

### 6 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Untersuchung einer organischen Solarzelle, deren aktive Schichten aus Zink-Phthalocyanin (ZnPc), Fullerenen ( $C_{60}$ ) und Bathocuproin (BCP) mit einer Gesamtdicke von 70 nm bestehen. Innerhalb dieses Systems dominieren Grenzschichtenprozesse gegenüber den Volumeneigenschaften. Diejenigen Grenzflächen, die die größte Herausforderung darstellen, liegen zwischen anorganischen Elektroden und organischen, photoaktiven Schichten, in deren Bereich ein ohmscher Kontakt nur schwer hergestellt werden kann. In der vorliegenden Dissertation wurde eine umfassende Studie über die Grenzfläche zwischen Indium-Zinnoxid (ITO) und organischer Schicht durchgeführt. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Reduktion des Kontaktwiderstandes durch chemische Passivierung der ITO-Oberfläche, um eine Verbesserung des Ladungstransports durch diese Grenzfläche zu erreichen.

Die Oberfläche der ITO-Elektrode ist ein Fokus der vorliegenden Dissertation und wurde deshalb eingehend untersucht, bevor jegliche Modifizierungen vorgenommen wurden. Zum besseren Verständnis kommerzieller ITO-Substrate wurden unterschiedliche, von der Industrie zur Verfügung gestellte ITO-Typen verglichen. Durch Gegenüberstellung der optischen Transmissionen, elektrischen Widerstände und Oberflächenhomogenitäten wurde ein ITO mit 5 Ohm/square als besonders geeignet ausgewählt.

In-situ-Messungen des Widerstandes solcher Elektroden in Temperexperimenten zeigten, dass dieser sich bis 250°C mit der Temperatur reversibel ändert. Irreversible Veränderungen hinsichtlich des Widerstands scheinen erst oberhalb dieser Temperatur einzutreten. Die Austrittsarbeit von ITO als wichtiger Parameter und als Referenzwert wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Kelvinsondenkraft-mikroskopie (KPFM) gemessen. Die daraus resultierenden Messwerte,  $4,2\pm 0,1$  und  $4,3\pm 0,2$  eV, verzeichneten eine gute Übereinstimmung.

Die chemische Stabilität von ZnPc und  $C_{60}$  unter dem Einfluss von Luft und UV-Strahlung wurde mittels Fourier-Transform-Infrarot-(FTIR)-Spektroskopie untersucht. Nach der Luft/UV-Behandlung waren im IR-Absorptionsspektrum der Substanzen keine signifikanten Veränderungen zu beobachten. Die anfängliche Reinheit des 99%-igen Materials blieb unverändert.

Für eine optische Studie der Zelle wurden die einzelnen Schichten in Transmission und Reflexion spektroskopisch vermessen. Aus diesen Spektren wurden dann Brechungsindex  $n$  und Extinktionskoeffizient  $k$  für den ganzen sichtbaren Spektralbereich berechnet. Diese Werte dienen in einer optischen Computersimulation zur Bestimmung der Intensitätsverteilung innerhalb der Zellschichten. Die Simulation demonstrierte, dass die guten Absorptionseigenschaften von ZnPc und  $C_{60}$  nicht vollständig genutzt werden. Die (stationäre) räumliche Intensitätsverteilung bei den Wellenlängen, die in den beiden Materialien absorbiert werden können (570-720 nm für ZnPc, 420-520 nm für  $C_{60}$ ), ist viel breiter als die entsprechende Schicht. Daher wird in beiden Fällen das Licht von den Schichten nicht vollständig absorbiert. Außerdem treffen die Intensitätsmaxima der genannten Spektralbereiche nicht in die Mitte der Schichten. Daraus ergibt sich das große Potential dieser Solarzellen, falls

die Geometrie modifiziert werden kann. Zudem zeigt die Studie, dass Wellenlängen nahe dem Maximum des Sonnenenergiespektrums ( $\approx 540$  nm) wenig absorbiert werden. D.h. diese Zelle hat weiteres Potential die Absorption dadurch zu verbessern, dass einerseits durch Beimischung von zusätzlichen Farbstoffen oder andererseits durch Verbreiterung der aktuellen Absorption mittels chemischer Modifikationen.

Die optische Simulation der Solarzelle unterstrich die Wichtigkeit der genauen Angabe der Schichtdicken. Standardmäßig wird die Kalibrierung der Schichtdickenmeßgeräte mit einem Profilometer durchgeführt. Diese Kalibrierung wurde durch Röntgenreflexion und Ellipsometrie überprüft. Die Röntgenreflexion zeigt für ZnPc und  $C_{60}$  um je 20% und 7% höhere Dicken als mit dem Schichtdickenmeßgerät gemessene. Die Ellipsometrie bestätigte diese Tendenz für ZnPc und  $C_{60}$  mit den Werten von 14% bzw. 17% höherer Dicke. Außerdem wurde die Struktur der ZnPc-Schicht anhand einer Modellierung der Röntgenreflexionsdaten untersucht und Hinweise für zwei unterschiedliche Molekülorientierungen gefunden.

Ein Hauptpunkt der vorliegenden Arbeit – die chemische Modifikation der ITO-Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht – verfolgt das Ziel, dessen Leitungsband ans Valenzband (HOMO) von ZnPc anzupassen, um die elektrische Leitfähigkeit durch diese Grenzschicht zu verbessern. Zwei Methoden wurden untersucht.

Die erste Methode besteht darin, durch eine kovalent gebundene, aromatische Monolage, bestehend aus 8-Hydroxyquinolin, die ITO-Oberfläche chemisch zu passivieren. Bei der zweiten Methode wird durch nasschemische Behandlung mit verschiedenen anorganischen Säuren ein Oberflächendipol auf der ITO-Oberfläche erzeugt, der zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit der Elektrode führt.

Solarzellen, die auf derart präparierten Substraten hergestellt wurden, zeigten im ersten Fall einem Wirkungsgrad von 1,3% ( $\eta$ ) im Vergleich zu 0,8% bei unbehandeltem ITO. Die Verbesserung ist vor allem dem hohen Kurzschlussstrom von  $J_{sc} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  zuzuschreiben. Der entsprechende Wert für eine Zelle mit unbehandeltem ITO ist  $J_{sc} = 4,56 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ . Ein Vergleich zeigte ebenfalls, dass der serielle Widerstand ( $R_s$ ) der passivierten Zelle mit  $15,19 \pm 0,28 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  etwa viermal kleiner ist als derjenige für die nicht-passivierte ITO-Zelle mit  $63,25 \pm 0,76 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Höchstwahrscheinlich wurde der serielle Widerstand durch einen verbesserten Kontaktwiderstand an dieser Grenzfläche beeinflusst. Daraus lässt sich schließen, dass eine aromatische Passivierung des ITO die Zelleigenschaften positiv beeinflusst.

Die Bildung eines Oberflächendipols durch das Eintauchen von ITO in Säurelösungen erhöhte dessen Austrittsarbeit von  $4,2 \pm 0,2$  eV bei unbehandeltem ITO auf  $4,8 \pm 0,1$  eV bei  $\text{H}_3\text{PO}_4$ - oder  $\text{HIO}_4$ -passiviertem ITO. Dies beeinflusste die Solarzellenparameter in positiver Weise. Hauptsächlich wurden Füllfaktor (FF) und  $J_{sc}$  verbessert. Für  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -passiviertes ITO betragen sie  $\text{FF}=54\%$  und  $I_{sc} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  und für  $\text{HIO}_4$ -passiviertes ITO  $\text{FF}=54\%$  und  $I_{sc} = 5,28 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ . Die Verbesserung der Zellparameter trugen wie folgt zur Effizienz ( $\eta$ ) bei:  $\eta_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1,72\%$ ,  $\eta_{\text{HIO}_4} = 1,5\%$ . Beide Säurepassivierungen drückten  $R_s$  der Solarzellen auf sehr niedrige Werte, indem sie den Kontaktwiderstand der ITO-ZnPc-Grenzfläche verringerten. XPS zeigte, dass auf der ITO-Oberfläche sehr stabile Verbindungen (bis zu  $\approx 300^\circ\text{C}$ ) der Phosphorsäure existieren.

## 6 Zusammenfassung

---

Ein Oberflächendipol in entgegen gesetzter Richtung, hergestellt durch eine alkalische Behandlung (in  $\text{NH}_3$ -Lösung) von ITO, zerstörte die Solarzelle, die keinerlei Photostrom mehr aufwies.

Von allen getesteten, chemisch modifizierten ITO-Oberflächen, brachten organische und Säurepassivierungen die größte Steigerung im Wirkungsgrad.

Um die beiden Vorteile, resultierend aus aromatischer Passivierung und anionischem Oberflächendipol, zu kombinieren, wurde eine neue chemische Passivierung für ITO mittels Zink-Phthalozyanintetraphosphonische Säure (ZnPc4P) designt. Dabei handelt es sich um ein wasserlösliches, aromatisches Säuremolekül, das vier  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  Gruppen aufweist, die kovalent an die Benzolringe der vier Benzopyrrolreste gebunden sind und das zudem aus der Klasse der Phthalozyanine stammt. Die Stabilität der Phosphat-ITO-Verbindung bleibt auch hier erhalten, so dass nach der Passivierung mit ZnPc4P die blaue Färbung auf ITO nicht mit Wasser entfernt werden konnte. Diese Passivierung schuf einen Dipol, der die ITO-Austrittsarbeit auf den höchsten Wert von 5,2 eV verschob und damit nur mit PEDOT:PSS vergleichbar war. Solarzellen auf Basis von ZnPc4P-passiviertem ITO hatten den höchsten von uns beobachtete FF von 57%. Die offene Klemmenspannung ( $V_{oc}$ ) liegt am oberen Limit, das dieses Zellkonzept jemals aufwies: 0,54V, während  $J_{sc}$  mit einem Wert von  $4,2 \cdot 10^{-3} \text{A/cm}^2$  nicht bedeutend verbessert wurde. Der ermittelte Wert für  $R_s$  der Zelle ist mit  $2,55 \pm 0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$  der niedrigste in dieser Arbeit gemessene und wird einem verbesserten Kontaktwiderstand an der ITO-ZnPc-Grenzfläche zugeschrieben.  $R_p$  mit einem Wert von  $1351 \pm 62 \Omega \cdot \text{cm}^2$  ist im Vergleich zu anderen Passivierungen beinahe doppelt so hoch und steht für eine äußerst niedrige Rekombination von Ladungsträgern und geringe Leckströme. Obgleich der Wirkungsgrad nur 1,3% beträgt, beweist der Einfluss dieser neuen Behandlung auf die Zellparameter das Potential sowohl des Zell- wie auch des Passivierungskonzepts.

Zum besseren Verständnis von  $V_{oc}$  wurde eine Studie an der Rückelektrode durchgeführt. Anstatt einer Standardelektrode aus Al wurde hier Ca und Mg mit ihren niedrigeren Austrittsarbeiten verwendet. Die Studie zeigte, dass  $V_{oc}$  sich proportional zur Austrittsarbeit der Rückelektroden verhält. Dieses Ergebnis wurde der Bildung einer Energiebarriere, die den Elektronentransport an der Grenzfläche zur Rückelektrode behindert, zugeschrieben.

Abschließend lässt sich sagen, dass in der vorliegenden Dissertation der Ladungstransport an der ITO-ZnPc-Grenzfläche in ZnPc/ $\text{C}_{60}$  Solarzellen untersucht und optimiert wurde. Die Verbesserung der Zellparameter lediglich durch Erhöhung der ITO- Austrittsarbeit mittels Säurepassivierung war erschöpft. Es mussten neue Wege zur Optimierung erkundet werden. Dafür wurde hier eine neu designte chemische Passivierung vorgeschlagen, wodurch die Austrittsarbeit der ITO-Elektrode angepasst wie auch der Kontaktwiderstand für einen optimalen Ladungstransport verringert wurde. Gleichzeitig wurde gezeigt, dass monomolekulare Schichten als Puffer in Solarzellen genutzt werden können.