Bild und in den Profilen die gleiche Stelle.

abschätzen. Vergleichbar mit der oben erwähnten Röntgenmessung beträgt die Standardabweichung des Dickenprofils $\sigma_d = 0,01 \times L_{MF}$, also ca. 1,4 nm .

Die mittlere Plasmonenenergie des gesamten Bildes sowie des Profils beträgt $\langle E_P \rangle = 23,0$ eV und stimmt mit dem Ergebnis aus dem EELS-Spektrum überein.

Wie in Abb. 4.3.b dargestellt, besteht zwischen relativer Dicke d/L_{MF} und Plasmonenenergie E_P in der untersuchten ZnPc-Probe offensichtlich ein Zusammenhang. An den Maxima des Dickenprofils, z.B. bei dem markierten Kristallit, ist auch die Plasmonenenergie um bis zu 0,2 eV gegenüber dem Mittel erhöht. Diese Beobachtung deutet auf unterschiedliche Verhältnisse von Volumen- zu (niederenergetischeren) Oberflächenplasmonen hin (Abschnitt 2.1).

Es ist auf Grund von folgenden aus der Literatur bekannten Effekten zu vermuten, dass die beobachtete Varianz von E_P nicht auf die unterschiedliche durchstrahlte Probendicke sondern vielmehr auf die Oberflächenmorphologie zurückzuführen ist. Erstens wurde für Graphen gezeigt, dass E_P zwar für 1 bis 10 Monolagen von ca. 15 auf 26 eV zunahm, dann aber konstant blieb (also ab ca. 3 nm) [96]. Zweitens wurde für einen Graphitkristall ebenfalls festgestellt, dass die Plasmonenenergie unabhängig von der durchstrahlten Dicke war [60].

Drittens ist in der Literatur aus EFTEM-Untersuchungen eines mehrschaligen Fullerenes bekannt [97], dass in der Mitte dieser Kugel vermehrt Volumenplasmonen mit ca. 27,5 eV

und am Rand zum Vakuum vermehrt Oberflächenplasmonen mit ca. 17,5 eV angeregt werden.

Für die hier untersuchte ZnPc-Schicht kann die Beobachtung, dass die Plasmonenenergien in der Mitte der Kristallite tendenziell höherer als an ihren Rändern sind, ebenfalls mit lokal unterschiedlich stark angeregte Volumen- und Oberflächenplasmonen, ω_V bzw. ω_S , erklärt werden. Wie in Abb. 4.4 skizziert, trifft der Elektronenstrahl in der Mitte eines Kristallits senkrecht auf die Probengrenzfläche (linker Pfeil) und regt in der Probe vermutlich ein intensives ω_V und an der Oberfläche ein schwaches ω_S an. An der Kontaktstelle zweier Kristallite verläuft der Elektronenstrahl zunächst zwischen den Grenzflächen der Kristallite (rechter Pfeil), also eher parallel zur Oberfläche, was die Anregungswahrscheinlichkeit von ω_S erhöht. Entsprechend ist hier die Überlagerung der Energieverluste durch Anregung beider Plasmonen mehr vom niederenergetischeren ω_S beeinflusst.

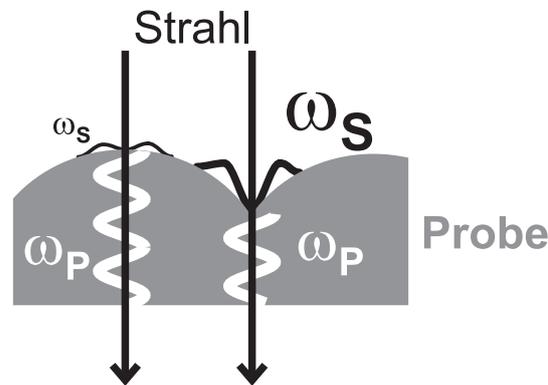


Abb. 4.4: Anregung von Volumenplasmon ω_P und Oberflächenplasmon ω_S für eine Probe mit rauer Oberfläche.

In einem weiteren Experiment soll der Einfluss der Probendicke auf die Plasmonenenergie an einem freistehenden **ZnPc-Kristallit** charakterisiert werden (Abb. 4.5.b). Ein solcher Kristallit bietet einerseits einen Dickengradient und andererseits ein größeres Verhältnis zwischen Grenzfläche (zum Vakuum) und Volumen als die zusammengewachsenen Kristallite in der Schicht.

Der Kristallit wird auf einem mit gewebeartigem Lacey-Kohlenstoff befilmten TEM-Netzchen hergestellt (siehe Abb. 4.5.a). Dieses Substrat wird auf ca. 120 bis 150 nm geheizt und darauf soviel ZnPc aufgedampft, wie es einer Schichtdicke (ohne Heizung) von 200 nm äquivalent wäre. Ein solcher mit bis zu 1 μm langen ZnPc-Kristalliten bewachsener Lacey-Kohlefilm ist in Abb. 4.5.b dargestellt.

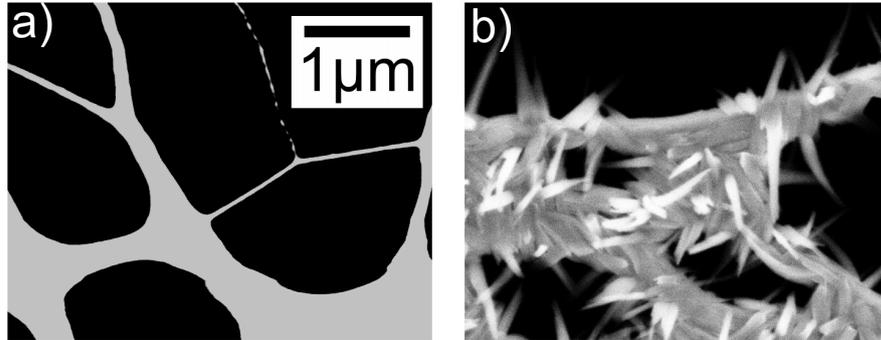


Abb. 4.5: Lacey-Kohlenstoffgewebe (a) und bewachsen mit ZnPc-Kristalliten (b, aufgenommen an einer anderen Stelle). Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (surface electron microscopy, SEM).

Den im Folgenden diskutierten Kristallit zeigt das (elastisch gefilterte) TEM-Bild in Abb. 4.6.a. Der Kristallit ist im betrachteten Ausschnitt leicht geknickt (ca. 7°) und nicht perfekt achsensymmetrisch. Insbesondere an der linken Seite ist der untere Teil heller als oben, also vermutlich ungleichmäßig dick.

Für den gestrichelt umrandeten Bereich zeigen EELS Messungen eine mittlere Plasmonenenergie von $E_P = 22,9$ eV. Die schematische Darstellung zeigt die Positionen, an denen die Dicken- und Plasmonenkarte des Kristallits ausgewertet werden (Karten ohne Abb.). An der Stelle **Q1** beträgt der Durchmesser des Kristallits 30 nm und bei **Q2** am anderen Ende 20 nm. An beiden Stellen werden die Profile quer zur Kristallachse diskutiert. Damit die Längsprofile trotz des leicht geknickten Kristalls achsenparallel verlaufen, werden sie abschnittsweise in **L1** und **L2** erzeugt. Alle Profile werden über einen 10 nm breiten Bereich gemittelt.

Während Gitterreflexe der ZnPc-Schicht innerhalb einer Minute verblassten und für eine reine C₆₀-Schicht sogar Gitterreflexe nach einer gesamten EFTEM-SI Akquisition sichtbar waren, konnten für den freistehenden Kristallit selbst ohne vorherige Strahlexposition keine Gitterstrukturen auf dem Bild erkannt werden. Diese Beobachtung deutet nach Reimer et al. [98] auf eine stärkere Beschädigung von Elementarzellen und damit zwei verschiedener, sich auslöschender, Strukturamplituden hin. In der genannten Referenz wurden für verschiedene polykristalline organische Verbindungen aber keine Änderungen der Kristallitformen oder -größen bei Strahlexposition festgestellt, was im Einklang mit den hier gemachten Beobachtungen an ZnPc und C₆₀ steht. Außerdem wurde in Ref. [98] darauf hingewiesen, dass π -Elektronensysteme zu einer "Erholung" der Elementarzelle führen können, bevor Bindungen aufbrechen. Dies wäre auch eine Erklärung, warum der freistehende ZnPc-Kristallit schneller beschädigt wird als in der Schicht und das C₆₀ mit seinem stärker ausgeprägten π -System langsamer als das ZnPc.

4.2 Abhängigkeit der Plasmonenenergie von der Morphologie

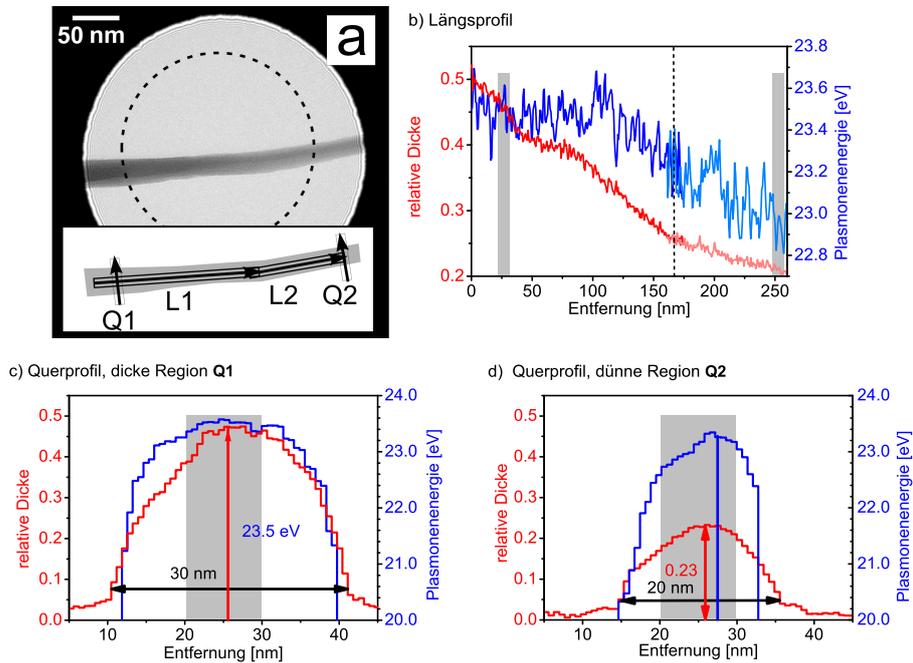


Abb. 4.6: a) TEM-Bild (elastisch gefiltert) eines freistehenden ZnPc-Kristallits. Die gestrichelte Kreislinie markiert den Bereich der EELS Messung. Darunter ist der Kristallit schematisch dargestellt. Angedeutet sind die Richtungen **L1** und **L2** längs der Achse sowie **Q1** und **Q2** quer zur Achse, entlang derer die zugehörige Dicken- und Plasmonenkarte (ohne Darstellung) ausgewertet werden.

b) Profil der Dicke d relativ zur freien Weglänge L_{MF} (rot) und Profil der Plasmonenenergie (blau) entlang der Kristallachse. Die Abschnitte **L1**, **L2**, **Q1**, **Q2** kennzeichnen die entsprechenden Bereiche in (a).

c) Profile im Bereich **Q1** quer zu Kristallachse: gemessene relative Dicke (rot) und gemessene Plasmonenenergie (blau). Der für das Längsprofil ausgewertete Bereich ist grau unterlegt.

d) Profile im Bereich **Q2** quer zur Kristallachse.

Abb. 4.6.b zeigt das Längsprofil der relativen Dicke d/L_{MF} als rote Linie und blau das entsprechende Profil der Plasmonenenergie E_P . Die relative Dicke nimmt kontinuierlich um mehr als die Hälfte ab von 0,50 auf 0,21. Im Vergleich dazu nimmt das Profil von E_P nur geringfügig ab: In den ersten 100 nm variiert E_P um einen konstanten Wert von 23,5 eV und verringert sich erst für $d/L_{MF} < 0,36$, tendenziell dem Verlauf der relativen

Dicke folgend, auf einen (mittleren) Wert von 22,9 eV.

Die für die folgenden Querprofile betrachteten Bereiche **Q1** und **Q2** sind grau unterlegt.

Abb. 4.6.c zeigt die Profile quer zu Kristallachse an der Stelle **Q1**. Das Profil der relativen Dicke (rot) ist leicht asymmetrisch. In der linken Hälfte spiegelt der zunächst geringere Anstieg die auf dem TEM-Bild erkennbare Helligkeitsstufe in dem Kristallit wieder. Im Gegensatz zu dieser Asymmetrie verläuft die Plasmonenenergie E_P auf beiden Seiten der Achsen gleich. Wie schon beim Längsprofil des Kristallits beobachtet, folgt E_P also nicht streng dem Verlauf der relativen Dicke. Zu den Rändern des Kristallits hin nimmt E_P auf ca. 21 eV ab, was als zunehmender Einfluss eines Oberflächenplasmons gewertet wird [97].

Der für das Längsprofil genutzte Bereich ist grau unterlegt und unterstreicht, dass die für das Längsprofil von E_P vorgenommene Mittelung über einen 10 nm breiten Bereich quer zur Achse nahezu dem Maximalwert von 23,5 eV entspricht.

Abb. 4.6.d zeigt die Querprofile an der Stelle **Q2** am dünneren Ende des Kristallits, wo der Durchmesser 20 nm beträgt. Im Vergleich zur Stelle **Q1** beträgt bei **Q2** der Durchmesser $2/3$ während die relative Dicke mit $d/L_{MF} = 0,23$ aber nur der Hälfte entspricht. Ob dabei die Dicke d kleiner als der Durchmesser ist oder die freie Elektronenweglänge L_{MF} größer ist als an der dickeren Stelle **Q1**, kann hier nicht unterschieden werden.

Wesentlich ist, dass im Vergleich zu **Q1** die relative Dicke zwar nur halb so groß ist, gleichzeitig aber im Zentrum des Kristallits die Plasmonenenergie $E_P = 23,3$ eV nur um 0,2 eV verringert ist. Zudem deuten die Ergebnisse darauf hin, dass an der hier dünnen Stelle E_P stärker als bei **Q1** dem asymmetrischen Verlauf der relativen Dicke folgt.

Im grau unterlegten Bereich, in dem für das Längsprofil gemittelt wird, hat das Profil von E_P eine größere Wölbung als bei **Q1**. Der Mittelwert von 22,9 eV ist dementsprechend kleiner als das Maximum von 23,3 eV. D.h. dass E_P im Längsprofil in Abb. 4.6.a an der Stelle **Q2** bereits durch Randeffekte verringert ist.

Die Untersuchungen an einem einzelnen ZnPc-Kristallit zeigen insgesamt, dass die mittlere Plasmonenenergie von 22,9 eV gleich zu dem Durchschnittswert der Schicht ist. Die lokale Plasmonenenergie innerhalb des freistehenden Kristallits nimmt zu den Rändern hin deutlich um ca. 2 eV ab, während sie entlang der Kristallachse trotz Halbierung der relativen Dicke nur um 0,2 eV abnimmt. Damit bestätigen diese Ergebnisse die zuvor für die polykristalline Schicht aufgestellte Vermutung, dass dort die Korrelation von Plasmonenenergie und relativer Dicke von stärkeren Oberflächenplasmonen an den Kristalliträndern verursacht wird und nicht von weniger durchstrahlter Masse.

4.3 Abhängigkeit der Plasmonenenergie von Zusammensetzung der ZnPc/C₆₀-Schicht

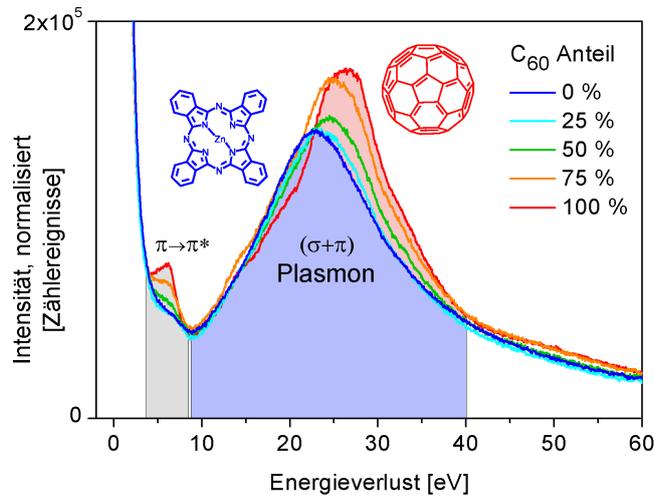


Abb. 4.7: EELS-Spektren von 40 nm dicken Schichten aus reinem ZnPc, reinem C₆₀ und ihren Mischungen.

4.3 Abhängigkeit der Plasmonenenergie von Zusammensetzung der ZnPc/C₆₀-Schicht

In diesem Abschnitt wird untersucht, wie sich die Plasmonenenergie E_P mit der Zusammensetzung von Schichten aus ZnPc und C₆₀ ändert. Dabei ist insbesondere von Interesse, ob der Zusammenhang eindeutig ist, um so für spätere Kartierungen von E_P eine Kalibrierkurve abzuleiten, anhand derer dann auf das lokale Mischungsverhältnis geschlossen werden könnte.

In Abb. 4.7 sind die EELS-Spektren von jeweils 40 nm dicken Schichten aus reinem ZnPc, reinem C₆₀ und aus ko-deponierten Mischungen der beiden Moleküle mit C₆₀-Anteilen von 25%, 50% und 75% dargestellt (Schichtdickenanteile). Alle Spektren sind so normiert, dass ihre Integrale im aufgenommenen Bereich von -5 bis 65 eV gleich sind. Mit wachsendem C₆₀-Anteil nimmt, wie erwartet, der C₆₀-typische $\pi \rightarrow \pi^*$ Peak zu. Gleichzeitig geht die Peakform und -position des $(\sigma + \pi)$ Plasmons kontinuierlich von ZnPc zu C₆₀ über.

Der Zusammenhang zwischen Plasmonenenergie und der Schichtzusammensetzung, angegeben als C₆₀-Anteil, ist in Abb. 4.8 dargestellt. Dabei werden nicht nur verschiedene Mengenverhältnisse betrachtet, sondern auch die Mischschicht- mit der Zweischichtarchitektur verglichen. Jede Probe wurde mit einer Gesamtdicke von 40 nm hergestellt und E_P

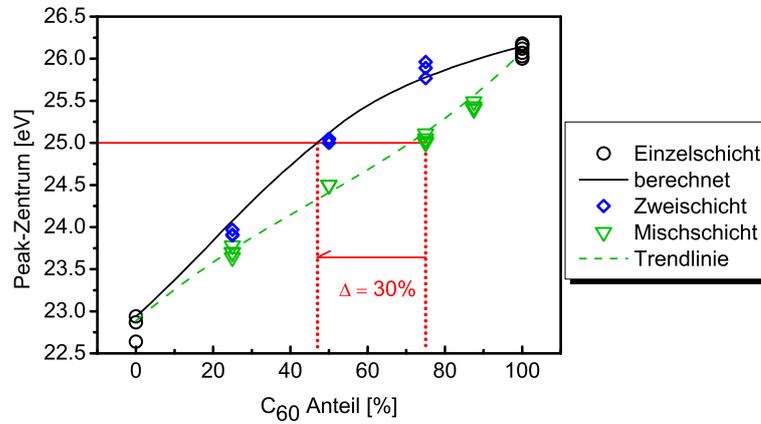


Abb. 4.8: Plasmonenenergie (d.h. das Zentrum c der an den Plasmonenpeak angepassten Gaußkurve) in Abhängigkeit des C₆₀-Anteils. Die Messwerte von reinem ZnPc und C₆₀ sind als Kreise dargestellt. Die berechneten Werte aus der Überlagerung der reinen Spektren sind als durchgezogene Linie eingezeichnet. Die experimentellen Werte der Zweischicht-Proben sind als Rauten dargestellt. Die experimentellen Werte der Mischschichten sind als Dreiecke dargestellt und ihr Verlauf ist mit einer gestrichelten Trendlinie angedeutet. Der horizontale Abstand zwischen den beiden Kurven (roter Pfeil) begrenzt das Vermögen, von einer bestimmten Plasmonenenergie auf den C₆₀-Anteil zu schließen.

wurde an mehreren Stellen bestimmt (nach Kapitel 2.5.1). Innerhalb einer Abweichung von 0,1 eV stimmen die Messwerte der gleichen Probe überein (bis auf einen Ausreißer in 5 ZnPc-Messungen).

Die aus den EELS-Spektren von reinem ZnPc und C₆₀ bestimmten Plasmonenenergien sind als Kreise dargestellt. Die schwarze durchgezogene Linie zeigt den Verlauf der Plasmonenenergie, wie er sich aus der linearen Kombination der reinen Spektren ergibt (gerechnete Überlagerung). Die Linie ist gekrümmt, da für die reinen Materialien die Peakformen ungleich sind.

Der mit Rauten dargestellte Datensatz wurde aus den EELS-Spektren einer Serie von C₆₀/ZnPc-Zweischichtproben mit den Schichtarchitekturen 10 nm/30 nm, 20 nm/20 nm und 30 nm/10 nm gewonnen. Der mit Dreiecken dargestellte Datensatz zeigt hingegen die Plasmonenenergien von Mischschichten, die mit den gleichen C₆₀/ZnPc-Mengenverhältnissen wie die Zweischichtproben hergestellt wurden, sowie zusätzlich eine Probe mit 35 nm/5 nm.

Die Plasmonenenergien der Zweischichtproben stimmen gut mit den Werten aus den

4.3 Abhängigkeit der Plasmonenenergie von Zusammensetzung der ZnPc/C₆₀-Schicht

rechnerisch überlagerten Spektren überein.

Dagegen zeigen die Mischschichten bei gleichen Mengenverhältnissen niedrigere Werte, deren Verlauf mit der gestrichelten Hilfslinie verdeutlicht wird.² Diese Diskrepanz kann unter der Annahme erklärt werden, dass das EELS-Spektrum von C₆₀ empfindlich darauf ist, ob die C₆₀-Moleküle wie in der Mischung tendenziell voneinander getrennt sind oder wie in der Zweischicht in einem kompakten Verbund vorliegen.

Fullerene haben eine hohe Plasmonenfrequenz bzw. -energie auf Grund vieler leicht polarisierbarer Elektronen [99]. In Lösung ist die Polarisierung schwächer als im Festkörper und die Plasmonenfrequenz niedriger [99]. Ein Hinweis darauf, dass die Polarisierbarkeit von C₆₀ in der Mischung mit Phthalocyanin niedriger ist als in der reinen Schicht, ist die deutlich niedrigere Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie von 0,044 eV für CuPc-C₆₀ [81] als 1,5 eV für C₆₀-C₆₀ [79, 80].

Ein weiterer Hinweis auf eine niedrigere Plasmonenenergie "freier" C₆₀-Moleküle ist das Ergebnis aus EELS-Messungen von Keller et al. [100], dass im C₆₀-Gasphasenspektrum bei 26 eV kein Peak vorhanden ist, sondern gegenüber dem Festkörperspektrum um 4 eV verschoben ist.

Eine ähnliche Problematik einer niedrigeren Plasmonenenergie als nach der linearen Kombination der Einzelspektren erwartet, wurde kürzlich ebenfalls in teilweise phasengetrenten Mischungen aus dem Polymer P3HT und dem Fulleren-Derivat PC₆₀BM von Pfanmüller et al. [62] beobachtet und als "dritte Materialphase" interpretiert.

Die empirisch gefundene Beziehung zwischen der C₆₀-Anteil und der Plasmonenenergie (gestrichelte Linie in Abb. 4.8) kann verwendet werden, um bei unbekanntem Mischungsverhältnissen den C₆₀-Prozentanteil mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ abzuschätzen.

Das gilt jedoch nur, sofern in z-Richtung (senkrecht zur Schichtoberfläche) eine ähnliche Durchmischung wie in den hier gemessenen Referenzproben angenommen wird. Dagegen ist wahrscheinlich, dass Agglomerate mit zunehmender Größe die Plasmonenenergie E_P in Richtung der Zweischichtresultate (durchgezogene Linie) verschieben. Für teilweise phasengetrennte Mischschichten, d.h. für einen unbekanntem Schichtaufbau wie er im nächsten Abschnitt untersucht werden soll, ist die Genauigkeit der Abschätzung durch den horizontalen Abstand der Misch- und Zweischicht-Kurve begrenzt (roter Pfeil). Beispielsweise könnte $E_P = 25$ eV ein C₆₀-Gehalt zwischen 45% (Zweischichtwert) und 75% (Mischschichtwert) zugeordnet werden. Wegen dieser großen Spanne werden die folgenden E_P -Kartierungen ausschließlich für qualitative Betrachtungen der Materialverteilung herangezogen.

²Die Hilfslinie wurde (ohne physikalische Bedeutung) mit einem Polynom dritten Grades an die Messwerte angepasst.

4.4 Temperaturinduzierte Phasentrennung in der ZnPc/C₆₀-Mischschicht

Mittels Plasmonenkartierung nach Abschnitt 2.5.1 soll die Phasentrennung von ZnPc und C₆₀ in einer 80 nm Mischschicht (4:5 Dickenverhältnis) charakterisiert werden, die bei ca. 90 °C Substrattemperatur abgeschieden wurde. Eine solche Schicht wurde in einer früheren Studie unserer Gruppe [13] als aktive Schicht in Solarzellen verwendet und außerdem (mit einer Dicke von 200 nm) für Leitfähigkeitsuntersuchungen mittels zeitaufgelöster Terahertz-Spektroskopie zusammen mit A. Bartelt et al. [14]. Im Rahmen dieser Studien konnte für die geheizte Schicht eine Phasentrennung bereits auf konventionellen TEM-Aufnahmen anhand kristalliner C₆₀-Bereiche identifiziert werden.

Zunächst wird eine Serie von energiegefilterten (EF)TEM-Bildern für die bei Raumtemperatur deponierte Mischschicht (40 nm, 1:1 Dickenverhältnis) aus dem vorherigen Abschnitt aufgenommen. Wie Abb. 4.9.a exemplarisch für das EFTEM-Bild bei 25,4 eV zeigt, sind alle Bilder der EFTEM-Serie ohne Merkmale, was bei Deposition bei Raumtemperatur auf eine homogene Schichtdicke und eine gute Durchmischung der beiden Bestandteile hindeutet.

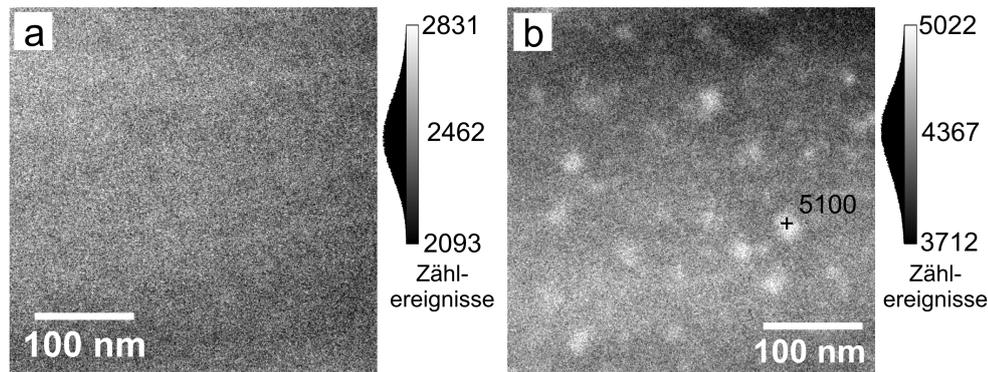


Abb. 4.9: EFTEM-Bilder von ZnPc/C₆₀-Mischschichten im Plasmonenbereich bei 25,4 eV (Spaltbreite 1,7 eV). a) 40 nm dicker Film aufgewachsen bei Raumtemperatur (ca. 25 °C). b) 80 nm dicker Film aufgewachsen bei 90 °C Substrattemperatur. Die Graustufenskalen umfassen jeweils Abweichungen $\pm 15\%$ des entsprechenden Bildmittelwerts.

Bei Betrachtung der bei 90 °C deponierten Schicht erkennt man hingegen im EFTEM-Bild bei 25,4 eV (Abb. 4.9.b) deutlich sich vom Hintergrund abhebende Bereiche mit höherer Intensität. Auf dem einzelnen EFTEM-Bild kann ein solcher Bereich sowohl auf eine erhöhte Probendicke als auch auf eine andere Probenzusammensetzung hindeuten.

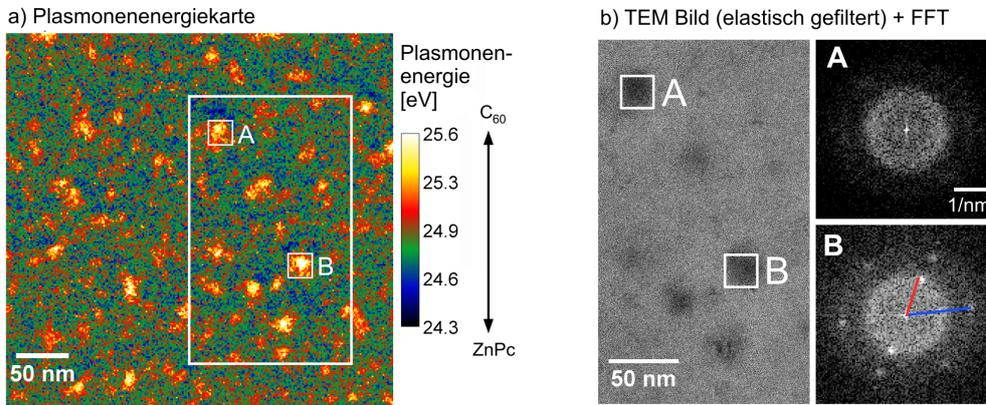


Abb. 4.10: Phasentrennung in einer 80 nm dicken ZnPc/C₆₀-Mischschicht, die bei 90 °C Substrattemperatur aufgedampft wurde. a) Plasmonenkartierung. Zwei C₆₀-reiche Bereiche **A** und **B** sind markiert. b) Das (elastisch gefilterte) TEM Bild des in a) umrandeten Gebiets zeigt Gitterstrukturen nur für Bereich **B** aber nicht für **A**, wie mittels Fast Fourier Transformation (FFT) der beiden Bereiche verdeutlicht wird. Die verdeutlichten Gitterperioden (rot=1,2 nm⁻¹, blau=2 nm⁻¹) weisen auf das Beugungsmuster der [111]-Zone von C₆₀ hin [9].

Erst die aus mehreren EFTEM-Bildern bei unterschiedlichen Verlustenergien erstellte Plasmonenkarte in Abb. 4.10.a ermöglicht eine eindeutige Interpretation.³

Mit Hilfe der Referenzspektren aus dem vorherigen Abschnitt lassen sich die zahlreichen hellen Bereiche mit Durchmesser bis ca. 25 nm als C₆₀-reich identifizieren. Zu beachten ist, dass die Aufsicht die Mittelung über die Gesamtschichtdicke, hier 80 nm, darstellt.

Das in Abb. 4.10.b gezeigte TEM-Bild vom gleichen Probenausschnitt bestätigt die Existenz von C₆₀-Agglomeraten. Viele der dunkleren Bereiche, wie die markierte Stelle **B**, zeigen Gitterinterferenzen (*lattice fringes*), die in den dazugehörigen FFT Bildern verdeutlicht werden. Die Abstände von 4,1 und 5,2 Å stimmen mit den für C₆₀ charakteristischen Gitterabständen überein [9]. Alle anhand des Gitters identifizierbaren dunklen C₆₀-Bereiche im TEM-Bild sind auch auf der Plasmonenkarte als Bereiche mit hoher C₆₀-Konzentration erkennbar. Wie beispielsweise für Bereich **A**, gilt dies aber nicht immer umgekehrt. Nur für geeignet zum Elektronenstrahl orientierte Kristallite können Gitterstrukturen beobachtet werden. Dagegen wurde von Daniels et al. [60] für einen

³Dafür wurde eine EFTEM Serie von 15 eV bis 35 eV mit einem Abstand von 0,8 eV und einer Spaltbreite von 1,7 eV aufgenommen. Die einzelnen Bilder mit einer Größe von 367 nm × 367 nm wurden mit 4-fachem CCD-binning aufgenommen, d.h. 512 × 512 Pixel, und bei Beleuchtungsindex=12 über 4 jeweils 3 Sekunden lange Belichtungen summiert. Die Elektronendosis für die gesamte Datenakquisition beträgt ungefähr 2 × 10⁶ e⁻/nm².

Graphit-Kristall gezeigt, dass die detektierte Plasmonenenergie unempfindlich für die Orientierung des Kristalls war.

Auch die meisten der hellen Bereiche in Abb. 4.10.b lassen schwache C₆₀-Gitterstrukturen erkennen. Dies bestätigt, dass reines C₆₀ auch außerhalb der größeren, dunkleren Agglomerate existiert und diese möglicherweise verbindet.

Während beide Abbildungsmethoden die Präsenz von C₆₀-Agglomeraten in der Mischung anzeigen, werden mit keiner der Methoden ZnPc Agglomerate beobachtet. Allerdings könnte kristallines ZnPc auf dem TEM-Bild mit den hier genutzten Bedingungen (insbesondere $U_a = 200$ kV, keine Kühlung⁴) kaum detektiert werden. Beugungsmuster von einer reinen ZnPc-Schicht verblassten in weniger als 1 Minute. Dagegen zeigten die C₆₀-Bereiche in der Mischung (sowie eine reine Schicht) Gitterinterferenzen auch noch nach der ca. 15 minütigen Akquisition der EFTEM-Bilderserie. Dementsprechend belegt insbesondere die Plasmonenkarte, dass die Bildung von C₆₀-Agglomeraten wahrscheinlicher ist als die von ZnPc[13].

Die TEM-Untersuchungen visualisieren die Phasentrennung von ZnPc und C₆₀ bei gleichzeitiger Deposition auf ein geheiztes Substrat. Damit wird eine vorteilhaftere Morphologie des Donator/Akzeptor-Heterokontakts bestätigt, auf die in Ref. [20, 45, 21, 27, 13, 12, 14] die erhöhte Effizienz der Solarzellen zurückgeführt wurden. Die Entmischung führt zu kürzeren Transportpfaden für die Ladungsträger und die Exzitonen können in den bis zu 25 nm großen C₆₀-Agglomeraten immer noch leicht den Heterokontakt erreichen.

4.5 Temperaturinduzierte Agglomeration in der ZnPc/C₆₀-Multischicht

In Abschnitt 3.2 wurden ZnPc/C₆₀-Multischichtsolarzellen⁵ elektrisch untersucht, wobei Multischichten bei Raumtemperatur (Solarzellen vom Typ *Multi-RT*) und auf ein geheiztes Substrat (ca. 80 °C, Typ *Multi-HT*) aufgewachsen wurden. Insbesondere aus dem mehr als doppelt so hohen Kurzschlussstrom für *Multi-RT* wurde gefolgert, dass auf dem geheizten Substrat eine Agglomeration der Phasen stattfindet. In diesem Abschnitt soll diese Schlussfolgerung mittels Plasmonenenergiekartierung von Ultramikrotomie-Querschnitten⁶ der Solarzellen vom Typ *Multi-RT* und *Multi-HT* überprüft werden.

⁴Die Probenkühlung während der Bestrahlung, wie in einem "Cryo-TEM", vermindert Beschädigungen durch Sekundärelektronen und durch freie Radikale.

⁵"Multischicht" bezeichnet hier eine wechselweise Deposition von sehr dünnen (nominell 3 nm) Schichten, die sich noch nicht vollständig überdecken. Siehe Abschnitt 3.2.

⁶Zur Präparation siehe Abschnitt 2.2.

Plasmonenkartierung zur Aufklärung des vertikalen Schichtaufbaus

Zunächst wird anhand einer definierten Abfolge von dickeren, geschlossenen, ZnPc- und C₆₀-Schichten beurteilt, inwieweit sich die Präparation mittels Ultramikrotomie zusammen mit der Plasmonenkartierung zur Aufklärung des vertikalen Schichtaufbaus eignet. Dafür wurde ein Schichtstapel aus 20 nm C₆₀/20 nm ZnPc/10 nm C₆₀/10 nm ZnPc/30 nm C₆₀ bei Raumtemperatur auf ein Glassubstrat aufgedampft.⁷ Der Ultramikrotomie-Querschnitt wurde ohne Einbettung oder Verklebung nach Abschnitt 2.2 präpariert, so dass die organische Schicht bei der Herstellung des TEM-Präparats nur mit Wasser, nicht aber mit organischen Substanzen in Berührung kommt.

Abb. 4.11 zeigt von derselben Probenstelle in (a) das elastisch gefilterte TEM-Bild (“EFTEM-Bild bei 0 eV”, das einem “konventionellen” TEM-Bild mit erhöhtem Kontrast entspricht, die zugehörige Kartierung der Kristallinität (b) und die Plasmonenkarte (c). Auf allen drei Bildern deutet ein Messbalken den nominellen Aufbau an, wobei weiß für C₆₀ und schwarz für ZnPc steht. Rechts von jedem Bild ist das Linienprofil gemittelt über den weiß umrandeten Bereich dargestellt.

⁷Die Schichtdicken wurden hier größer gewählt als die nominellen Dicken in den später zu untersuchenden “Multischichten”, damit hier eine vollständige Überdeckung der einzelnen Schichten gewährleistet ist (geschlossene ZnPc Schichten ab einer Dicke > 7 nm [10]).

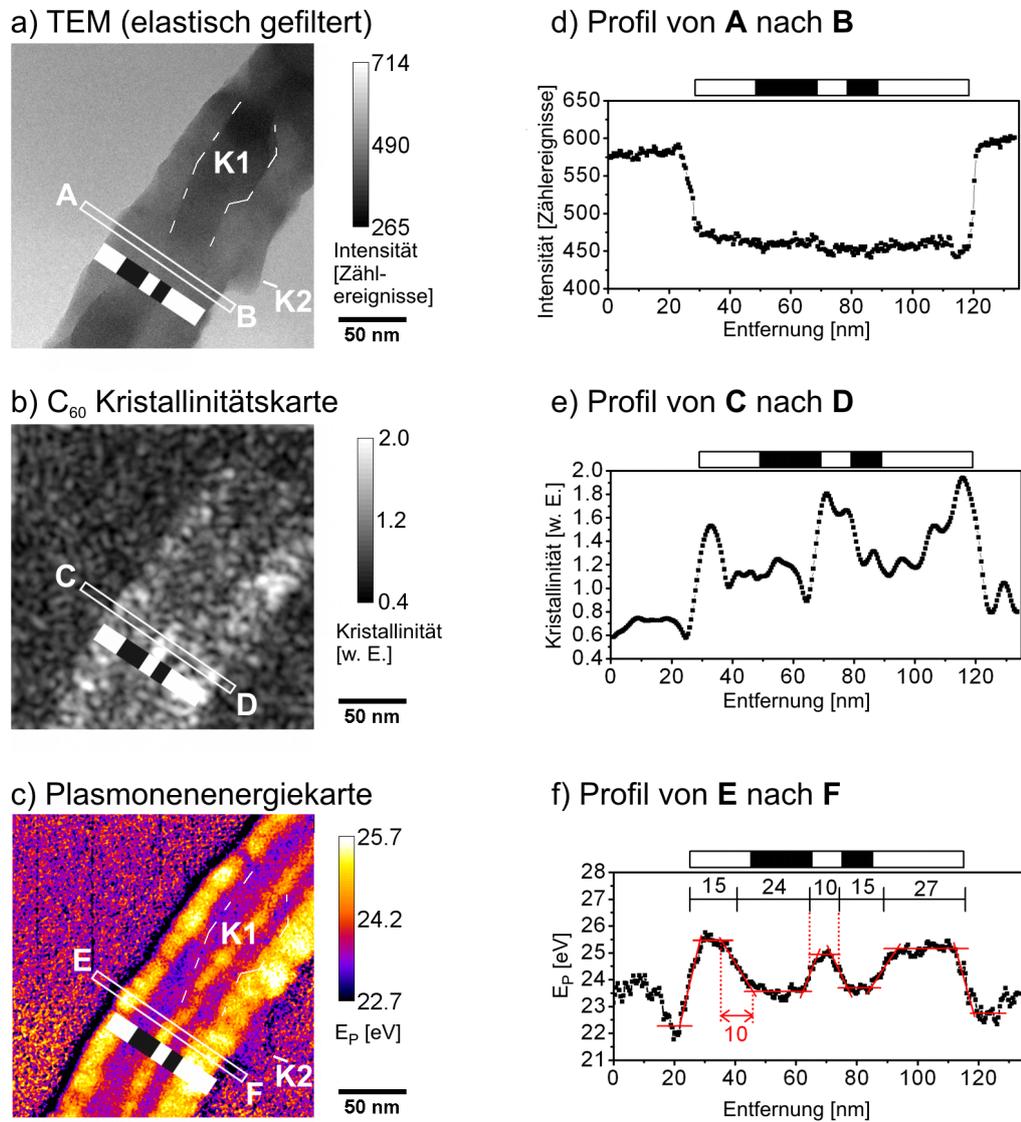


Abb. 4.11: Querschnitt durch einen Schichtstapel aus ZnPc und C₆₀ (abgelöst vom Substrat). Die nominelle Architektur des bei Raumtemperatur deponierten Stapels beträgt 20 nm C₆₀/20 nm ZnPc/10 nm C₆₀/10 nm ZnPc/30 nm C₆₀ und ist in beiden Bildern als Balken angedeutet (weiß=C₆₀, schwarz=ZnPc). a) TEM-Bild (elastisch gefiltert). b) C₆₀-“Kristallinitätskarte” aus gemittelten digitalen Dunkelfeldbildern. c) Plasmonenkarte. d)-f) Linienprofile zu den weiß umrandeten Gebiete in den Bildern. Das Profil der Plasmonenenergie (f) ist abschnittsweise mit Geraden angepasst (rot). Aus den Mitten der Flanken werden die Einzelschichtdicken bestimmt (Skala oben).

Bereits auf TEM-Bild (Abb. 4.11.a) deutet die gute Übereinstimmung des Messbalkens mit der Breite des Schnittbands darauf hin, dass das Schnittband kaum verdreht oder verzerrt ist. Beim Schneiden hat sich die Organik vom Glassubstrat abgelöst. Die glatte Kante der linken Seite lässt vermuten, dass dies die ursprünglich dem Substrat zugewandte Seite ist. Das Linienprofil der Bildintensität von **A** nach **B** (d) verdeutlicht, dass die Helligkeitswerte an dieser Stelle keine Rückschlüsse auf die Probenzusammensetzung liefern.

Die dunkleren Stellen in Abb. 4.11.a, z.B. bei **K1**, lassen dort eine größere Dicke des Schnittbandes vermuten. Entsprechend der (nicht gezeigten) Dickenkarte beträgt zwischen **A** und **B** die relative Dicke $d/L_{MF} \approx 0,3$ (d.h. 40 nm) und bei **K1** maximal $d/L_{MF} \approx 0,5$ (für die Unterlage aus amorphem Kohlenstoff ist $d/L_{MF} \approx 0,1$). Wahrscheinlich wurden beim Schneiden nicht alle Kristallite glatt durchtrennt. Die längliche dunkle Stelle **K1** sowie die Stelle **K2** können ihrer Form nach als ZnPc-Kristallite gedeutet werden. Gitterinterferenzen von ZnPc sind an diesen oder anderen Stellen aber nicht erkennbar. Wie bereits in Abschnitt 4.4 festgestellt, liegt das vermutlich an der Empfindlichkeit der kristallinen Ordnung gegenüber der Bestrahlung.

Dagegen sind in Abb. 4.11.a mehrere Stellen mit Interferenzen des C₆₀-Gitters erkennbar. Ihre Verteilung zeigt die aus mehreren "digitalen Dunkelfeldbildern" gemittelte Kristallinitätskarte (b), die mit Hilfe des ImageJ-Plugins "Digital Darkfield Decompositions" generiert wurde.⁸ Dabei wurde im FFT-Bild jeweils ein Gitterreflex ausgewählt (siehe Anhang 5.2) und die Amplitude der entsprechenden Raumfrequenzen kartiert. In der Kristallinitätskarte sind Stellen mit stärker auftretenden C₆₀-Gitterinterferenzen heller kodiert. Nicht überall, aber doch stellenweise kann der Verlauf der C₆₀-Schichten anhand ihrer Kristallinität erahnt werden, wie mit dem Linienprofil von **C** nach **D** verdeutlicht (Abb. 4.11.e).

Die Plasmonenenergiekarte (Abb. 4.11.c) zeigt hingegen deutlich und durchgehend die chemische Zusammensetzung des Schnittbands und demonstriert gegenüber der Kristallinitätskarte eine wesentlich verbesserte Möglichkeit der Phasenidentifizierung.

Die Schichtung ist über den gesamten Bildausschnitt kaum verzerrt und entspricht dem nominellen Aufbau, den der schwarz-weiße Messbalken andeutet.

Entsprechend den Plasmonenenergien von 23 eV für reines ZnPc und 26 eV für reines C₆₀ (siehe Abschnitt 4.1) wird auf der Plasmonenenergiekarte C₆₀ von höheren Energiewerten um 25 eV repräsentiert. Dabei sind die Plasmonenenergien des Schnittbandes mit der des unterliegenden Kohlenstofffilms von 23,6 eV überlagert. Da die über das Band herausragende Stelle **K2** auf der Plasmonenkarte nicht von der Unterlage zu unterscheiden ist, handelt es sich vermutlich nicht um C₆₀ sondern um ZnPc, das beim Schneiden verschoben wurde.

⁸<http://www.umsl.edu/~fraundorfp/dgtldffd.html>

Abb. 4.11.f zeigt das Linienprofil der Plasmonenenergie von **E** nach **F**. Auffällig sind die niedrigeren Energien am äußeren Rand des Schnittbands, die wie in Abschnitt 4.2 auf Anregung niederenergetischer Oberflächenplasmonen zurückgeführt werden.

Zur Bestimmung der Einzelschichtdicken wird das Profil abschnittsweise mit Geraden angepasst und die Abstände von Mitte zu Mitte der Flanken gemessen. Die Ergebnisse stimmen innerhalb ± 5 nm mit den nominellen Schichtdicken überein. Gleichzeitig ist die Breite der Flanken ≤ 10 nm. Damit wird das hier erreichte Auflösungsvermögen der Schichtdicke zu ± 5 nm abgeschätzt.

Querschnitte der Multischicht-Solarzellen

Abb. 4.12 zeigt TEM-Bilder (elastisch gefiltert) von Querschnitten der Solarzellen *Multi-RT* (a) und *Multi-HT* (b).⁹ Während die Organik noch mit dem ITO verbunden ist, hat sich die Metallelektrode beim Schneiden von der Organik abgelöst. Das spröde ITO bricht beim Schneiden, so dass keine langen Schnittbänder vorliegen sondern ca. 35 nm große Stücke, die aber teilweise noch über die Organik verbunden sind.

Sowohl auf den TEM-Bildern (Abb. 4.12.a und b) als auch auf den Plasmonenkarten (c und d) symbolisiert der weiße Balken die nominelle Dicke der Multischicht von 48 nm und der schwarze Balken die nominell 35 nm dicke C₆₀-Schicht. Während sich auf den TEM-Bildern die Multi- und die C₆₀-Schicht nicht unterscheiden lassen, gelingt dies auf den Plasmonenkarten.¹⁰

Trotz Verzerrungen des Schnittbandes an den Rändern ist in (c) die Schichtung gut erkennbar. Überraschenderweise variiert die Plasmonenenergie E_P in der Multischicht auf einer Längenskala von ca. 50 nm. Vermutlich gibt dieser Effekt aber nicht Unterschiede der chemischen Zusammensetzung wieder, sondern ist Folge von Dehnungen und Stauchungen. Dafür spricht, dass zum einen auch für die reine C₆₀-Schicht ein Krepp-Effekt erkennbar ist. Zum anderen liegen die Verzerrungen der ITO-Schicht auf der gleichen Größenskala wie die E_P Schwankungen der darüber liegenden Multischicht. Beispielsweise ist mit **A** eine Stelle markiert, wo sich ein Riss durch die Organik zieht und darunter bei **B** auch das ITO aufgerissen ist. Allgemein ist an gedehnten Stellen die Elektronendichte n geringer und nach Gleichung 2.1 ebenso E_P [56].¹¹

Die auf das geheizte Substrat aufgedampfte Multischicht *Multi-HT* lässt auf der Plasmonenkarte (d) ca. 15 nm große Bereiche mit $E_P \approx 25$ eV erkennen (markiert mit **C**). Diese Strukturen, die kleiner sind als die mechanischen Störungen des Schnittbandes (wie hier z.B. Bereich **D**) und für *Multi-RT* nicht sichtbar sind, werden als C₆₀-reiche

⁹Dicke der Schnittbänder ca. 30 bis 40 nm, die Kohlenstoffunterlage ist für Multi-RT ungefähr gleich dick wie die Schnittbänder und für MultiHT ungefähr halb so dick.

¹⁰Eine Visualisierung der einzelnen, nominell 3 nm dünnen Lagen in der Multischicht wird jedoch auf Grund des Auflösungsvermögens von ± 5 nm nicht erwartet.

¹¹Dieser Effekt wurde in der Literatur auch ausgenutzt, um Spannungen in einer Probe zu kartieren (siehe Ref. [56] und Referenzen darin).

Stellen identifiziert.¹² Damit wird die in Abschnitt 3.2 vermutete Agglomeration in *Multi-HT* bestätigt. Die Größenskala der visualisierten Phasen liegt im Bereich der Exzitonendiffusionslängen. Exzitonen können also zur Phasengrenze diffundieren und gleichzeitig wird der Ladungstransport durch kürzere Pfade zu den Elektroden verbessert, wie es die experimentellen Solarzellenergebnisse nahe gelegt haben.

Zuverlässige Aussagen über Kristallinität können angesichts der hier vorliegenden sehr dünnen und strahlempfindlichen Proben nicht getroffen werden. Hier sind weitere Untersuchungen zum einen von dickeren Schnittbändern und zum anderen in einem Cryo-TEM vielversprechend, wo die Kühlung mit flüssigem Stickstoff Beschädigungen durch Sekundärelektronen und durch freie Radikale mindert.

¹²Die Materialidentifikation anhand von Kristallinität gelingt hier, selbst für die reine C₆₀-Schicht, noch weniger gut als in Abb. 4.11.

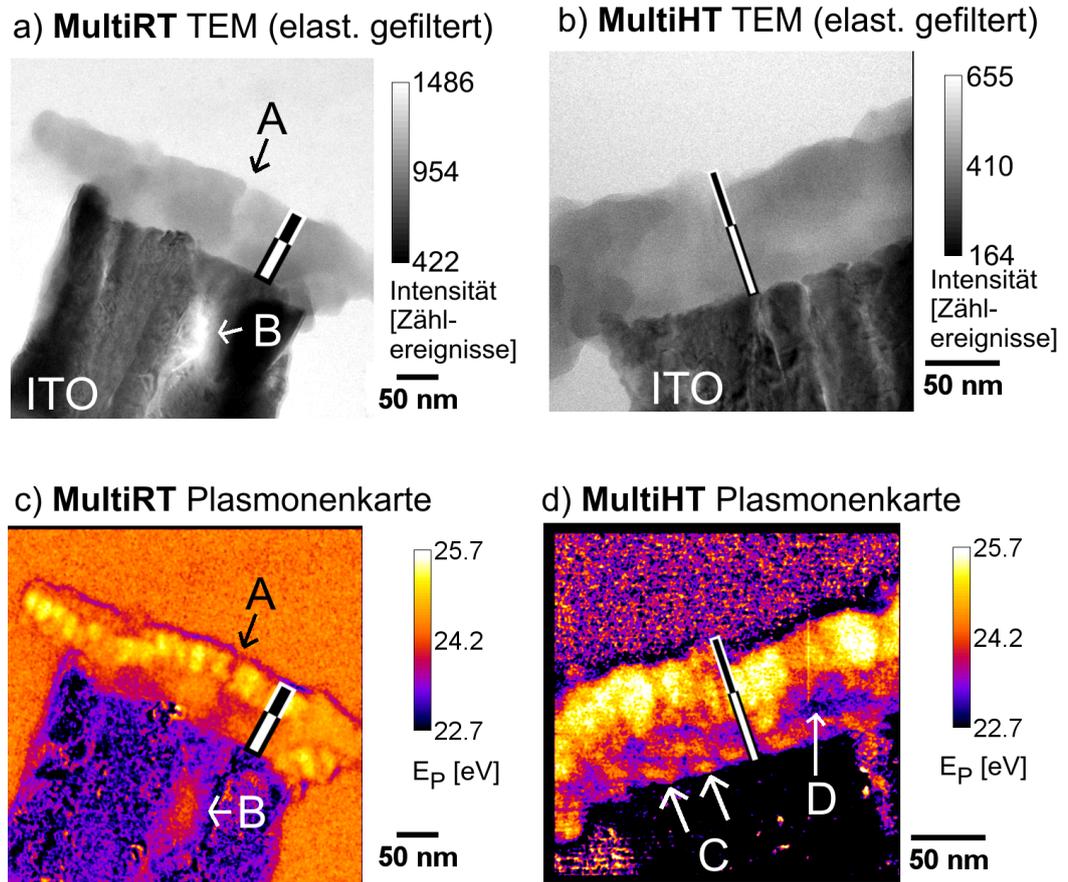


Abb. 4.12: EFTEM Bilder bei 0 eV vom Querschnitt einer *Multi-RT* (a) und *Multi-HT* Solarzelle (b). Darunter sind die dazugehörigen Plasmonenenergiekarten dargestellt. In allen Bildern kennzeichnet der weiße Balken die nominell 48 nm dicke Multischicht und der schwarze Balken die 35 nm dicke C₆₀-Schicht. Man beachte die ungleichen Längenskalen für *Multi-RT* (a, c) und *Multi-HT* (b, d).

5 Aufklärung der Phasentrennung in Polymer-Mischschichten

In diesem Kapitel werden mittels Plasmonenkartierung Mischschichten aus Polymeren und Fullenderivaten untersucht, wie sie als photoaktive Schichten in organischen Solarzellen Verwendung finden. Dazu wird das in Kapitel 2 vorgestellte und in Kapitel 4 an Mischungen aus Zink-Phthalocyanin und C_{60} erprobte Verfahren genutzt.

In Abschnitt 5.1 soll die Phasentrennung in einer ausgeheizten Mischung aus P3HT und $PC_{60}BM$ basierend auf verschiedenen Plasmonenenergien der beiden Komponenten visualisiert werden, wie es für dieses Materialsystem auch in der Literatur gelungen ist [61, 62]. Hier soll mit der Plasmonenkartierung insbesondere die Verteilung von amorphen P3HT Bereichen aufgeklärt werden.

In Abschnitt 5.2 wird angestrebt, die Nanomorphologie in Mischungen aus PCPDTBT und $PC_{70}BM$ in Abhängigkeit der Konzentration eines Lösungsmitteladditivs erstmals mittels Plasmonenkartierung aufzuklären. Diese kontrastreichen Abbildungen sollen in Zusammenarbeit mit S. Albrecht et al. [101, 102] zum Verständnis der Ladungsträgerdynamik in phasenseparierten PCPDTBT/ $PC_{70}BM$ -Mischschichten beitragen.

5.1 Phasentrennung in einer geheizten P3HT/ $PC_{60}BM$ -Mischschicht

Die Donator-/Akzeptorkombination aus Poly(3-hexylthiophen), kurz P3HT, und Phenyl- C_{60} -Butylsäure-Methylester $PC_{60}BM$, wird oft als Standard für organische Polymer-solarzellen betrachtet [103]. Für hohe Leistungsparameter der Solarzellen, insbesondere Kurzschlussstrom und Füllfaktor, ist die gezielte Phasentrennung der beiden Komponenten von hoher Bedeutung.

In der Literatur [104, 87] ist bekannt, dass sich durch Ausheizen der Mischschicht die P3HT Polymerketten zu faserförmigen, kristallinen Strukturen (*"fibers"*, *"nanorods"*) anordnen, die wenige Nanometer breit und bis zu einigen Mikrometern lang sind. Zur Analyse solcher Morphologien wurden von van Bavel et al. [87, 105] tomographische Abbildungen vorgestellt, die auf Basis von konventionellen TEM-Bildern¹ in einem

¹In den Studien von van Bavel [87, 105] erkennt man, dass der Phasenkontrast durch Defokussierung erhöht wurde (wie auch in Ref. [61] angemerkt).

Cryo-TEM erzeugt wurden (Probenkühlung mit flüssigem Stickstoff um Schäden durch Bestrahlung zu reduzieren).

Trotz der ähnlichen chemischen Zusammensetzung der beiden Komponenten gelang in diesen Studien eine Abgrenzung auf Grund der Kristallinität und der geringeren Massendichte der P3HT-Fasern ($1,1 \text{ g cm}^{-3}$) im Vergleich mit PC₆₀BM ($1,5 \text{ g cm}^{-3}$).

In Ref. [105] wurde angesprochen, dass der nicht-kristalline Rest des P3HT jedoch kaum visualisiert werden konnte und um die Fasern herum lokalisiert vermutet wird:

“Unlike crystalline P3HT nanowires, the rest of P3HT (in the amorphous form or in a form of small imperfect crystals) does not have sufficient contrast with PCBM and can hardly be visualized. However, it is most likely that (most of) the amorphous P3HT is located around the highly crystalline nanowires, as is generally the case in chain-folded polymer crystals.“

In der vorliegenden Arbeit soll demonstriert werden, dass die getrennten Phasen einer ca. 90 nm dicken, bei 130 °C für 20 min ausgeheizten P3HT/PC₆₀BM-Mischschicht² mittels Plasmonenkartierung ähnlich wie in einem Bericht von Herzing et al. [61] unterscheidbar abgebildet werden können.

Abb. 5.1.a zeigt das elastisch gefilterte TEM-Bild (“EFTEM 0 eV”). Das Bild-im-Bild zeigt das Elektronenbeugungsmuster einer benachbarten Stelle ohne vorherige Strahlexposition. Man erkennt schwach die Debye-Scherrer-Ringe von PC₆₀BM (innen, entsprechend einem Gitterabstand von 4,6 Å [105]) und P3HT (außen, entsprechend einem Gitterabstand von 3,9 Å [105]). Allerdings verblassen die Debye-Scherrer-Ringe innerhalb weniger Sekunden unter den hier benutzten Standardeinstellungen (Raumtemperatur, $U_a = 200 \text{ kV}$), genauso wie für eine reine P3HT-Schicht und ca. eine Größenordnung schneller als für die reine ZnPc-Schicht im vorherigen Kapitel 3.³ Entsprechend enthält das TEM-Bild kaum Beugungscontrast.

Basis für die spektralen Abbildungen sind die mittels EELS bestimmten unterschiedlichen Plasmonenenergien der beiden Komponenten von 22,7 eV für P3HT und 25,4 eV für PC₆₀BM (ähnlich zu den Messwerten von 22,2 eV bzw. 25,5 eV in Ref. [61]).

Entsprechend den Plasmonenenergien der Komponenten erscheinen auf dem bei $E_{Verlust} = 19,8 \text{ eV}$ aufgenommenen EFTEM-Bild der Mischschicht (Abb. 5.1.b) P3HT-reiche Regionen hell und PC₆₀BM-reiche Regionen dunkel (unter Annahme einer homogenen Dicke). Umgekehrte Helligkeitsverhältnisse gelten für das EFTEM-Bild bei 18,6 eV, wo PC₆₀BM stärker streut.

Durch den plasmonischen Kontrast sind faserförmige Strukturen besser sichtbar als

²Zur Verfügung gestellt von der AG Neher, Universität Potsdam.

³Ein ausgeprägter Ring für die reine P3HT-Probe war nur dann sichtbar, wenn die Probe permanent unter dem Strahl verfahren wurde (mit ca. 30 nms^{-1} für eine beleuchtete Fläche mit ca. 300 nm Durchmesser).

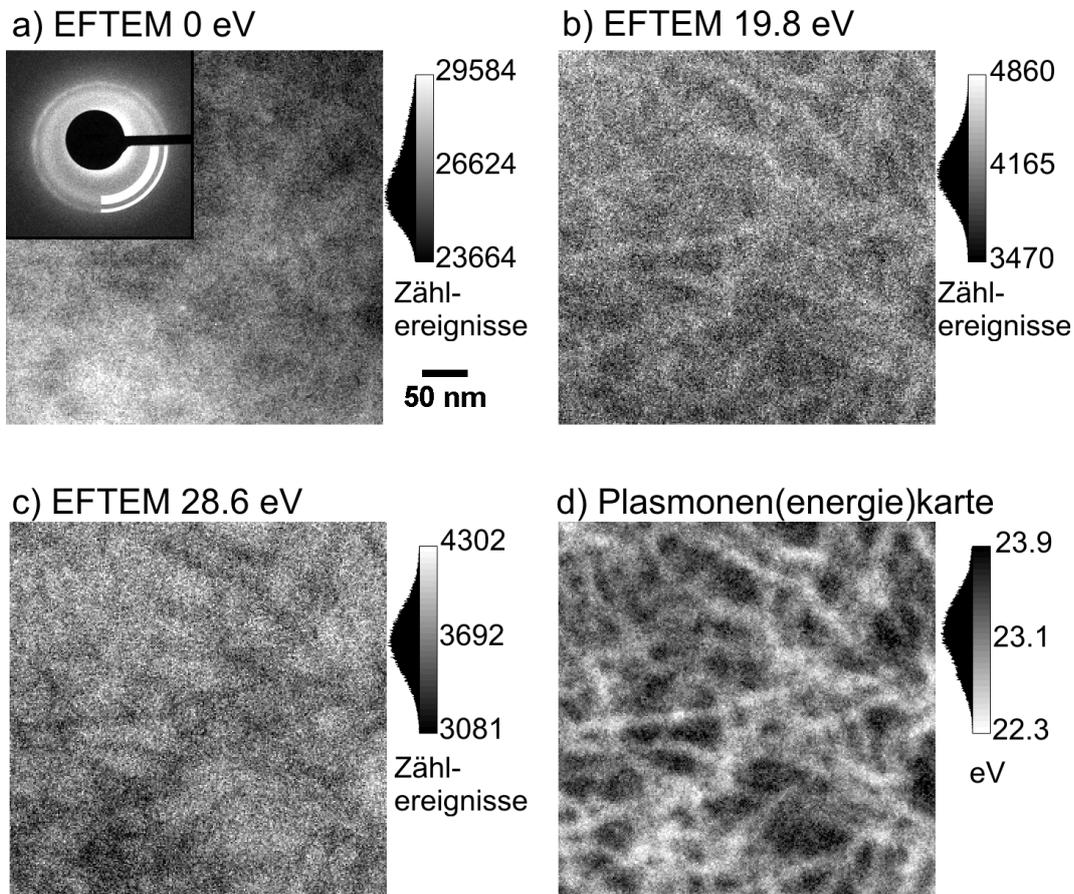


Abb. 5.1: Phasentrennung in einem ca. 90 nm dicken P3HT/PC₆₀BM-Mischfilm, der bei 130 °C für 20 min ausgeheizt wurde. Alle vier Bilder zeigen den gleichen Probenausschnitt. Die Längenskala ist für alle Bilder gleich, ebenso die Größe von 256 × 256 Pixel. a) EFTEM-Bild bei 0 eV. *Bild im Bild*: Elektronenbeugungsmuster. Verdeutlicht sind die Debye-Scherrer-Ringe von P3HT (außen) und PCBM (innen). b) EFTEM-Aufnahme bei 19,8 eV. c) EFTEM-Aufnahme bei 26,8 eV. d) Plasmonenenergie-Karte.

im elastisch gefilterten TEM-Bild (a).⁴ Dieses Ergebnis demonstriert, dass durch die Strahlexposition zwar die regelmäßige Anordnung der Polymerketten gestört worden ist [93], was zu dem schwachen Beugungscontrast auf dem TEM-Bild führt. Die faserförmige

⁴Das elastisch gefilterte TEM-Bild ist prinzipiell bereits kontrastreicher als das "klassische", d.h. ungefilterte, TEM-Bild (hier ohne Darstellung).

Morphologie des P3HT ist aber weiter vorhanden wie durch spektroskopischen Kontrast sichtbar ist.

Abb. 5.1.d zeigt die Plasmonen(energie)karte, die wie in Kap. 2.5.1 beschrieben aus einer Serie von EFTEM-Bildern gewonnen wurde.⁵ Die Plasmonenkarte lässt die Fasern noch deutlicher hervortreten und steht in Übereinstimmung mit den Kartierungen von Herzing et al. [61] (wo die pixelweise Auswertung der Spektren mittels Hauptkomponentenanalyse statt wie hier mit Gauß-Anpassung erfolgte). Unabhängig von Masse-Dickenkontrasten, wie in den EFTEM-Bildern möglich, sind die Fasern erkennbar und eindeutig als P3HT identifizierbar.

Der spektrale Kontrast ermöglicht die Materialidentifikation auch von amorphen Bereichen. Die kompakteren Agglomerate an Stellen, wo mehrere Fasern aufeinander treffen, können auf der Plasmonenkarte eindeutig als P3HT-reiche Regionen identifiziert werden. Dieser Befund bestätigt die oben zitierte Vermutung von van Bavel et al. [105], dass “wahrscheinlich das amorphe P3HT (bzw. der meiste Teil davon) um die hochkristallinen Nanodrähte herum lokalisiert ist, wie es generell der Fall in kettenweise gefalteten Polymeren ist”.

5.2 Phasentrennung in PCPDTBT/PC₇₀BM-Mischschichten bei Zugabe von DIO

Konjugierte Polymere mit kleiner Bandlücke versprechen die Ausnutzung des Sonnenspektrums über einen weiten Bereich. Ein prominenter Vertreter dieser Gruppe mit einer Bandlücke von ca. 1,45 eV ist Poly[2,6-(4,4-bis-(2-Ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4b0]Dithiophen)-alt-4,7-(2,1,3-Benzothiadiazol)], kurz PCPDTBT (Abb. 5.2 rechts) [106]. Mischungen von PCPDTBT als Donormaterial mit dem Fulleren-Derivat Phenyl-C₇₀-Butylsäure-Methylester, kurz PC₇₀BM, als Akzeptor zeigen hohe externe Quantenausbeuten über das gesamte sichtbare Spektrum hinaus bis 800 nm, was zu einem der bisher höchsten Kurzschlussströme für Mischschichtsolarzellen mit nur einer photoaktiven Schicht geführt hat (d.h. ohne Notwendigkeit einer “Tandem-Architektur” aus zwei unterschiedlichen Mischungen) [102].

Durch Zugabe des Lösungsmitteladditivs Diiodoktan (DIO) bei der Herstellung der PCPDTBT/PC₇₀BM-Mischschicht konnte eine Verdopplung der Solarzelleneffizienz auf

⁵Parameter: EFTEM-SI für die Plasmonenkarte (Abb. 5.1.d) zwischen 15 eV und 35 eV mit einer Schrittweite von 0,8 eV und einer Spaltbreite von 1,7 eV. Für jede Energie wurden drei Aufnahmen mit je 2 Sekunden Belichtungszeit, Beleuchtungsindex 11 und 8-fachem CCD-Binning akkumuliert (Bildgröße 256 × 256 Pixel mit 0,4 Pixel/nm). Die EFTEM-Bilder bei 19,8 und 18,6 eV (Abb. 5.1.b und c) sind Teil dieser Serie. Das EFTEM-Bild bei 0 eV (Abb. 5.1.a) entstand aus nur einer Aufnahme, 8-fachem Binning (2-fach Hardware, 4-fach Software) und sonst gleichen Parametern. Ohne Objektivblende.

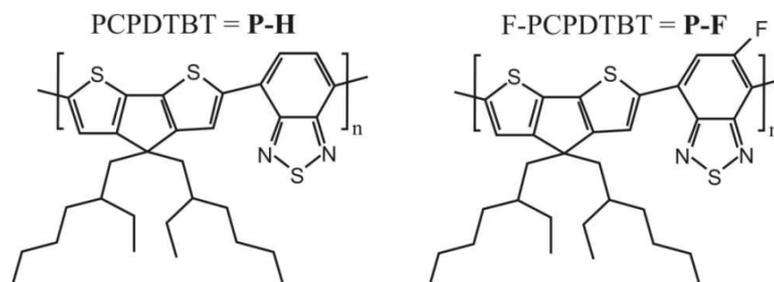


Abb. 5.2: Strukturformeln von PCPDTBT (“P-H”) und F-PCPDTBT (“P-F”). Reproduziert aus Schema 1 in Ref. [102].

bis zu 5,5% gezeigt werden [107, 108]. Um einen Zusammenhang mit einer geänderten Nanomorphologie zu zeigen, ist eine Abbildungsmethode nötig, die zwischen PCPDTBT und PC₇₀BM unterscheiden kann. Lee et al. [108] lösten für eine kontrastreiche TEM-Abbildung zunächst das PCBM aus der Verbundschicht heraus und bildeten dann das übrig gebliebene Polymernetzwerk ab. Dazu merkten die Autoren an:

“With this approach, we can directly probe the exposed polymer networks (rather than indirectly infer the regions of PCPDTBT and C71-PCBM in the BHJ films using conventional AFM and TEM tools).”

Einen Eindruck von unterschiedlich starker Phasentrennung in PCPDTBT/PC₇₀BM-Mischungen können auch defokussierte TEM-Aufnahmen der Mischschicht vermitteln, wie von Morana et al. demonstriert [109] (“acquired under opportune defocusing conditions”), aber ohne Identifikation der Phasen und nur bei kleineren Vergrößerungen.

Um die Phasentrennung ohne eine zusätzliche Behandlung der PCPDTBT/PC₇₀BM Mischschicht im einstelligen Nanometerbereich zu charakterisieren, wird in der vorliegenden Arbeit die in Kapitel 2.5.1 vorgestellte Plasmonenkartierung angewendet. Die hier durchgeführten Kartierungen sind Teil der gemeinsamen Studien mit S. Albrecht et al. [102] zum Generations- und Rekombinationsverhalten der Ladungsträger in Abhängigkeit der DIO-Konzentration von 0%, 1% und 3%. Dazu werden sowohl 3:1 Mischungen (Gewichtsanteile) von PC₇₀BM mit PCPDTBT (“P-H 0%”, “P-H 1%”, “P-H 3%”) als auch Mischungen mit dem fluoridierten (F-)PCPDTBT⁶ (“P-F 0%”, “P-F 1%”, “P-F 3%”) untersucht (Abb. 5.2 rechts). Für die TEM-Untersuchungen wurden Schichten mit Dicken zwischen 55 und 65 nm auf PEDOT:PSS-Substrate aufgeschleudert⁷ und in Wasser abgelöst (nach Abschnitt 2.2).

⁶Synthetisiert von S. Janietz, Fraunhofer IAP, Golm.

⁷Schichtherstellung von S. Albrecht, Universität Potsdam.

Plasmonenenergien von PCPDTBT und PC₇₀BM

EELS-Spektren reiner Schichten aus F-PCPDTBT und PC₇₀BM sind in Abb. 5.3 dargestellt. Die Plasmonenenergie von PC₇₀BM liegt bei $E_P = 25,1 \text{ eV}$ und für F-PCPDTBT bei $E_P = 22,4 \text{ eV}$ (bzw. $22,2 \text{ eV}$ für das unfluorierte PCPDTBT).

Ebenfalls dargestellt ist das Spektrum einer 3:1 Mischschicht ohne DIO ("P-F 0%") mit $E_P = 23,9 \text{ eV}$. Eine Auswirkung der DIO-Konzentration auf $E_P = 24,0 \pm 0,1 \text{ eV}$ wurde nicht festgestellt. Wie für die Mischungen aus ZnPc und C₆₀ (Abschnitt 4.3) und für P3HT/PCBM-Mischungen [62] liegt der Messwert von E_P niedriger als eine dem Mischungsverhältnis entsprechende Überlagerung erwarten lassen würde ($24,5 \text{ eV}$).

Wie für das in der ZnPc-Matrix verteilte C₆₀ (Abschnitt 4.3) wird auch hier vermutet, dass die Plasmonenenergie des Fulleren-Derivats PC₇₀PM im fein verteilten Zustand niedriger ist als in der Umgebung mit gleichen Molekülen in der reinen Schicht.

Das Spektrum der Mischung wurde nach der Aufnahmepezedur für die Plasmonenkartierung ein zweites Mal an der gleichen Stelle aufgenommen (graue Linie in Abb. 5.3). Die Übereinstimmung mit dem ersten Spektrum (schwarz) demonstriert, dass sich das Spektrum im Bereich des Plasmons während der Strahlexposition nicht verändert (im Gegensatz zum hier nicht genutzten $\pi - \pi^*$ Bereich).

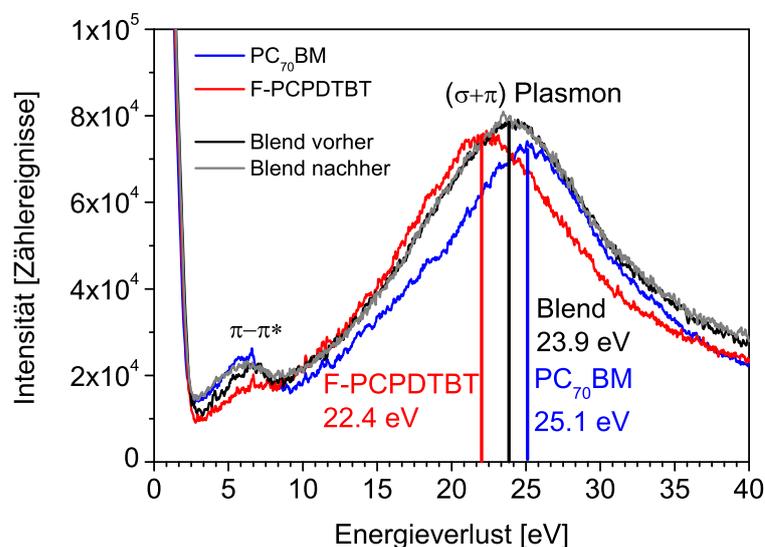


Abb. 5.3: EELS-Spektren der Einzelschichten aus PC₇₀BM und F-PCPDTBT sowie der 3:1 Mischschicht ("Blend"). Die Mischung wurde vor und nach der Akquisition der Serienaufnahme für die Plasmonenkartierung gemessen.

Tab. 5.1: Kontrast C_{AB} im TEM-Bild und in der Plasmonenkarte für die vier Gebiete in Abb. 5.4. Das negative Vorzeichen für die Plasmonenkarte kommt durch die invertierte Graustufenskala zu Stande.

Gebiet	C_{AB} im TEM-Bild	C_{AB} in der Plasmonenkarte
1	3,8%	-4,5%
2	1,2%	-3,4%
3	0,7%	-4,0%
4	0,3%	-3,5%

Visualisierung der Phasentrennung mittels Plasmonenkartierung

Abb. 5.4 zeigt am Beispiel der Probe mit der stärksten Phasentrennung ‘‘P-F 3%’’ einen Vergleich zwischen dem (elastisch gefilterten) TEM-Bild (a) und der Plasmonenkarte (c) vom selben Probenausschnitt.⁸ Entsprechend den Energien der reinen Materialien erscheinen F-PCPDTBT-reiche Stellen hell und PC₇₀BM-reiche Stellen dunkel. Für die nachfolgende Interpretation sind außerdem in (b) die Kartierung der Dicke d relativ zur mittleren freien Elektronenweglänge L_{MF} (siehe Abschnitt 2.5) sowie in (d) die Karte der Plasmonenamplitude dargestellt (Parameter a aus der Gaußanpassung, siehe Abschnitt 2.5.1).

Im TEM-Bild und in der Karte der Plasmonenenergie werden in vier Gebieten die Kontraste zwischen jeweils zwei benachbarten Stellen **A** und **B** verglichen.⁹ Auf beiden Abbildungen ist **A** heller als **B**. Der jeweilige Kontrast zwischen zwei Stellen **A** und **B** wird aus den entsprechenden Intensitätswerten (bzw. aus den Energiewerten der Plasmonenkarte) I_A und I_B bestimmt als

$$C_{AB} = \frac{I_A - I_B}{(I_A + I_B) / 2}$$

Die in Tabelle 5.1 aufgelisteten Kontrastwerte verdeutlichen, dass die auf der Plasmonenkarte sichtbar gemachte Phasentrennung von F-PCPDTBT (hellere Bereiche) und PC₇₀BM (dunklere Bereiche) zwar auch vom TEM-Bild wiedergegeben wird, aber mit deutlich niedrigeren Kontrastwerten.

Zudem ist das TEM-Bild (a) mit Information über die Probendicke überlagert wie der Vergleich mit der Kartierung der relativen Dicke (b) oder der Kartierung der Plasmonenamplitude (d) zeigt. Dickere Bereiche erscheinen im TEM-Bild dunkler und auf der

⁸Parameter EFTEM 0 eV: Belichtungsdauer 3 s, 4-fach Software-Binning (Bildgröße 512 × 512 Pixel, 1,3 Pixel/nm). Parameter EFTEM-SI für die Plasmonenkartierung: Für jeden Energieverlust von 15 eV bis 35 eV wurden drei Bilder mit je 4 Sekunden Belichtungszeit und 4-fachem CCD-Binning akkumuliert.

⁹Wie mit den Umrandungen angedeutet, wird jeweils über einen 13 × 13 nm² großen Bereich gemittelt. Zur Berechnung werden die Originaldaten genutzt, die den Abbildungen zu Grunde liegen, d.h. nicht deren Grauwerte.

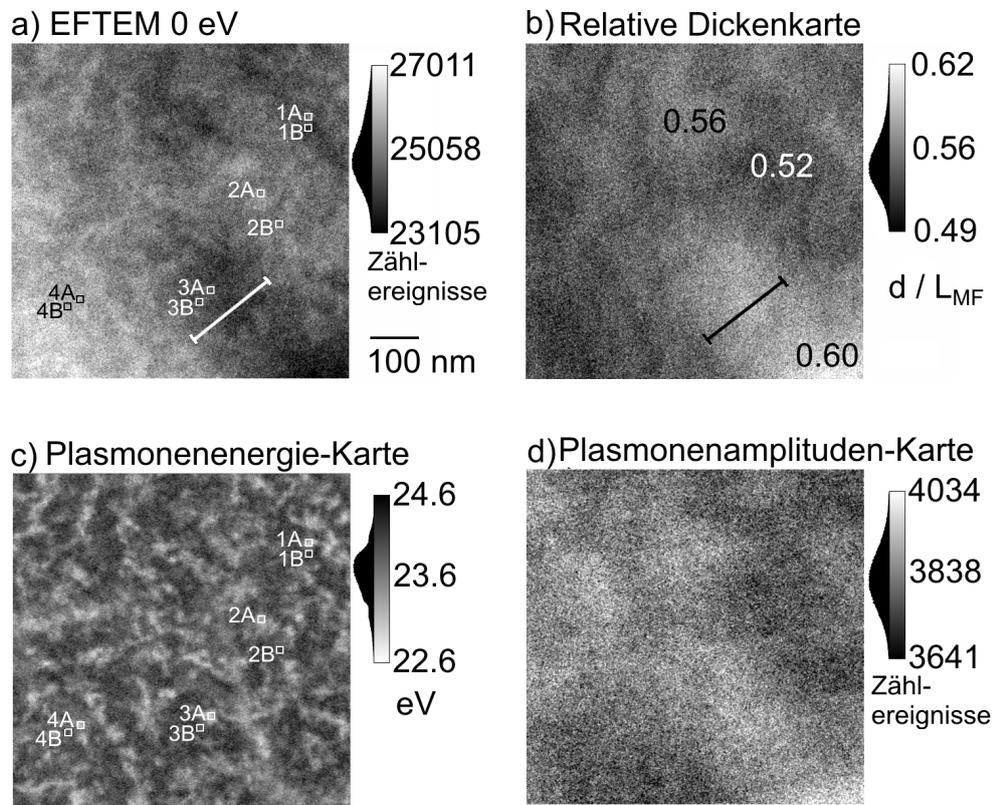


Abb. 5.4: Phasentrennung in einer PCPDTBT/PC₇₀BM-Mischschicht mit 3% DIO-Konzentration (“P-F 3%”). a) TEM-Bild (gefiltert bei 0 eV). b) Kartierung der relativen Dicke. c) Kartierung der Plasmonenenergie. Entsprechend den Energien der reinen Materialien erscheinen F-PCPDTBT-reiche Stellen hell und PC₇₀BM-reiche Stellen dunkel. d) Kartierung der Plasmonenamplitude. Die weiße Linie in (a) und die schwarze Linie in (b) markieren an derselben Stelle eine Ausdehnung der dunklen bzw. hellen Region von 200 nm. Für die Gebiete **1** bis **4** in (a) und (c) wird jeweils zwischen **A** und **B** der Kontrast bestimmt (siehe Text).

Dickenkarte bzw. Plasmonenamplitude heller. Helligkeitsunterschiede im TEM-Bild auf einer Längenskala von ca. 200 nm lassen sich entsprechenden Dickenunterschieden in (b) zuordnen.

Die lokalen Unterschiede auf der Dickenkarte zwischen $d/L_{FM} \approx 0,52$ und $d/L_{FM} \approx 0,58$ haben eine größere örtliche Ausdehnung als die auf der Plasmonenenergiekarte

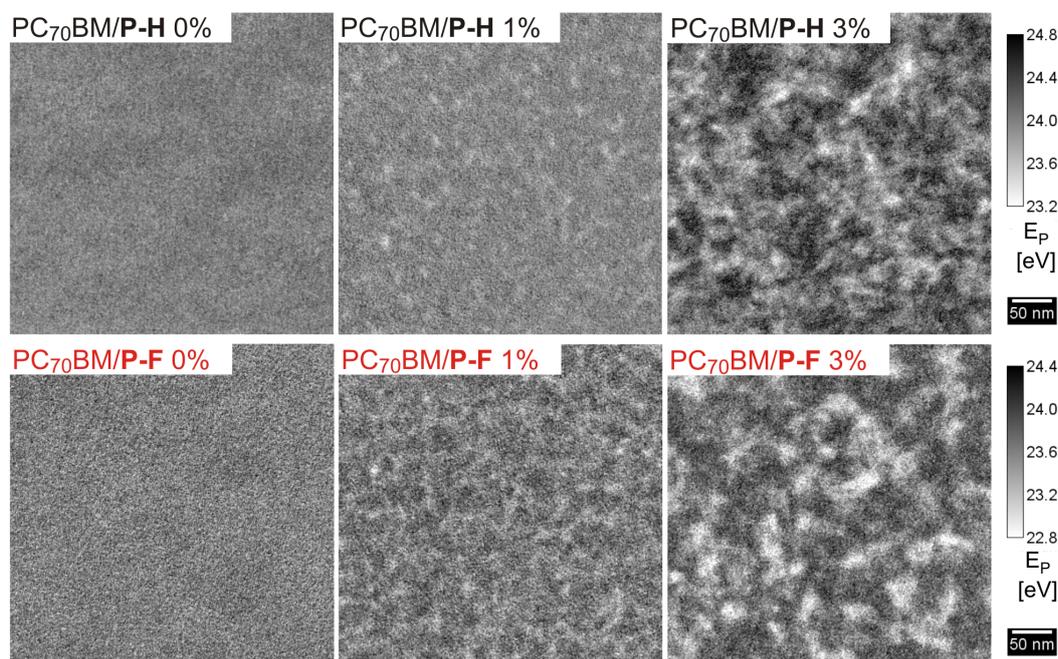


Abb. 5.5: Plasmonenkarten von Schichten aus Mischungen von PC₇₀BM mit PCPDTBT (“P-H”) (obere Reihe) bzw. mit fluoriertem PCPDTBT (“P-F”) (untere Reihe) mit 3:1 Gewichtsverhältnis. Die Mischungen wurden mit unterschiedlichen DIO-Konzentrationen hergestellt: 0% (linke Spalte), 1% (Mitte), 3% (rechts). Dunklere Bereiche (mit höherer Plasmonenenergie E_p) weisen auf PC₇₀BM-reiche Phasen hin und hellere Bereiche (mit niedrigerer E_p) auf PCPDTBT-reiche Phasen. Reproduziert nach Ref. [102].

sichtbaren Agglomerate (bis zu ungefähr < 50 nm) und sind mit diesen nur schwach korreliert.

Setzt man für die mittlere freie Elektronenweglänge den aus Ref. [71] bekannten Wert für Polystyrol $L_{FM} \approx 110$ nm, schätzt man aus der Dickenkarte eine mittlere Dicke von $t \approx 60$ nm ab, was mit der nominellen Dicke von 55 bis 65 nm übereinstimmt.

Die **Kartierungen der Plasmonenenergien**¹⁰ **der DIO-Konzentrationsreihen** für die Mischungen mit dem unfluorierten Polymer (“P-H”) und dem fluorierten Polymer (“P-F”) sind in Abbildung 5.5.a-c bzw. d-f dargestellt (man beachte die geänderte Längenskala im Vergleich zu Abb. 5.4). Die Helligkeits- bzw. Graustufenskala für die Abbildungen

¹⁰EFTEM-SI zwischen 15 eV und 35 eV mit einer Schrittweite von 0,8 eV und einer Spaltbreite von 1,7 eV. Für jede Energie wurden bei Beleuchtungsindex=13 drei Bilder mit je 4 Sekunden Belichtungszeit und 4-fachem CCD-Binzing akkumuliert (Bildgröße 512×512 Pixel, 0,8 Pixel/nm).

der drei “P-H” Mischungen (obere Reihe) wurde so gewählt, dass Plasmonenenergien bis $\pm 0,8$ eV um den Bildmittelwert von “P-H 0%” dargestellt werden (24,0 eV, der Mittelwert von “P-H 1%” beträgt 23,9 eV und von “P-H 3%” 24,1 eV). Analog wurde für die “P-F” Mischungen (untere Reihe) verfahren, deren Bildmittelwerte alle 23,6 eV betragen.¹¹

Die Phasentrennung wird mit Zunahme der DIO-Konzentration offensichtlich gröber. Außerdem zeigt sich für das fluoridierte Polymer eine stärkere Phasentrennung. Diese visuellen Eindrücke werden im Folgenden anhand von Histogrammen der Plasmonenenergie (d.h. von Häufigkeitsverteilungen der auftretenden Werte) und mit Kennzahlen der Bildtexturen verdeutlicht.

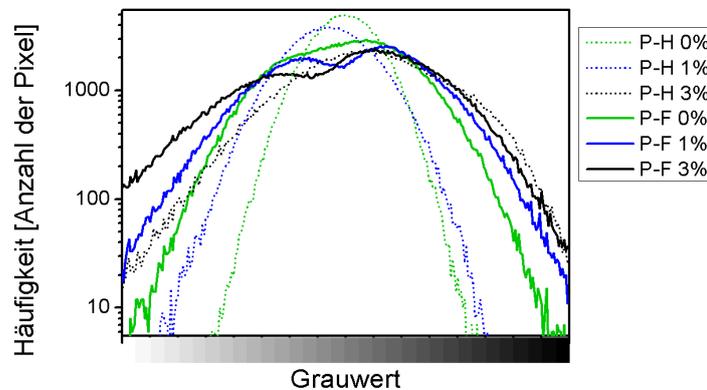


Abb. 5.6: Histogramme (halb-logarithmische Darstellung) der Plasmonenkarten aus Abb. 5.5. Die Grauskala von weiß nach schwarz entspricht den Skalen der Plasmonenkarten (für “P-H” von 23,2 bis 24,8 eV, für “P-F” von 22,8 bis 24,4 eV).

In Abb. 5.6 sind die Histogramme der Plasmonenkarten aus Abb. 5.5 (halb-logarithmisch) dargestellt. Die Grauskala (x-Achse) entspricht den Grauskalen der Plasmonenkarten, auf denen polymerreiche Phasen hell und PC₇₀BM-reiche Phasen dunkel wiedergegeben sind. Der Vergleich der Histogramme zeigt sowohl für Mischungen mit dem unfluorierten wie auch mit dem fluoridierten Polymer (“P-H” bzw. “P-F”), dass bei steigender DIO-Konzentration Bereiche mit Plasmonenenergien der reinen Materialien zunehmen.¹²

¹¹Dass die Skala für die “P-F” Mischungen um $-0,4$ eV gegenüber den “P-H” Mischungen verschoben ist, ist auf eine entsprechende Verschiebung der Nullposition (zero-loss peak) vor Beginn der EFTEM-Serienaufnahmen für die Kartierungen der “P-F” Proben zurückzuführen. Nach Abb. 5.3 beträgt die für “P-F 0%” mittels EELS bestimmte mittlere Plasmonenenergie tatsächlich 23,9 eV (statt dem Mittelwert der Plasmonenkarte von 23,6 eV).

¹²Die auf TEM-Aufnahmen basierenden Karten sind Projektionen senkrecht zur Schichtoberfläche, d.h. dargestellte Plasmonenenergien sind als gemittelte Werte über die ca. 60 nm dicken Schichten

Auf Grund der breiteren Histogramme von “P-F” gegenüber “P-H” lässt sich außerdem schließen, dass in den Mischungen mit dem fluorierten Polymer vergleichsweise mehr reine Bereiche vorliegen.

Die Größenverteilung der (projizierten) Phasen wird auf Grundlage der Schwarz-Weiß- bzw. 1bit-Versionen der in Abb. 5.5 gezeigten Karten bestimmt. Als Schwellwert wurde der jeweilige Bildmittelwert benutzt (aus den ursprünglichen Energiewertdaten ohne vorherige Grauwertumwandlung). Außerdem wurde in allen Schwarz-Weiß-Darstellungen das Rauschen reduziert indem vereinzelte Punkte innerhalb der jeweils anderen Phase entfernt wurden.¹³ In den PCPDTBT-Phasen wurde dann um jedes Pixel ein Kreis bis zur nächstgelegenen Phasengrenze einbeschrieben (Abschnitt 2.5.1), d.h. dessen Durchmesser entspricht der doppelten Entfernung bis zur nächsten Phasengrenze.

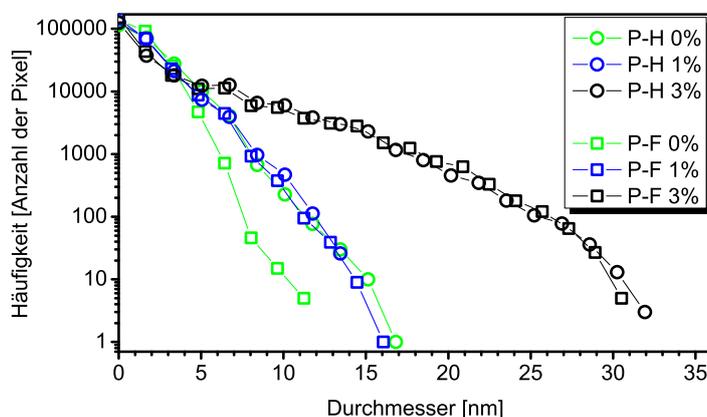


Abb. 5.7: Größenverteilung der PCPDTBT- bzw. F-PCPDTBT-reichen Phase (halb-logarithmisch). Aufgetragen ist die Anzahl der Bildpunkte über den Durchmesser des jeweils bis zur nächsten Phasengrenze einbeschreibbaren Kreises.

Die Verteilung dieser maximalen Kreisdurchmesser K_{max} ist in Abb. 5.7 dargestellt. Die Mischungen “P-H3%” (schwarzer Kreis) und “P-F3%” (schwarzes Quadrat) zeigen Durchmesser bis ca. 30 nm während die Mischungen mit 1% DIO (blau) nur rund halb so große Gebiete zeigen.

aufzufassen. Die lokale Plasmonenenergie entspräche also nur dort dem Wert des reinen Materials, wo eine reine Phase über die gesamte Schichtdicke vorläge.

¹³Reduzierung des Rauschens mit der ImageJ-Funktion “despeckle”, die einem 3×3 Median-Filter entspricht. Man beachte, dass die folgenden Ergebnisse der Größenbestimmung prinzipiell von einer Rauschreduzierung abhängen. Für die in Ref. [102] präsentierte Größenbestimmung wurde keine Rauschreduzierung vorgenommen, weshalb dort die Größenangaben wesentlich kleiner sind.

Für die Proben ohne DIO (grün) macht sich als Artefakt eine durch die Rauschreduktion verursachte Bildkörnigkeit bemerkbar, so dass in “P-F 0%” auch Durchmesser bis 11 nm auftreten. Noch größere Durchmesser bis 17 nm zeigt “P-H 0%”, was auch hier ein Artefakt der Bildprozessierung ist. Der vergleichsweise geringe Energie- bzw. Grauwertumfang um den Mittelwert herum (Abb. 5.6) verstärkt bei der Konvertierung in schwarz-weiß insbesondere die Stellen, die wenig vom Mittelwert abweichen.

Eine andere Methode, die Stärke der Phasentrennung wiederzugeben, ist, die Plasmonenkarten (Abb. 5.5) einer Fouriertransformation zu unterziehen und daraus die Verteilung der Ortsfrequenzen zu bestimmen (“spektrale Leistungsdichte”, Abschnitt 2.5.1). Für die in Abb. 5.8 dargestellten Ergebnisse wurden die ursprünglich kartierten Energiedaten zu Grunde gelegt, ohne den Wertebereich zu beschneiden (wie bei der Graustufendarstellung) und ohne das Rauschen zu mindern (wie bei der Größenbestimmung aus der Schwarz-Weiß-Darstellung).

Die Spektren sind vor allem im Frequenzbereich $< 0,1 \text{ nm}^{-1}$, d.h. für Periodenlängen $> 10 \text{ nm}$, unterschiedlich. Für höhere Frequenzen dominieren vermehrt Rauschen und Alias-Effekte [76].

Im Bereich $< 0,1 \text{ nm}^{-1}$ sind die kleineren Frequenzen für die Proben mit 1% DIO (blau) stärker vertreten als für die 0%-Proben, auf deren Plasmonenenergiekarten kaum Strukturen sichtbar sind. Das ab ca. $0,3 \text{ nm}^{-1}$ einsetzende Plateau der blauen Kurven zeigt an, dass in den zugehörigen Karten ab ca. 30 nm keine spezifischen Periodenlängen mehr enthalten sind. Dagegen setzt das Plateau der 3%-Proben (schwarze Kurven) erst ab ca. $0,1 \text{ nm}^{-1}$ ein (d.h. spezifische Periodenlängen bis ca. 100 nm).

Wie stark “zerklüftet” bzw. “fraktal” eine Bildtextur ist, kann mit der Steigung m_{PSD} der doppelt-logarithmisch aufgetragenen spektralen Leistungsdichte im linearen Bereich der Kurve ausgedrückt werden (je größer der Betrag, desto weniger zerklüftet die Bildtextur und desto stärker die Phasentrennung) [76, 110].

In Tabelle 5.2 sind als Kennzahlen der Phasentrennungen die Steigungen¹⁴ der spektralen Leistungsdichte m_{PSD} neben dem maximalen Durchmesser K_{max} und der Box-Dimension¹⁵ D_{Box} zusammengefasst. Die Angabe der maximalen Durchmesser K_{max} ist die anschaulichste Methode der Größenbestimmung, aber die bei der Rauschreduktion auftretenden Artefakte machen die Unterscheidung von Proben mit geringer Phasentrennung (0% oder 1% DIO) schwierig. Die gleiche Problematik zeigt die Box-counting Methode. Anhand der spektralen Leistungsdichte werden die unterschiedlichen Größenverteilungen für alle drei DIO-Konzentrationen erfasst. Interessanterweise sind für die unfluorierten (“P-H”) und fluorierten (“P-F”) Proben die Größenverteilungen, anders als die Energie-

¹⁴Lineare Anpassungen an die spektrale Leistungsdichte hier zwischen 0,04 und 0,09 nm^{-1} .

¹⁵Siehe Abschnitt 2.5.1. Basiert auf den Schwarz-Weiß-Bildern. Parameter: Überdeckung mit Boxen der Kantenlänge (in Pixeln) 6, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32.

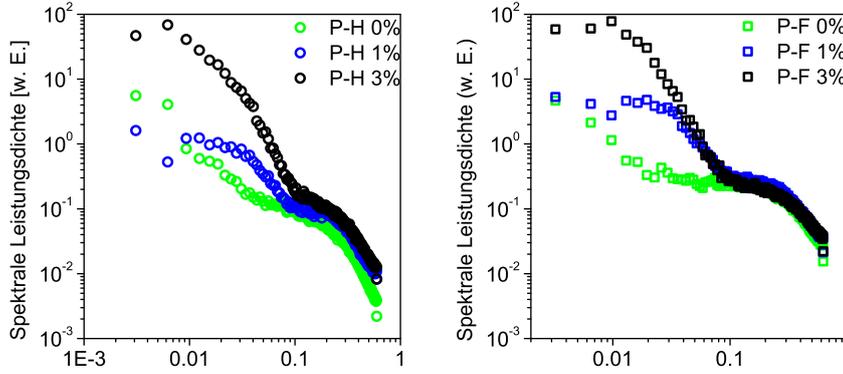


Abb. 5.8: Spektrale Leistungsdichte der Plasmonenkartens aus Abb. 5.5 zur Verdeutlichung der Phasentrennung in Abhängigkeit der DIO-Konzentration (grün=0%, blau=1%, schwarz=3%). a) Mischungen mit unfluoriertem PCPDTBT (“P-H”) und b) Mischungen mit fluoriertem F-PCPDTBT (“P-F”).

Tab. 5.2: Kennzahlen der in Abb. 5.5 dargestellten Phasentrennung und die photovoltaischen Parameter der zugehörigen Solarzellen aus Ref. [102]:

K_{max} = Durchmesser des maximal in die (F-)PCPDTBT-Phase einbeschreibbaren Kreises, D_{Box} = Box-Dimension, m_{PSD} = Steigung der spektralen Leistungsdichte im linearen Bereich, J_{SC} = Kurzschlussstromdichte, V_{OC} = Leerlaufspannung, FF = Füllfaktor, η = Wirkungsgrad.

Probe	K_{max}	D_{Box}	m_{PSD}	J_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [V]	FF [%]	η (%)
P-H 0%	16,8	1,96	-0,5	8,1	677	40,3	2,2
P-H 1%	13,4	1,95	-2,0	10,4	640	46,5	3,1
P-H 3%	31,9	1,81	-3,2	11,5	610	50,3	3,5
P-F 0%	11,2	1,96	-0,2	11,0	751	41,2	3,4
P-F 1%	16,1	1,91	-2,1	13,8	731	58,6	5,9
P-F 3%	30,5	1,81	-2,9	9,9	722	60,3	4,3

bzw. Helligkeitshistogramme (Abb. 5.6), ähnlich.

Die Tabelle 5.2 enthält außerdem Parameter der zugehörigen Solarzellen. Die PV-Parameter sind aus der gemeinsamen Publikation mit S. Albrecht et al. [102] entnommen, wo außerdem die mit den Methoden *time delayed collection field (TDCF)* und *charge extraction by linearly increasing voltage (CELIV)* untersuchte Ladungsträgergeneration und -rekombination detailliert diskutiert wird.

An dieser Stelle sollen einige markante Auswirkungen der Phasentrennung auf die Solarzeleigenschaften aufgegriffen werden.

Das fluorierte F-PCPDTBT zeigt eine stärkere Tendenz zu agglomerieren als das unfluorierte PCPDTBT, wie die reineren Phasen auf den Plasmonenkarten der “P-F”-Mischungen zeigen. Die stärkere Phasentrennung führt dazu, dass die effizienteste Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von $\eta = 5,9\%$ bei einer niedrigeren DIO-Konzentration (1%) erreicht wird als für die Mischungen mit dem unfluorierten Polymer (“P-H”). Während die Kurzschlussstromdichte J_{SC} für die “P-H”-Mischungen mit der DIO-Konzentration ansteigt, ist J_{SC} für “P-F 3%” kleiner als für “P-F 1%”. Die Exzitonendiffusionslänge in konjugierten Polymeren beträgt typischerweise 10 nm. Dies lässt den Schluss zu, dass bei der groben Phasentrennung in “P-F 3%” wohl nicht mehr alle Exzitonen den Heterokontakt erreichen, was die innere Quanteneffizienz dieser Mischung limitiert. Außerdem erhöht sich die Mobilität mit steigender DIO-Konzentration, also zunehmender Phasentrennung, auf das Dreifache [101, 102]. Die durchweg höhere V_{OC} für das fluorierte Polymer wird durch ein 180 ± 50 meV tieferes HOMO-Niveau verursacht [102].

Der Füllfaktor FF nimmt sowohl für die Mischungen mit dem unfluorierten als auch dem fluorierten PCPDTBT mit der DIO-Konzentration zu, was mit einer abnehmenden Feldabhängigkeit der Generation freier Ladungsträger bei zunehmender Phasentrennung begründet werden konnte.

Zusammenfassend ist hervorzuheben, dass es mittels Plasmonenkartierung gelang, in Mischungen aus dem Polymer PCPDTBT und dem Fulleren-Derivat PC₇₀BM die Phasentrennung auf der Nanometerskala wesentlich kontrastreicher abzubilden als in konventionellen TEM-Bildern. Außerdem gelang es, die laterale Materialverteilung eindeutig zuzuordnen. Dabei konnte bei Erhöhung der Konzentration des Lösungsmitteladditivs Diiodoktan auf 3% eine zunehmende Phasentrennung festgestellt werden. Die Auswertung der binarisierten Karten (nach Reduzierung des Bildrauschens) zeigte polymerreiche Gebiete mit Größen bis zu ca. 30 nm. Die Abbildungsmethode eignete sich außerdem, eine stärker ausgeprägte Phasentrennung in den Mischungen mit dem fluorierten F-PCPDTBT gegenüber dem unfluorierten PCPDTBT aufzuzeigen. Die neuen Einblicke in die Nanomorphologie der aktiven Schicht ermöglichte die Korrelation der Phasentrennung mit elektrischen Eigenschaften entsprechender Solarzellen.

Die Methode der Plasmonenkartierung erscheint angesichts der Tatsache, dass sich

5.2 Phasentrennung in PCPDTBT/PC₇₀BM-Mischschichten bei Zugabe von DIO

Fullerene mit ihrem ausgeprägten π -System in ihrer Plasmonenenergie von sämtlichen in dieser Arbeit untersuchten Donator-Molekülen abheben, aussichtsreich, um auch die Phasentrennung in Mischungen mit weiteren Donator-Molekülen aufklären zu können.

Zusammenfassung

In organischen Solarzellen besteht die photoaktive Schicht typischerweise aus einem Gemisch eines Elektronen-Donator(D)- und eines Akzeptor(A)-Materials, deren Vernetzung auf der Skala von wenigen Nanometern entscheidend für den Wirkungsgrad der Zelle ist. Für die gezielte Herstellung und Charakterisierung der Morphologie solcher D/A-Heterokontakte ist ein entsprechend hochauflösendes Abbildungsverfahren wie die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) unentbehrlich. Übliche TEM-Abbildungen leiden jedoch unter schwachen Massendichte- oder Beugungskontrasten der chemisch ähnlichen und oft amorph vorliegenden Probenbestandteile.

Das Ziel der vorliegenden Dissertation bestand darin, mittels energiegefilterter TEM (EFTEM) die Verteilung der D- und A-Phasen erstmalig anhand von materialspezifischen, plasmonischen Anregungen zu kartieren.

In aufgedampften Schichten aus Zink-Phthalocyanin (ZnPc, D) und C₆₀(A) erlaubten Energieverluste der Strahlelektronen, die durch Anregung von ($\pi + \sigma$) Volumenplasmonen bei 23 eV bzw. 26 eV verursacht wurden, eine eindeutige Materialidentifikation. Mit Hilfe eigener Aufnahme-, Korrektur- und Auswerterroutinen wurde aus einer Serie von EFTEM-Aufnahmen die Plasmonenenergie kartiert und damit die laterale Materialverteilung mit einer Ortsauflösung von < 5 nm unabhängig von der Existenz kristalliner Bereiche bestimmt.

In ZnPc/C₆₀-Mischschichten, die auf z.B. 80 °C geheizte Substrate deponiert wurden, zeigte die Plasmonenkartierung ca. 15–25 nm große C₆₀-Agglomerate, während bei Raumtemperatur-Deposition keine Entmischung beobachtet wurde. Das lässt den Schluss zu, dass sich die beiden Materialien unter optimalen Temperaturbedingungen in Agglomerate der Größenordnung ihrer Exzitonendiffusionslängen trennen. Dadurch ist eine effiziente Exzitonendissoziation bei gleichzeitig optimiertem Ladungsträgertransport erreichbar. Insbesondere für Mischungen, die durch mehrmalige sequentielle Deposition dünner Donator-Akzeptor-Wechselschichten hergestellt wurden, führte die temperaturinduzierte Agglomeration, wie im Querschnitt der Solarzelle beobachtet, zu einer Verbesserung der photovoltaischen (PV) Parameter. Die Kurzschlussstromdichte wurde auf 15 mA mehr als verdoppelt (Beleuchtung mit Halogenlampe) und der Serienwiderstand mehr als halbiert. Gleichzeitig wurden Füllfaktor und Hell-Parallelwiderstand um ungefähr die Hälfte erhöht auf 57 % und 275 Ω cm². Mit einer eigens entwickelten Monte-Carlo Simulation zu Ladungsträgergeneration und -transport konnten die verbesserten PV-Parameter vor allem auf eine geringere Zwillingungs- (*geminate*) Rekombination der Ladungsträger in der stärker agglomerierten Schicht zurückgeführt werden.

Mit dem neuen Verfahren der Plasmonenkartierung konnte in nass prozessierten Mischschichten aus dem Polymer PCPDTBT und dem Fullerenderivat PC₇₀BM mit steigender Konzentration des Lösungsmitteladditivs Diiodoktan eine zunehmende Phasentrennung sichtbar gemacht werden. Es stellte sich heraus, dass für Mischungen mit dem fluorierten Polymer F-PCPDTBT die Phasentrennung noch stärker war. Darüberhinaus gelang in Zusammenarbeit mit der AG Neher (Universität Potsdam) eine Korrelation der kartierten Nanomorphologien mit Daten aus Studien der Ladungsträgerdynamik und PV-Parametern von entsprechenden Solarzellen.

Englische Zusammenfassung

In organic solar cells, the photoactive layer is typically a composite of an electron donor (D) and an acceptor (A) material. An entangled D/A heterojunction on the nanometer scale is crucial to yield high device performances. A key in the development and characterization of optimized D/A heterojunctions is a high resolution imaging method like transmission electron microscopy (TEM). However, conventional TEM imaging of D/A nanocomposites suffers from weak mass density and diffraction contrasts as the components are chemically similar and often amorphous.

The aim of this work was to map the distribution of donor and acceptor phases for the first time with energy filtered TEM (EFTEM) taking advantage of contrast caused by specific plasmon excitations. In composites of zinc phthalocyanin (ZnPc, D) and C₆₀(A), the materials were clearly identified based on energy losses of the beam electrons due to excitations of ($\pi + \sigma$) volume plasmons near 23 eV and 26 eV, respectively. Using custom-developed routines for the acquisition, correction and evaluation of an EFTEM image series allowing the determination of the lateral D/A distribution with a spatial resolution < 5 nm independently of the existence of crystalline domains.

In ZnPc/C₆₀ blend layers which were deposited on heated substrates (≈ 80 °C), plasmon mapping revealed about 15–25 nm large C₆₀ agglomerates while no demixing was observed for the deposition at room temperature. From these results one may conclude that the two materials separate under optimal temperature conditions in agglomerates of the size similar to the excitation diffusion length, hence yielding both efficient exciton dissociation and optimized charge transport. Especially for mixtures which were prepared by multiple, sequential deposition of thin alternating donor-acceptor layers, temperature induced agglomeration, as visualized by mapping a cross-section of the device, resulted in enhanced photovoltaic (PV) parameters. The current density was doubled to 15 mA (illumination with halogene lamp) and the series resistance was reduced by half. Concurrently, the fill factor and the light parallel resistance increased nearly by half to 57 % and 275 Ω cm², respectively. Based on a specially developed Monte Carlo simulation of charge carrier generation and transport, the improved PV parameters could be mainly related to decreased geminate recombination in the layer with coarser agglomeration.

By applying the new plasmon mapping method to wet processed polymer blends, coarser phase separation was revealed in blend layers of the polymer PCPDTBT and the fullerene derivative PC₇₀BM for increasing concentrations of the solvent additive diiodoctane. Moreover, stronger phase separation was observed for blends with the fluorinated polymer F-PCPDTBT. In collaboration with the Neher group (University of Potsdam), the mapped nanomorphologies could be correlated with data from studies on charge carrier dynamics and PV parameters of respective solar cells.

Anhang

A. Hochaufgelöste EELS-Spektren von ZnPc und C₆₀

Für die Elektronen-Energie-Verlust-Spektren von reinen Schichten aus Zink-Phthalocyanin (ZnPc) und C₆₀, die in der vorliegenden Arbeit im Elektronenmikroskop mit einer Energieauflösung von ca. $\Delta E \leq 0,7$ eV aufgenommen wurden, werden hier als Vergleichsdaten hochaufgelöste (*high resolution, HR*) EELS-Spektren aus der Literatur gezeigt. Abb. 5.9 zeigt links das Spektrum einer 100 nm ZnPc-Schicht [89] mit $\Delta E = 0,2$ eV und rechts das Spektrum einer ca. einer 200 nm dicken C₆₀-Schicht mit $\Delta E = 0,14$ eV [92]. In beiden Spektren wurden Beiträge des ZLP und von Mehrfachstreuung eliminiert.

Beide zeigen ab 8 eV, d.h. im Bereich des $(\sigma + \pi)$ Plasmonenpeaks, keine zusätzlichen Strukturen gegenüber der TEM-EELS-Messung (Abb. 4.7). Jedoch treten für C₆₀ die von "Übergängen zwischen bindenden σ und antibindenden σ^* und teilweise auch von gemischten $\pi - \sigma^*$ oder $\sigma - \pi^*$ Übergängen verursachten Schultern" [92] deutlicher hervor.

Vor allem sind in beiden Spektren die auf $\pi - \pi^*$ Anregungen zurückgehenden Übergänge besser erkennbar. Diese sind, wie in den TEM-Messungen, für C₆₀ intensiver als für ZnPc.

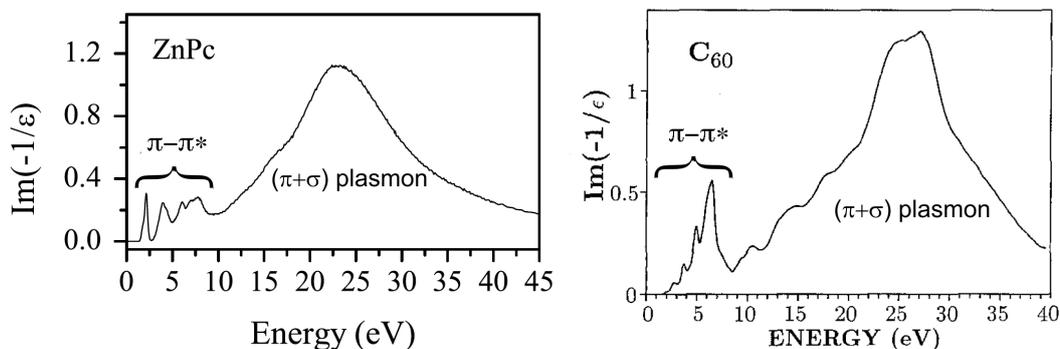


Abb. 5.9: links: HREELS-Spektrum einer 100 nm dicken ZnPc-Schicht (Anregung mit $U_a = 100$ kV, Auflösung 0,2 eV, max. erfasster Impulsübertrag $q = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$. Reproduziert nach Ref. [89], Fig. 1).

Rechts: HREELS-Spektrum einer ca. 200 nm dicken C₆₀-Schicht ($U_a = 170$ kV, $\Delta E = 0,14$ eV, $q = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$. Reproduziert nach Ref. [92], Fig. 1).

B. Kristallinitätskarte von C_{60}

Die “ C_{60} -Kristallinitätskarte”, Abb. 4.11.b in Abschnitt 4.5, wurde mit Hilfe des Bildverarbeitungsprogramms ImageJ und dem Plugin “Digital Darkfield Decompositions”¹⁶ erstellt.

Dabei wurde das Originalbild Abb. 4.11.a zunächst einer Fast Fourier Transformation (FFT) unterzogen. Die resultierende Darstellung im Frequenzraum zeigt Abb. 5.10 als logarithmisch skalierte spektrale Leistungsdichte, d.h. als Logarithmus des Quadrats des (komplexen) Betrags der Fouriertransformierten. Die hellen “Reflexe” deuten auf periodische Strukturen im Originalbild hin. Die Reflexe 1 bis 8 (und ihre zur Bildmitte punktsymmetrischen Pendanten) können einem C_{60} -Gitterebenenabstand von 0,82 nm zugeordnet werden (für unterschiedlich orientierte Kristallite auf dem TEM-Bild) [9]. Ebenso sind die Reflexe 9 und 10 typisch für kristallines C_{60} mit Abständen von 0,50 nm bzw. 0,41 nm [9]. Nacheinander wurde jeder Reflex wie angedeutet mit einer kreisförmigen “Blende” selektiert, was einer Filterung im Frequenzraum entspricht. Anschließend erfolgte die Rücktransformation in den Ortsraum und die Berechnung der Amplitudenkarte aus dem (komplexen) Betrag der Rücktransformierten. Die Mittelung über alle 10 Amplitudenkarten ergibt schließlich die Kristallinitätskarte.

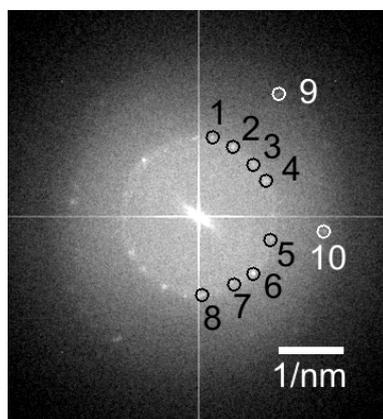


Abb. 5.10: FFT zu Abb. 4.11.a, die eine TEM-Aufnahme eines Querschnitts durch mehrere ZnPc- und C_{60} -Schichten zeigt. Markiert sind 10 für C_{60} typische Reflexe, die zur Erstellung der “ C_{60} -Kristallinitätskarte” (Abb. 4.11.b) ausgewählt wurden.

¹⁶Verfügbar unter <http://www.umsl.edu/~fraundorfp/dgtldffd.html>

Symbolverzeichnis

a	Amplitude des Plasmonenpeaks
A_{int}	interne Grenzfläche
b	Breite des Plasmonenpeaks
c	Zentrum des Plasmonenpeaks
C_{AB}	Kontrast zwischen A und B
β	Kollektionswinkel
d	Dicke
D_{Box}	Box-Dimension
δ	Deltafunktion
ΔE_{Spalt}	Energiespaltbreite
e	Elementarladung ($1,602 \times 10^{-19}$ C)
E	Energie
ϵ	Energie
ϵ_0	Permittivität des Vakuums
E_P	Plasmonenenergie
$E_{Verlust}$	Energieverlust der Strahlelektronen
F	elektrische Feldstärke
FF	Füllfaktor
h	Plancksches Wirkungsquantum ($6,626 \times 10^{-34}$ Js)
η	Wirkungsgrad der Solarzelle
η_{ED}	Verhältnis von dissoziierten zu erzeugten Exzitonen
η_{CcCol}	Verhältnis von an den Elektroden gesammelten zu erzeugten Ladungsträgern
I	Intensität
I_{ges}	Gesamtintensität
I_{ZLP}	Intensität des zero-loss peak
J	Stromdichte
J_{SC}	Kurzschlussstromdichte
k_B	Boltzmann-Konstante ($1,381 \times 10^{-23}$ JK ⁻¹)
K_{max}	maximaler Kreisdurchmesser
λ	Wellenlänge
L_D	Exzitonendiffusionslänge
L_{MF}	freie Elektronenweglänge zwischen plasmonischen Anregungen
m	Masse
m_0	Ruhemasse des Elektrons ($9,109 \times 10^{-31}$ kg)
m_{PSD}	Steigung der spektralen Leistungsdichte

n_e	Elektronendichte
p	Impuls
P	Wahrscheinlichkeit
q	Impulsübertrag
r	Entfernung
R_P	Parallelwiderstand
R_S	Serienwiderstand
s	Besetzung eines Gitterplatzes
S	Ereignis
σ	Standardabweichung
t	Zeit
T	Temperatur
T_S	Substrattemperatur
τ	Auftrittszeit
τ_{Exc}	Lebensdauer des Exzitons
u	Atommasse
U_a	Beschleunigungsspannung
v_{Licht}	Lichtgeschwindigkeit ($2,998 \times 10^8 \text{ms}^{-1}$)
V	Spannung
V_{OC}	Leerlaufspannung
w	Auftrittsrate
W_A	Austrittsarbeit
ω_P	Frequenz des Volumenplasmons
ω_S	Oberflächenplasmon
ω_V	Volumenplasmon

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
Abb.	Abbildung
ITO	Indium-Zinn-Oxid
AM1,5	Air Mass 1,5
BCP	Bathocuproin
BHJ	Bulk Heterojunction, d.h. ein sich über das Schichtvolumen erstreckender Donator-Akzeptor-Heterokontakt
CT	Charge Transfer (Ladungsübergang)
CuI	Kupferiodid
D/A	Donator/Akzeptor
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
D	Donator
DM	Digital Micrograph 1.8.3 (Software für TEM-Aufnahmen)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
EFTEM-SI	Energy filtered transmission electron microscopy spectrum imaging (spektrales Abbilden mittels energiefilternder Transmissionselektronenmikroskopie)
EFTEM	energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie
FRM	First reaction method
FT	Fouriertransformation
FWHM	Full Width Half Maximum (volle Breite bei halber Höhe)
Ha-Lampe	Halogen-Lampe

HT	Hochtemperatur
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital – höchstes besetztes molekulares Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital – niedrigstes unbesetztes molekulares Orbital
HZB	Helmholtz-Zentrum Berlin
IQE	Interne Quanteneffizienz
J-V-Kennlinie	Stromdichte-Spannungs-Kennlinie
LE	Längeneinheiten
MC	Monte Carlo
OSZ	organische Solarzelle(n)
OVPD	Organic vapour phase deposition (Deposition organischer Schichten mittels Trägergas)
PC ₇₀ BM	Phenyl-C70-butyric acid methyl ester
PCPDTBT	Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta [2,1-b;3,4-b']dithiophen)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazol)]
PEDOT:PSS	Poly(3,4-Ethylendioxythiophen gemischt mit Polystyrolsulfonat)
PSD	Power Spectral Density (Spektrale Leistungsdichte)
PV	Photovoltaik
RT	Raumtemperatur
w.E.	willkürliche Einheiten
ZLP	zero-loss peak (Peak bei 0 eV Energieverlust)
ZnPc	Zink-Phthalocyanin

Literaturverzeichnis

- [1] European Photovoltaic Industry Association. Global Market Outlook for Photovoltaics until 2016. Technical report, 2012.
- [2] Sologico priceindex. <http://www.sologico.com/priceindex/> (zugegriffen am 20. Juli 2012).
- [3] C. Deibel and V. Dyakonov. Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. *Reports on Progress in Physics*, 73(9):096401, 2010.
- [4] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta. Solar cell efficiency tables (version 37). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19(1):84–92, 2011.
- [5] Heliatek GmbH. Pressemitteilung vom 27.04.2012. <http://www.heliatek.com/?p=1923> (zugegriffen am 20. Juli 2012).
- [6] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E.D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 40). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(5):606–614, 2012.
- [7] Konarka. Konarka Website. <http://www.konarka.com> (zugegriffen am 5. Januar 2012).
- [8] M.H. Gass, K.K.K. Koziol, A.H. Windle, and P.A. Midgley. Four-dimensional spectral tomography of carbonaceous nanocomposites. *Nano letters*, 6(3):376–9, 2006.
- [9] P. Simon, B. Maennig, and H. Lichte. Conventional Electron Microscopy and Electron Holography of Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 14(7):669–676, 2004.
- [10] M. Vogel. *Grenzflächen in Phthalocyanin-C₆₀-Solarzellen*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2005.
- [11] Z.R. Hong, B. Maennig, R. Lessmann, M. Pfeiffer, K. Leo, and P. Simon. Improved efficiency of zinc phthalocyanine/ C₆₀ based photovoltaic cells via nanoscale interface modification. *Applied Physics Letters*, 90(20):203505, 2007.

-
- [12] S. Pfuetzner, J. Meiss, A. Petrich, M. Riede, and K. Leo. Thick C₆₀:ZnPc bulk heterojunction solar cells with improved performance by film deposition on heated substrates. *Applied Physics Letters*, 94(25):253303, 2009.
- [13] K. Fostiropoulos and W. Schindler. Donor-acceptor nanocomposite structures for organic photovoltaic applications. *physica status solidi (b)*, 246(11-12):2840–2843, 2009.
- [14] A.F. Bartelt, C. Strothkämper, W. Schindler, K. Fostiropoulos, and R. Eichberger. Morphology effects on charge generation and recombination dynamics at ZnPc:C₆₀ bulk hetero-junctions using time-resolved terahertz spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 99(14):143304, 2011.
- [15] M. Schworer and H.-Ch. Wolf. *Organische Molekulare Festkörper*. WILEY-VCH Verlag, 2005.
- [16] C. Chiang, C. Fincher, Y. Park, A. Heeger, H Shirakawa, E. Louis, S. Gau, and Alan MacDiarmid. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39(17):1098–1101, 1977.
- [17] Benzol Darstellung. http://en.wikipedia.org/wiki/File:Benzene_Representations.svg Version vom 20.08.2009, 06:58.
- [18] A.K Geim and K.S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3):183–91, 2007.
- [19] H. Bässler. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors. A Monte Carlo Simulation Study. *physica status solidi (b)*, 175(1):15–56, 1993.
- [20] P. Peumans, S. Uchida, and S.R. Forrest. Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films. *Nature*, 425(6954):158–62, 2003.
- [21] M. Vogel, S. Doka, Ch. Breyer, M.Ch. Lux-Steiner, and K. Fostiropoulos. On the function of a bathocuproine buffer layer in organic photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 89(16):163501, 2006.
- [22] M. Riede, T. Mueller, W. Tress, R. Schueppel, and K. Leo. Small-molecule solar cells -status and perspectives. *Nanotechnology*, 19(42):424001, 2008.
- [23] H. Hoppe and N.S. Sariciftci. Organic solar cells: An overview. *Journal of Materials Research*, 19(07):1924–1945, 2004.
- [24] B. Maennig, D. Gebeyehu, P. Simon, F. Kozlowski, A. Werner, F. Li, S. Grundmann, S. Sonntag, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, H. Hoppe, D. Meissner, N.S. Sariciftci,

- I. Riedel, V. Dyakonov, J. Parisi, and J. Drechsel. Organic p-i-n solar cells. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 79(1):1–14, 2004.
- [25] P. Peumans, A. Yakimov, and S.R. Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *Journal of Applied Physics*, 93(7):3693, 2003.
- [26] Z. Bao, A.J. Lovinger, and A. Dodabalapur. Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine. *Applied Physics Letters*, 69(20):3066, 1996.
- [27] F. Yang, K. Sun, and S.R. Forrest. Efficient Solar Cells Using All-Organic Nanocrystalline Networks. *Advanced Materials*, 19(23):4166–4171, 2007.
- [28] A. Kahn, N. Koch, and W. Gao. Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and pi-conjugated molecular films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(21):2529–2548, 2003.
- [29] S. Sista, Y. Yao, Y. Yang, M.L. Tang, and Z. Bao. Enhancement in open circuit voltage through a cascade-type energy band structure. *Applied Physics Letters*, 91(22):223508, 2007.
- [30] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, and F. Wudl. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science (New York, N.Y.)*, 258(5087):1474–6, 1992.
- [31] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, and J.C. Hummelen. Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 11(1):15–26, 2001.
- [32] L.A.A. Pettersson, L.S. Roman, and O. Inganäs. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. *Journal of Applied Physics*, 86(1):487, 1999.
- [33] H. Kallmann and M. Pope. Photovoltaic Effect in Organic Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 30(2):585, 1959.
- [34] C.W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48(2):183, 1986.
- [35] L.J.A. Koster. *Device physics of donor-acceptor/blend solar cells*. Thesis (phd), University of Groningen, 2007.
- [36] B. Johnev, M. Vogel, K. Fostiropoulos, B. Mertesacker, M. Rusu, M. C. Lux-Steiner, and A. Weidinger. Monolayer passivation of the transparent electrode in organic solar cells. *Thin Solid Films*, 488(1-2):270–273, 2005.

-
- [37] Ch.H. Cheng, J. Wang, G.T. Du, S.H. Shi, Z.J. Du, Z.Q. Fan, J.M. Bian, and M.Sh. Wang. Organic solar cells with remarkable enhanced efficiency by using a CuI buffer to control the molecular orientation and modify the anode. *Applied Physics Letters*, 97(8):083305, 2010.
- [38] S. Wiesner. Untersuchungen zu Zinkoxid als alternativer Frontkontakt in organischen Solarzellen auf Basis kleiner Moleküle. Master's thesis, Fernuniversität Hagen, 2011.
- [39] Z.E. Ooi, R. Jin, J. Huang, Y.F. Loo, A. Sellinger, and J.C. DeMello. On the pseudo-symmetric current-voltage response of bulk heterojunction solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 18(14):1644, 2008.
- [40] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, and A.J. Heeger. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, 270(5243):1789–1791, 1995.
- [41] J. Xue, B.P. Rand, S. Uchida, and S.R. Forrest. Mixed donor-acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. II. Device performance. *Journal of Applied Physics*, 98(12):124903, 2005.
- [42] J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand, and S.R. Forrest. Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions. *Applied Physics Letters*, 85(23):5757, 2004.
- [43] T. Taima, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, K. Saito, and K. Yase. Effects of intrinsic layer thickness on solar cell parameters of organic p-i-n heterojunction photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 85(26):6412, 2004.
- [44] P. Peumans and S.R. Forrest. Separation of geminate charge-pairs at donor-acceptor interfaces in disordered solids. *Chemical Physics Letters*, 398(1-3):27–31, 2004.
- [45] K. Suemori, T. Miyata, M. Hiramoto, and M. Yokoyama. Enhanced Photovoltaic Performance in Fullerene:Phthalocyanine Codeposited Films Deposited on Heated Substrate. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(No. 8A):L1014–L1016, 2004.
- [46] M. Vogel, J. Strotmann, B. Johnev, M. C. Lux-Steiner, and Fost. Influence of nanoscale morphology in small molecule organic solar cells. *Thin Solid Films*, 511-512:367–370, 2006.
- [47] B.P. Rand, J. Xue, S. Uchida, and S.R. Forrest. Mixed donor-acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. I. Material properties. *Journal of Applied Physics*, 98(12):124902, 2005.

- [48] P.K. Watkins, A.B. Walker, and G.L.B. Verschoor. Dynamical Monte Carlo modelling of organic solar cells: the dependence of internal quantum efficiency on morphology. *Nano letters*, 5(9):1814–8, 2005.
- [49] F. Yang and S.R. Forrest. Photocurrent generation in nanostructured organic solar cells. *ACS nano*, 2(5):1022–32, 2008.
- [50] R.A. Marsh, C. Groves, and N.C. Greenham. A microscopic model for the behavior of nanostructured organic photovoltaic devices. *Journal of Applied Physics*, 101(8):083509, 2007.
- [51] C. Groves, L.J.A. Koster, and N.C. Greenham. The effect of morphology upon mobility: Implications for bulk heterojunction solar cells with nonuniform blend morphology. *Journal of Applied Physics*, 105(9):094510, 2009.
- [52] J. Blakesley and D. Neher. Relationship between energetic disorder and open-circuit voltage in bulk heterojunction organic solar cells. *Physical Review B*, 84(7), 2011.
- [53] L. Meng, Y. Shang, Q. Li, Y. Li, X. Zhan, Z. Shuai, R.G.E. Kimber, and A.B. Walker. Dynamic Monte Carlo simulation for highly efficient polymer blend photovoltaics. *The journal of physical chemistry. B*, 114(1):36–41, 2010.
- [54] W. Sigle, S. Krämer, V. Varshney, A. Zern, U. Eigenthaler, and M. Rühle. Plasmon energy mapping in energy-filtering transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 96(3-4):565–71, 2003.
- [55] D.B. Williams and C.B. Carter. *Transmission electron microscopy*, volume 2. Springer, 2009.
- [56] R.F. Egerton. Electron energy-loss spectroscopy in the TEM. *Reports on Progress in Physics*, 72(1):016502, 2009.
- [57] C.C. Ahn, editor. *Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science and the EELS Atlas*. WILEY-VCH Verlag, 2006.
- [58] A.E. Porter, M. Gass, K. Muller, J.N. Skepper, P. Midgley, and M. Welland. Visualizing the Uptake of C₆₀ to the Cytoplasm and Nucleus of Human Monocyte-Derived Macrophage Cells Using Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy and Electron Tomography. *Environmental Science and Technology*, 41(8):3012–3017, 2007.
- [59] J. Hunt, M. Disko, S. Behal, and R. Leapman. Electron energy-loss chemical imaging of polymer phases. *Ultramicroscopy*, 58(1):55–64, 1995.

-
- [60] H.R. Daniels, R. Brydson, A. Brown, and B. Rand. Quantitative valence plasmon mapping in the TEM: viewing physical properties at the nanoscale. *Ultramicroscopy*, 96(3-4):547–58, 2003.
- [61] A.A. Herzing, L.J. Richter, and I.M. Anderson. 3D Nanoscale Characterization of Thin-Film Organic Photovoltaic Device Structures via Spectroscopic Contrast in the TEM. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(41):17501–17508, 2010.
- [62] M. Pfannmöller, H. Flügge, G. Benner, I. Wacker, C. Sommer, M. Hanselmann, S. Schmale, H. Schmidt, F. Hamprecht, T. Rabe, W. Kowalsky, and R.R. Schröder. Visualizing a homogeneous blend in bulk heterojunction polymer solar cells by analytical electron microscopy. *Nano letters*, 11(8):3099–107, 2011.
- [63] U. Dahms and A. Mrwa. Electronic Structure of Vanadyl Phthalocyanine. Investigations of Thin Film Samples by Electron Energy-Loss Spectroscopy. *physica status solidi (b)*, 189(2):401–408, 1995.
- [64] Surface plasmon. http://en.wikipedia.org/wiki/Surface_plasmon (zugegriffen am 20. Juli 2012).
- [65] S. Hashimoto, S. Isoda, H. Kurata, G. Lieser, and T. Kobayashi. Molecular orientation of perfluoro-vanadyl-phthalocyanine examined by electron energy loss spectroscopy. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3(6-7):585–591, 1999.
- [66] P. Peumans and S.R. Forrest. Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 79(1):126, 2001.
- [67] B.V. Andersson, A. Herland, S. Masich, and O. Inganäs. Imaging of the 3D nanostructure of a polymer solar cell by electron tomography. *Nano letters*, 9(2):853–5, 2009.
- [68] P. Schubert-Bischoff and Th. Krist. Fast cross-sectioning technique for thin films by ultramicrotomy. In G.W. Bailey, editor, *Microscopy and Microanalysis*, pages 359–360. Springer, 1997.
- [69] Carl Zeiss NTS GmbH. *Libra200 Transmissions-Elektronenmikroskop, Benutzerhandbuch Version 1.3*.
- [70] Carl Zeiss Microscopy GmbH. LIBRA EFTEM. In-column EFTEM Technology with OMEGA Spectrometer, May 2012.
- [71] T.-M. Chou, M. Libera, and M. Gauthier. Quantitative phase contrast imaging of arborescent graft polystyrene by off-axis transmission electron holography. *Polymer*, 44(10):3037–3043, 2003.

- [72] M. Bosman, V.J. Keast, H. Watanabe, M. McCulloch, M. Shakerzadeh, E.H.T Teo, and B.K. Tay. Quantitative, nanoscale mapping of sp² percentage and crystal orientation in carbon multilayers. *Carbon*, 47(1):94–101, 2009.
- [73] B. Schaffer, G. Kothleitner, and W. Grogger. EFTEM spectrum imaging at high-energy resolution. *Ultramicroscopy*, 106(11-12):1129–38, 2006.
- [74] T. Heil and H. Kohl. Optimization of EFTEM image acquisition by using elastically filtered images for drift correction. *Ultramicroscopy*, 110(7):745–750, 2010.
- [75] Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). IEEE Standards Glossary of Image Processing and Pattern Recognition Terminology. (610.4-1990), 1990.
- [76] W. Ma, C. Yang, and A.J. Heeger. Spatial Fourier-Transform Analysis of the Morphology of Bulk Heterojunction Materials Used in Plastic Solar Cells. *Advanced Materials*, 19(10):1387–1390, 2007.
- [77] Fraktale Dimension. http://de.wikipedia.org/wiki/Fraktale_Dimension (zugegriffen am 20. Juli 2012).
- [78] D.-J. Liu, R.L.B. Selinger, and J.D. Weeks. Representing molecular shape and interactions: A reduced intermolecular potential for copper phthalocyanine. *J. Chem. Phys.*, 105:4751, 1996.
- [79] V.P. Antropov, O. Gunnarsson, and O. Jepsen. Conduction-band structure of alkali-metal-doped C₆₀. *Phys. Rev. B*, 46:13647, 1992.
- [80] R.W. Lof, M.A. van Veenendaal, B. Koopmans, H.T. Jonkman, and G.A. Sawatzky. Band gap, excitons, and Coulomb interaction in solid C₆₀. *Phys. Rev. Lett.*, 68:392, 1992.
- [81] M. Fendrich, T. Wagner, M. Stohr, and R. Moller. Hindered rotation of a copper phthalocyanine molecule on C₆₀: Experiments and molecular mechanics calculations. *Phys. Rev. B*, 73:115433, 2006.
- [82] Ch. Breyer, M. Vogel, M. Mohr, B. Johnev, and K. Fostiropoulos. Influence of exciton distribution on external quantum efficiency in bilayer organic solar cells. *Physica Status Solidi (B)*, 243(13):3176–3180, 2006.
- [83] S. Uchida, J. Xue, B.P. Rand, and S.R. Forrest. Organic small molecule solar cells with a homogeneously mixed copper phthalocyanine: C₆₀ active layer. *Applied Physics Letters*, 84(21):4218, 2004.
- [84] H. Hoppe, T. Glatzel, M. Niggemann, A. Hinsch, M.Ch. Lux-Steiner, and N.S. Sariciftci. Kelvin probe force microscopy study on conjugated polymer-fullerene bulk heterojunction organic solar cells. *Nano letters*, 5(2):269–74, 2005.

-
- [85] E.J. Spadafora, R. Demadrille, B. Ratier, and B. Grévin. Imaging the carrier photogeneration in nanoscale phase segregated organic heterojunctions by Kelvin probe force microscopy. *Nano letters*, 10(9):3337–42, 2010.
- [86] C.R. McNeill, B. Watts, L. Thomsen, W.J. Belcher, A.L.D. Kilcoyne, N.C. Greenham, and P.C. Dastoor. X-ray spectromicroscopy of polymer/fullerene composites: quantitative chemical mapping. *Small*, 2(12):1432–5, 2006.
- [87] S.S. van Bavel, E. Sourty, G. de With, and J. Loos. Three-dimensional nanoscale organization of bulk heterojunction polymer solar cells. *Nano letters*, 9(2):507–13, 2009.
- [88] W. Schindler, M. Wollgarten, and K. Fostiropoulos. Revealing nanoscale phase separation in small-molecule photovoltaic blends by plasmonic contrast in the TEM. *Organic Electronics*, 13(6):1100–1104, 2012.
- [89] K. Flatz, M. Grobosch, and M. Knupfer. The dielectric function of potassium-doped zinc-phthalocyanine. *Applied Physics A*, 90(2):243–246, 2007.
- [90] Y. Saito, H. Shinohara, and A. Ohshita. Bulk Plasmons in Solid C₆₀. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(Part 2, No. 6A):L1068–L1070, 1991.
- [91] R. Kuzuo, M. Terauchi, M. Tanaka, Y. Saito, and H. Shinohara. High-Resolution Electron Energy-Loss Spectra of Solid C₆₀. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(Part 2, No. 10B):L1817–L1818, 1991.
- [92] E. Sohmen, J. Fink, and W. Krätschmer. Electron energy-loss spectroscopy studies on C₆₀ and C₇₀ fullerite. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 86(1):87–92, 1992.
- [93] R.F. Egerton, S. Lazar, and M. Libera. Delocalized radiation damage in polymers. *Micron*, 43(1):2–7, 2012.
- [94] W.R. Scheidt. Molecular stereochemistry of phthalocyanatozinc (II). *Journal of the American Chemical Society*, (2):1101–1104, 1977.
- [95] N. Khatib, B. Boudjema, and M. Maitrot. Electronic structure of zinc phthalocyanine. *Canadian Journal of Chemistry*, 66(9):2313–2324, 1988.
- [96] T. Eberlein, U. Bangert, R. Nair, R. Jones, M. Gass, A. Bleloch, K. Novoselov, A. Geim, and P. Briddon. Plasmon spectroscopy of free-standing graphene films. *Physical Review B*, 77(23):1–4, 2008.
- [97] T. Stöckli, J.-M. Bonard, A. Châtelain, Z. Wang, and P. Stadelmann. Plasmon excitations in graphitic carbon spheres measured by EELS. *Physical Review B*, 61(8):5751–5759, 2000.

- [98] L. Reimer and J. Spruth. Interpretation of the fading of diffraction patterns from organic substances irradiated with 100 keV electrons at 10-300 K. *Ultramicroscopy*, 10(3):199–210, 1982.
- [99] S.V. Rotkin. SELFORGANIZATION OF FULLERENE CLUSTERS. *MRS Symposium Proceedings*, 529:169–172, 1998.
- [100] J.W. Keller. Electron energy loss spectroscopy of C₆₀. *Chemical Physics Letters*, 193(1-3):89–92, 1992.
- [101] S. Albrecht, W. Schindler, J. Kurpiers, J. Kniepert, J.C. Blakesley, I. Dumsch, S. Allard, K. Fostiropoulos, U. Scherf, and D. Neher. On the Field Dependence of Free Charge Carrier Generation and Recombination in Blends of PCPDTBT/PC₇₀BM: Influence of Solvent Additives. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(5):640–645, 2012.
- [102] S. Albrecht, S. Janietz, W. Schindler, J. Frisch, J. Kurpiers, J. Kniepert, S. Inal, P. Pingel, K. Fostiropoulos, N. Koch, and D. Neher. Fluorinated PCPDTBT with Enhanced Open Circuit Voltage and Reduced Recombination for Highly Efficient Polymer Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 136(36):14932–44, 2012.
- [103] M.T. Dang, L. Hirsch, and G. Wantz. P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Advanced Materials*, 23(31):3597–3602, 2011.
- [104] X. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, J.M. Kroon, M.A.J. Michels, and R.A.J. Janssen. Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells. *Nano letters*, 5(4):579–83, 2005.
- [105] S. van Bavel, E. Sourty, G. de With, K. Frolic, and J. Loos. Relation between Photoactive Layer Thickness, 3D Morphology, and Device Performance in P3HT/PCBM Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Macromolecules*, 42(19):7396–7403, 2009.
- [106] Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Mühlbacher, M. Scharber, and Ch. Brabec. Panchromatic Conjugated Polymers Containing Alternating Donor/Acceptor Units for Photovoltaic Applications. *Macromolecules*, 40(6):1981–1986, 2007.
- [107] J. Peet, J.Y. Kim, N.E. Coates, W.L. Ma, D. Moses, A.J. Heeger, and G.C. Bazan. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nature materials*, 6(7):497–500, 2007.
- [108] J.K. Lee, W.L. Ma, C.J. Brabec, J. Yuen, J.S. Moon, J.Y. Kim, K. Lee, G.C. Bazan, and A.J. Heeger. Processing additives for improved efficiency from bulk

- heterojunction solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11):3619–23, 2008.
- [109] M. Morana, H. Azimi, G. Dennler, H.-J. Egelhaaf, M. Scharber, K. Forberich, J. Hauch, R. Gaudiana, D. Waller, Z. Zhu, K. Hingerl, S.S. van Bavel, J. Loos, and C.J. Brabec. Nanomorphology and Charge Generation in Bulk Heterojunctions Based on Low-Bandgap Dithiophene Polymers with Different Bridging Atoms. *Advanced Functional Materials*, 20(7):1180–1188, 2010.
- [110] H.O. Peitgen and D. Saupe. *The Science of Fractal Images*. Springer, 1988.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Arbeiten entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Die vorliegende Arbeit wurde weder in gleicher noch in ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt oder veröffentlicht.

Berlin, 22.08.2012

Wolfram Schindler

Veröffentlichungen

Schriftliche Veröffentlichungen

- A. Lange, W. Schindler, M. Wegener, K. Fostiropoulos und S. Janietz. *Inkjet Printed Solar Cell Active Layers Prepared from Chlorine-Free Solvent System*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 109, Seiten 104-110, Februar 2013 (bereits online publiziert).
- S. Albrecht, S. Janietz, W. Schindler, J. Frisch, J. Kurpiers, J. Kniepert, S. Inal, P. Pingel, K. Fostiropoulos, N. Koch, D. Neher. *Fluorinated PCPDTBT with Enhanced Open Circuit Voltage and Reduced Recombination for Highly Efficient Polymer Solar Cells*, Journal of the American Chemical Society, 136(36):14932–44, 2012.
- A. Lange, W. Schindler, M. Wegener, K. Fostiropoulos und S. Janietz. *Inkjet Printed Solar Cell Active Layers Based on a Novel, Amorphous Polymer*. Eingereicht bei Journal of Nanoscience and Nanotechnology (E-MRS Spring 2012), 2012.
- M. Rusu, F. Kraffert, S. Wiesner, W. Schindler, K. Fostiropoulos, und M.Ch. Lux-Steiner. *Stable organic solar cells with Mg:Ag contacts*. Im Druck bei Energy Procedia, 2012.
- S. Janietz, A. Lange, E. Katholing, L. Pabel, W. Schindler. *Design of absorber polymers for environmentally friendly and energy saving inkjet printed organic solar cells*. Large Area Organic and Printed Electronics Convention (LOPE-C) 2012 conference proceedings, ISBN 978-3-00-038122-5, S. 184-187.
- S. Albrecht, W. Schindler, J. Kurpiers, J. Kniepert, J. C. Blakesley, I. Dumsch, S. Allard, K. Fostiropoulos, U. Scherf, D. Neher. *On the Field Dependence of Free Charge Carrier Generation and Recombination in Blends of PCPDTBT/PC₇₀BM: Influence of Solvent Additives*. The Journal of Physical Chemistry Letters 3(5):640–645, 2012.
- W. Schindler, M. Wollgarten, K. Fostiropoulos. *Revealing nanoscale phase separation in small-molecule photovoltaic blends by plasmonic contrast in the TEM*. Organic Electronics 13(6):1100–1104.
- A. F. Bartelt, C. Strothkämper, W. Schindler, K. Fostiropoulos, R. Eichberger. *Morphology effects on charge generation and recombination dynamics at ZnPc:C₆₀*

bulk hetero-junctions using time-resolved terahertz spectroscopy. Applied Physics Letters, 99(14):143304, 2011.

- I. Bochukov, W. Schindler, B. Johnev, T. Mete, K. Fostiropoulos. *Surface engineering of transparent conductive oxide (TCO) electrode using molecular termination layers*, Chemical Physics Letters 511(4–6):363–366, 2011.
- K. Fostiropoulos, W. Schindler. *Donor-acceptor nanocomposite structures for organic photovoltaic applications*, physica status solidi (b) 246(11-12):2840–2843, 2009.

Konferenzbeiträge

- W. Schindler*, M. Wollgarten, K. Fostiropoulos. *Revealing the nanomorphology of organic semiconductor layers with plasmon contrast in the TEM*, 9th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN12), Thessaloniki, 04.07.2012. (eingeladener Vortrag)
- S. Janietz, A. Lange, E. Katholing, L. Pabel, W. Schindler. *Design of absorber polymers for environmentally friendly and energy saving inkjet printed organic solar cells*, Large Area Organic and Printed Electronics Convention (LOPE-C), München, 21.06.2012. (Vortrag)
- A. Lange, W. Schindler, K. Fostiropoulos, M. Wegener, S. Janietz. *Inkjet Printed Solar Cell Active Layers Prepared from Chlorine-Free Solvent Systems*, European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting, Straßburg, 17.05.2012. (Vortrag)
- S. Albrecht, W. Schindler, J. Kurpiers, S. Allard, U. Scherf, D. Neher. *Charge Carrier Dynamics in Blends of PCPDTBT/PC₇₀BM: Influence of Solvent Additives*, 76. Jahrestagung der DPG und DPG-Frühjahrstagung, Berlin, 28.03.2012. (Vortrag)
- M. Rusu, S. Wiesner, F. Kraffert, W. Schindler, K. Fostiropoulos, und M.Ch. Lux-Steiner. *Alternative contacts for organic solar cells*, 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, 05.-09.09.2011. (Poster)
- W. Schindler*, M. Wollgarten, K. Fostiropoulos, *High-contrast imaging of nanoscale composition in organic blend layers by plasmon mapping*, 3rd International Conference from nanoparticles & Nanomaterials to Nanodevices & Nanosystems (IC4N), Kreta, 28.06.2011. (Poster)
- M. Rusu, F. Kraffert, S. Wiesner, W. Schindler, K. Fostiropoulos, und M.Ch. Lux-Steiner. *Stable organic solar cells with Mg:Ag contacts*, European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting, Nizza, 12.05.2011. (Poster)

-
- W. Schindler*, M. Wollgarten, K. Fostiropoulos. *Energy filtered electron microscopy spectrum imaging of nanoscale phase separation in organic heterojunctions*, European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting, Nizza, 12.05.2011. (Poster)
 - W. Schindler*, M. Wollgarten, K. Fostiropoulos. *Plasmon position mapping of organic solar cell absorbers*, 7. Workshop on EELS/EFTEM (an der ETH Zürich), Zürich, 28.10.2010. (Vortrag)
 - I. Bochukov, K. Fostiropoulos, B. Johnev, W. Schindler. *Surface Engineering of ITO substrates using molecular monolayers*, 2nd International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE), Porto Carras/Griechenland, 08.-10.07.2009. (Poster)
 - W. Schindler*, W. Tress, K. Fostiropoulos. *Temperature effects on the morphology and device characteristics of ZnPc/C₆₀ bulk heterojunction solar cells*, 2nd International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE), Porto Carras/Griechenland, 08.-10.07.2009. (Poster)
 - K. Fostiropoulos, W. Schindler. *Temperature induced structure profile in donor-acceptor nanocomposite layers*, 2nd International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE), Porto Carras/Griechenland, 08.07.2009. (eingeladener Vortrag)
 - K. Fostiropoulos, W. Schindler*, I. Bochukov, *Temperature effects on the morphology of Zn-phthalocyanine:C₆₀ bulk heterojunction solar cells*, European Materials Research Society (E-MRS), Straßburg, 08.06.2009. (Poster)
 - K. Fostiropoulos, W. Schindler, *Donor-acceptor nanocomposite structures for organic photovoltaic applications*, International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPNM), Kirchberg/Österreich, 07.03.2009 - 14.03.2009. (Poster)

Beiträge als präsentierender Autor sind mit * markiert.

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Prof. M. Ch. Lux-Steiner für die Aufnahme in die Abteilung E-I2 am Helmholtz-Zentrum Berlin danken, wo diese Doktorarbeit in einem wissenschaftlich inspirierenden Umfeld heterogener Photovoltaik-Enthusiasten gedeihen konnte. Großer Dank gebührt ihr für ihre Unterstützung dieser Arbeit mit vielen anregenden Erörterungen, die sich bis in manches Wochenende hinein erstreckt haben.

Bei Prof. D. Neher von der Universität Potsdam möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken, außerdem für die ergiebige Zusammenarbeit mit seiner Arbeitsgruppe bei der Untersuchung von Polymersolarzellen.

Besonders herzlich bedanke ich mich bei meinem Arbeitsgruppenleiter Dr. Konstantinos Fostiropoulos für die ausgesprochen nette und effiziente Betreuung. Seine Bereitschaft Neuland zu betreten und die Bereitstellung dafür nötiger Freiräume haben zusammen mit seiner Einwerbung des Projekts “Selbstorganisation in organischen Hybridsolarzellen (SOHyb)” die vorliegende Arbeit erst möglich gemacht. Zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen und zu Themen aller Art haben diese Arbeit inspiriert.

Besonderer Dank gebührt auch Dr. Markus Wollgarten, der mit seiner hervorragenden Einarbeitung und kompetenten Hilfe bei der Transmissionselektronenmikroskopie ebenfalls maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Steve Albrecht aus der AG Neher danke ich für die exzellente Zusammenarbeit bei der Untersuchung der Mischungen aus dem Polymer PCPDTBT und PC₇₀BM und für sein unermüdliches Engagement beim Paper schreiben.

Des Weiteren möchte ich mich bei Alexander Lange und Dr. Silvia Janietz am Fraunhofer IAP Golm bedanken, mit denen neue, in dieser Arbeit noch nicht präsentierten, Studien zur Morphologie in gedruckten Polymersolarzellen entstanden sind.

An Peter Schubert-Bischoff und Ulrike Bloeck ergeht ein großer Dank für die professionelle Präparation der Querschnittspräparate mit dem Ultramikrotom.

Für die tatkräftige Unterstützung bei der Entwicklung der Monte-Carlo Simulationen bedanke ich mich bei Eicke Lennart Fricke, den ich während des HZB Sommerstudentenprogramms 2009 betreuen durfte. Ohne sein Geschick in C++ wäre ein weit weniger effizienter und komfortabler Code entstanden.

Herzlich bedanken möchte ich mich für das angenehme Arbeitsklima bei allen Mitgliedern der Gruppe “Organische Solarzellen”, insbesondere bei der Stammbegleitschaft Tayfun Mete, Ivelin Bochukov, Sven Wiesner, Dr. Marin Rusu sowie bei meiner Bürokollegin Dr. Wiebke Ludwig, der ich außerdem für die vielen fundierten Korrekturvorschläge in letzter Minute dankbar bin. Ein besonderer Dank geht auch an Sven, der zusammen mit Dietmar Hennig die Aufampftechnik am Laufen hielt, und an Tayfun für seine Röntgenreflektionsmessungen.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) ist für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des “SOHyb”-Projekts (FKZ 03X3525A) zu danken.

Schließlich danke ich meiner Familie und besonders Viktoria für die ausdauernde Unterstützung in allen Lebenslagen.