

# Exzitonische Verlustmechanismen in organischen Bilagen-Solarzellen

Dissertation zur Erlangung  
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von

**Andreas Steindamm**

aus Schweinfurt

Würzburg 2015

Eingereicht am: 16.09.2015  
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Jens Pflaum
  2. Gutachter: Prof. Dr. Jean Geurts
  3. Gutachter: .....
- der Dissertation

Vorsitzender: .....

1. Prüfer: Prof. Dr. Jens Pflaum
  2. Prüfer: Prof. Dr. Jean Geurts
  3. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Kadler
- des Promotionskolloquiums

Tag des Promotionskolloquiums: 16.12.2015

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Organische Halbleiter . . . . .	5
2.1.1	Aromatische Moleküle . . . . .	5
2.1.2	Polyaromatische Festkörper . . . . .	6
2.1.3	Elektronische Übergänge . . . . .	7
2.1.4	Exzitonen . . . . .	9
2.1.5	Exzitonentransport . . . . .	12
2.1.6	Ladungstransport . . . . .	15
2.2	Grundlagen organischer Solarzellen . . . . .	20
2.2.1	Donator-Akzeptor-Prinzip . . . . .	20
2.2.2	Grenzflächen . . . . .	24
2.2.3	Charakteristische photovoltaische Kenngrößen . . . . .	27
2.2.4	Bandverbiegung und offene Klemmspannung . . . . .	28
2.3	Exzitonische Verluste in organischen Solarzellen . . . . .	31
2.3.1	Einfluss exzitonischer Verluste auf die Photolumineszenz . . . . .	31
2.3.2	Exzitonische Verlustmechanismen . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Probenherstellung und Messmethoden</b>	<b>37</b>
3.1	Materialien . . . . .	37
3.1.1	Organische Materialien . . . . .	37
3.1.2	Elektrodenmaterialien . . . . .	39
3.2	Vakuumkammersystem . . . . .	41
3.3	Probenherstellung . . . . .	42
3.4	Opto-elektronische <i>in-situ</i> Charakterisierung . . . . .	42
3.5	Strukturelle Messmethoden . . . . .	44
3.6	Optische Charakterisierung . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>49</b>
4.1	Charakteristische Eigenschaften von DIP/C <sub>60</sub> -Bilagen-Solarzellen . . . . .	49
4.1.1	Strukturelle Untersuchungen . . . . .	49
4.1.2	Optische Eigenschaften . . . . .	52
4.1.3	Elektrische Charakterisierung . . . . .	54

4.1.4	S-shapes . . . . .	57
4.1.5	Zusammenfassung . . . . .	60
4.2	Exzitonen blockierende Schichten aus Bathophenanthrolin (BPhen) . . . . .	61
4.2.1	Strukturelle Charakterisierung der BPhen-Schicht . . . . .	61
4.2.2	Auswirkung von BPhen auf die elektrischen Eigenschaften . . . . .	64
4.2.3	Photolumineszenz-Messungen zur BPhen-Charakterisierung . . . . .	70
4.2.4	Zusammenfassung . . . . .	72
4.3	Intensitäts- und temperaturabhängiges Verhalten planarer DIP/C <sub>60</sub> -Bilagen-Solarzellen . . . . .	75
4.3.1	Intensitätsabhängigkeit . . . . .	75
4.3.2	Temperaturabhängigkeit . . . . .	79
4.3.3	Zusammenfassung . . . . .	87
4.4	Spektroskopische Untersuchung von Rekombinationsverlusten . . . . .	89
4.4.1	Photolumineszenz (PL) von DIP . . . . .	89
4.4.2	Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz . . . . .	93
4.4.3	Elektrolumineszenz (EL) . . . . .	98
4.4.4	Beeinflussung der PL durch morphologische Variation . . . . .	102
4.4.5	Mikrometeraufgelöste Photo- und Elektrolumineszenzmessungen . . . . .	106
4.4.5.1	Mikro-PL . . . . .	106
4.4.5.2	Mikro-Raman . . . . .	110
4.4.5.3	Mikro-EL . . . . .	117
4.4.6	Ladungsträgerbeeinflusste Verlustmechanismen . . . . .	119
4.4.6.1	Feldabhängige Exzitonendissoziation . . . . .	120
4.4.6.2	Exzitonen-Quenching durch Ladungsträger . . . . .	121
4.4.7	Zusammenfassung . . . . .	131
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>135</b>
<b>6</b>	<b>Summary</b>	<b>139</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>143</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>159</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>163</b>
	<b>Publikationsverzeichnis</b>	<b>165</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>167</b>

# 1 Einleitung

Bereits seit Jahren steigt der weltweite Primärenergiebedarf aufgrund der wachsenden Bevölkerungszahl und des zunehmenden Wohlstands in den Schwellenländern, insbesondere in China und Indien. Prognosen zeigen, dass dies kein vorübergehender Trend ist, sondern dass ein Anwachsen des Weltenergieverbrauchs um 56 % von 2010 bis 2040 zu erwarten ist [1]. Ein Großteil des Zuwachses wird durch die Verwendung fossiler Brennstoffe gedeckt, was enorme Auswirkungen auf die globale Erderwärmung nach sich zieht. So wurde für 2013 ein Anstieg der CO<sub>2</sub>-Emissionen um 2,1 % im Vergleich zum Vorjahr auf  $9,9 \pm 0,5$  GtC (Gigatonnen Kohlenstoff) berechnet [2]. Zur Umkehrung dieser Entwicklung ist ein Ausbau der erneuerbaren Energiequellen von großer Bedeutung, die hauptsächlich zur Erzeugung elektrischer Energie eingesetzt werden. Die Photovoltaik (PV), mit der aus Sonnenlicht direkt elektrischer Strom erzeugt wird, könnte einen Hauptanteil dieser Energie produzieren. Die bisher installierten Solarzellen bestehen dabei fast ausschließlich aus anorganischen Materialien wie Silizium, CIGS (Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid) oder CdTe (Cadmiumtellurid) [3].

Aufgrund steigender Wirkungsgrade wuchs in den letzten Jahren allerdings auch das Forschungsinteresse an der organischen Photovoltaik, welche auf den halbleitenden Eigenschaften von Polymeren und organischen Molekülen beruht. Betrug der Rekordwirkungsgrad solcher Solarzellen 2001 noch etwa 2,5 %, so werden heute mit unterschiedlichen Zellarchitekturen bereits Wirkungsgrade über 9 %, bis hin zu 12 % im Labor erreicht [4–7]. Die hohen Absorptionskoeffizienten organischer Materialien ermöglichen dünne aktive Schichten im Bereich von nur 100 nm Dicke, wodurch, auch dank der nicht erforderlichen Hochtemperaturprozesse, flexible Substrate und damit effiziente Herstellungstechniken, wie das Rolle-zu-Rolle Verfahren, verwendet werden können. Wegen dieser Produktionsvorteile und der geringen Menge benötigter Materialien wird von potentiell günstigeren Produktionskosten im Vergleich zu den anorganischen Solarzellen ausgegangen [8–11].

So wichtig die Abschätzung der Kostenfrage ist, sollte insbesondere im Bereich der erneuerbaren Energien das Hauptaugenmerk auf der Lebenszyklusanalyse liegen. Der Vergleich des kumulativen Energieverbrauchs (CED, *cumulative energy demand*) verschiedener Solarzellen der Leistung von einem Watt-Peak in Abb. 1.1, welcher von der Herstellung der Materialien und dem Aufbringen der Schichten bis hin zur Verkapselung den Energiebedarf aller Arbeitsschritte berücksichtigt, verdeutlicht das Potential der organischen Solarzellen [12]. Durch die Steigerung des Wirkungsgrades ist mit einer weiteren Verringerung des CED zu rechnen, da schon die Herstellung der Elektroden etwa 50 % der für die Produktion erforderlichen Energie organischer Solarzellen verlangt [12]. Die Zeit, welche die Solarzelle benötigt, um die aufgebrauchte Energie

zu produzieren (*energy payback time*), ist von den Einsatzbedingungen der Solarzelle abhängig. Für einen mediterranen Standort mit einer Einstrahlung von  $1700 \text{ kWh}/(\text{m}^2\text{yr})$  wurde für eine polykristalline Siliziumsolarzelle mit einem Wirkungsgrad von  $14 \%$  eine *energy payback time* von nur 2,7 Jahren berechnet [13]. Für organische Solarzellen ist sowohl bei der Abscheidung von Polymeren aus der Lösung als auch bei der Sublimation kleiner Moleküle im Vakuum aufgrund des niedrigeren CED mit weniger als einem Sechstel davon, d. h. höchstens einem halben Jahr, zu rechnen.

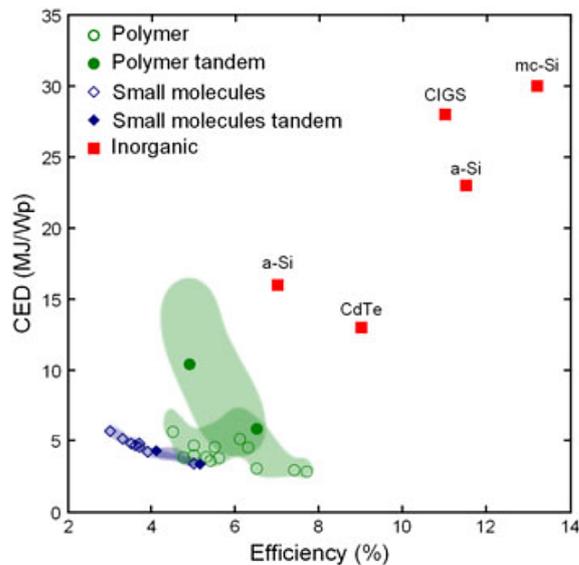


Abbildung 1.1: Vergleich des kumulativen Energieverbrauchs (CED) in MJ bei der Herstellung verschiedener Solarzellen der Leistung 1 Watt-Peak [12].

Um die Wirkungsgrade organischer Solarzellen weiter zu steigern, ist ein Verständnis der auftretenden Verlustmechanismen entscheidend. Im Vergleich zu anorganischen photovoltaischen Zellen sind in den organischen Halbleitern die durch Absorption erzeugten Elektron-Loch Paa-re, die als Exzitonen bezeichnet werden, sehr viel stärker gebunden, weshalb sie an einer Heterogrenzfläche, gebildet durch ein Donator- und ein Akzeptormaterial, in freie Ladungsträger getrennt werden müssen. Dies wird durch die Verwendung zweier geeigneter organischer Halbleiter bewerkstelligt, die entweder in gemischter Form als *bulk heterojunction* (BHJ)-Solarzelle die photoaktive Schicht darstellen, oder die in der planaren Bilagen-Struktur in zwei übereinanderliegenden Schichten abgeschieden werden. Mit dem erforderlichen Transportweg an die Heterogrenzschicht sind Rekombinationsverluste der exzitonischen Anregungen verbunden, die aus einer Vielzahl unterschiedlicher Prozesse resultieren und einen der Hauptverlustkanäle in organischen Solarzellen darstellen.

Aus diesem Grund wird der Fokus der vorliegenden Arbeit auf die Charakterisierung und mögliche Reduzierung solcher exzitonischen Verlustmechanismen gelegt. Abhängig von den molekularen Eigenschaften können die kurzen Entfernungen zur jeweiligen Heterogrenzfläche in der BHJ-

---

Struktur oder die meist höhere Kristallinität der aktiven Schichten und geringere Ausdehnung der Heterogrenzfläche in der planaren Architektur zu geringeren Verlusten führen. Aufgrund der kontrollierbaren räumlichen Trennung von Donator und Akzeptor, welche eine Zuordnung der beobachteten Verlustmechanismen zu der jeweiligen Molekülschicht ermöglicht, wird hier als Modellsystem eine planare Bilagen-Struktur auf Basis des Donatormaterials Diindenoperylen (DIP) und des Akzeptors Fulleren C<sub>60</sub> verwendet. Diese zeichnen sich wegen ihrer hohen kristallinen Ordnung durch sehr gute Diffusionseigenschaften der Exzitonen und hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten aus, welche zu hohen Füllfaktoren von bis zu 74 % führen [14]. Durch die Kombination von elektrischen und spektroskopischen Messmethoden werden unterschiedliche exzitonische Verlustmechanismen in den aktiven Schichten charakterisiert und die zugrunde liegenden mikroskopischen Ursachen diskutiert.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Zunächst wird in **Kapitel 2** eine Einführung in die theoretischen Grundlagen von Solarzellen, ausgehend von den Eigenschaften organischer Halbleiter und der darauf aufbauenden, komplexen Funktionsweise von Bilagen-Solarzellen gegeben. Insbesondere wird auf die verschiedenen Ursachen für exzitonische Verluste näher eingegangen. In **Kapitel 3** werden die Eigenschaften der eingesetzten Materialien, das für die Solarzellenherstellung aufgebaute UHV-Kammersystem, in der eine opto-elektronische *in-situ*-Charakterisierung möglich ist, sowie die verwendeten Messmethoden vorgestellt. Anschließend werden in **Kapitel 4** die experimentellen Ergebnisse präsentiert und ausführlich diskutiert. Es wird zuerst auf die strukturellen, optischen und elektrischen Eigenschaften von DIP/C<sub>60</sub>-Solarzellen eingegangen. In einem zweiten Abschnitt werden die mikroskopischen Einflüsse einer Exzitonen blockierenden Lage (EBL, *exciton blocking layer*) durch eine komplementäre Charakterisierung von Photolumineszenz und elektrischen Parametern der Solarzellen untersucht, wobei auch die Notwendigkeit der EBL zur Unterbindung von Metalleinlagerungen in den aktiven organischen Schichten analysiert wird. Die anschließende Studie der Intensitäts- und Temperaturabhängigkeit der  $j(U)$ -Kennlinien gibt Aufschluss über die intrinsischen Zellparameter sowie die Rekombinationsmechanismen von Ladungsträgern in den aktiven Schichten. Ferner werden durch temperaturabhängige spektroskopische Untersuchungen der Photo- und Elektrolumineszenz der Solarzellen Informationen über die elektronischen Zustände der DIP-Schicht erlangt, die für Rekombinationsverluste der generierten Exzitonen verantwortlich sind. In einer abschließenden Studie werden exzitonische Verluste unter Arbeitsbedingungen der Solarzelle durch Ladungsträgerwechselwirkungen in der Donator-Schicht quantifiziert, bevor die Ergebnisse der Arbeit in **Kapitel 5** zusammengefasst werden.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Organische Halbleiter

Organische Halbleiter lassen sich in zwei verschiedene Klassen, in Polymere und kleine Moleküle, einteilen. Während bei Polymeren die einfache Prozessierbarkeit durch Beschichtungsverfahren mit Hilfe von Lösungsmitteln von Vorteil ist, liegen die Vorzüge der in dieser Arbeit verwendeten kleinen Moleküle in der Möglichkeit, definierte, hochgeordnete Schichten durch Sublimation im Vakuum herzustellen. Beiden Materialklassen ist ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem gemein, welches für die optischen und halbleitenden Eigenschaften der Moleküle entscheidend ist [15].

#### 2.1.1 Aromatische Moleküle

Grundlage der Entstehung eines  $\pi$ -Elektronensystems ist die  $sp^2$ -Hybridisierung der Kohlenstoffatome, die zur Konjugation, d. h. zu alternierenden Einfach- und Doppelbindungen zwischen den Nachbaratomen eines Moleküls, führt. Dabei bilden sich aus zwei 2p- und einem 1s-Orbital drei  $sp^2$ -Hybridorbitale. Diese sind in einer Ebene mit einem Winkel von jeweils  $120^\circ$  zueinander ausgerichtet, während das verbleibende  $p_z$ -Orbital senkrecht dazu steht. Aromatische Moleküle besitzen mindestens eine Kohlenstoffringstruktur mit solchen Bindungsverhältnissen, deren Geometrie sowie elektronische Niveaus in Abb. 2.1 am Beispiel des Benzols ( $C_6H_6$ ) dargestellt sind. Zur Veranschaulichung ist zusätzlich das Ethen ( $C_2H_4$ ) gezeigt. Die Doppelbindung des Letzteren besteht aus einer  $\sigma$ -Bindung, gebildet durch je eines der drei  $sp^2$ -Hybridorbitale pro C-Atom und aus einer  $\pi$ -Bindung. Da der Orbitalüberlapp der  $\sigma$ -Bindung sehr viel größer ist als der der  $\pi$ -Bindung, ist die energetische Aufspaltung der  $\sigma$ -Bindung deutlich größer. Das bindende  $\sigma$ -Orbital ist zweifach besetzt, während das antibindende  $\sigma^*$ -Orbital unbesetzt bleibt. Gleiches gilt für die  $\pi$ - bzw.  $\pi^*$ -Orbitale, die aufgrund ihrer energetischen Lage das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) bzw. das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*) bilden. Der energetische Abstand dieser beiden Orbitale definiert daher auch die niedrigste optische Anregung des Moleküls aus dem Grundzustand [16].

Im Fall des Benzols entsteht durch die Konjugation ein, über das gesamte Molekül verteiltes, delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem ober- und unterhalb der Molekülebene, wodurch die Energie der  $\pi$ -Orbitale weiter aufspaltet. Bei einer Aneinanderreihung mehrerer Benzolringe, wie z. B. bei Naphthalen oder Anthracen, vergrößert sich dieses System weiter, wodurch die Bandlücke  $E_g$

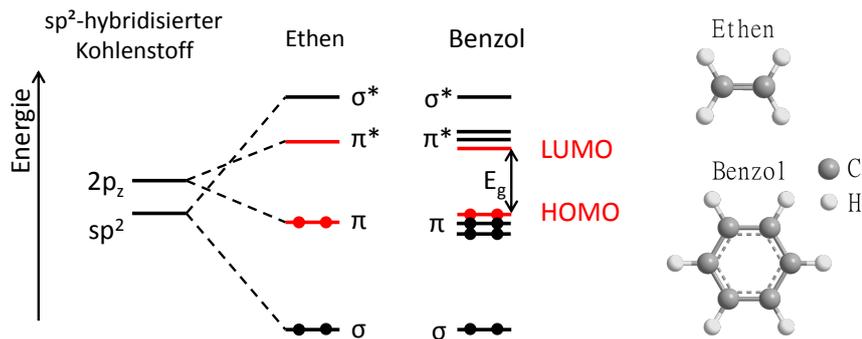


Abbildung 2.1: Energieniveaus von  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff sowie der Moleküle Ethen und Benzol. Aufgrund der geringeren Aufspaltung im Vergleich zur  $\sigma$ -Bindung werden LUMO und HOMO durch die  $\pi$ -Bindungen gebildet. Rechts ist die Struktur der beiden Moleküle dargestellt.

aufgrund der fortschreitenden Orbitalaufspaltung im Allgemeinen sinkt. Die  $\sigma$ -Bindungen bleiben dagegen energetisch entartet. Durch Variation der Molekülstruktur kann daher das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem und damit die molekulare Absorption gezielt manipuliert werden. Aufgrund der geringen Bindungsenergien der  $\pi$ -Elektronen besitzen aromatische Moleküle meist Anregungsenergien des  $\pi - \pi^*$ -Überganges zwischen 1,5 und 3 eV und absorbieren bzw. lumineszieren daher im sichtbaren, nahen ultravioletten oder nahen infraroten Spektralbereich [16], [17].

### 2.1.2 Polyaromatische Festkörper

Wie bereits eingangs erwähnt, können aus organischen Molekülen hochgeordnete Festkörper in Form von dünnen Schichten oder Einkristallen gewachsen werden. Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern, bei denen kovalente Bindungen zwischen den Atomen des Kristallgitters vorliegen, sind die Moleküle in organischen Kristallen durch die vielfach schwächeren Van-der-Waals-Kräfte gebunden. Wegen dieser schwachen Wechselwirkung bleiben die grundlegenden physikalischen Eigenschaften der Moleküle, wie die charakteristischen Längenabmessungen und die intramolekularen Schwingungsfrequenzen, aufgrund der Dominanz der innermolekularen kovalenten Kräfte im Festkörper weitestgehend erhalten [16]. In Abb. 2.2 sind die Energieniveaus eines organischen Moleküls und Molekülkristalls schematisch gegenübergestellt. Es ist zu beachten, dass zur besseren Veranschaulichung Ein- und Zweiteilchenzustände gemeinsam in einem Bild gezeigt sind. Beim Übergang von Molekül (Index  $m$ ) zu Kristall (Index  $k$ ) vergrößert sich die Elektronenaffinität  $A$  bzw. verringert sich die Ionisationsenergie  $I$  wegen der Polarisationsenergie  $P$  durch die umgebenden Nachbarmoleküle, die eine Stabilisierung der Radikalanionen bzw. Radikalkationen hervorruft [17]. Aus den HOMO- bzw. LUMO-Niveaus der isolierten Moleküle entstehen somit im Kristall das höchste besetzte Kristallorbital (HOCO, *highest occupied crystal orbital*) bzw. niedrigste unbesetzte Kristallorbital (LUCO, *lowest unoccupied crystal orbital*). Diese entsprechen dem Valenz- bzw. Leitungsband in Analogie zu kovalent gebundenen, anorganischen Halbleitern. Die Energie des optischen Übergangs  $E_{opt}$  vom  $S_0$ - in das  $S_1$ -Niveau

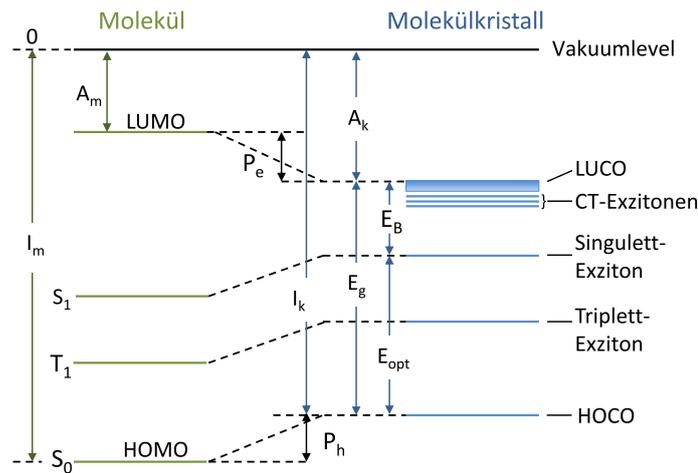


Abbildung 2.2: Veränderung der Energieniveaus eines organischen Moleküls bei Ausbildung eines Molekülkristalls (nach [17]).

ist gleich der um die Exzitonenbindungsenergie  $E_B$  reduzierten Energie der elektronischen Bandlücke  $E_g$ . Die Exzitonenbindungsenergie  $E_B$ , die ein Elektron-Loch Paar aufgrund der Coulomb-Anziehung erfährt, beeinflusst daher maßgeblich die Erzeugung freier Ladungsträger in Solarzellen und besitzt in organischen Halbleitern deutlich größere Werte (bis zu über 1 eV) als in anorganischen Materialien (wenige meV) [18,19]. Neben den Singulett-Exzitonen sind außerdem Triplet- und CT- (*charge transfer*) Exzitonen von Bedeutung, die in den folgenden Abschnitten näher beschrieben werden.

### 2.1.3 Elektronische Übergänge

Zum besseren Verständnis der beobachteten Absorptions- und Emissionsspektren aufgrund der  $\pi - \pi^*$ -Übergänge in organischen Molekülen ist das elektronische Termschema eines Moleküls im Jablonski-Diagramm in Abb. 2.3 dargestellt. Neben dem Singulett-Grundzustand  $S_0$  sind die angeregten Singulett- ( $S_1$ ,  $S_2$  mit Spin = 0) und Triplet-Zustände ( $T_1$  mit Spin = 1) zu sehen. Betrachten wir zuerst das Singulett-System: Besitzt ein eingestrahktes Photon die Energie der optischen Bandlücke  $E_{opt}$ , so ist die Anregung eines Elektrons in den  $S_1$ -Zustand möglich. Bei Photonen höherer Energie können zusätzlich vibronische Moden des Moleküls oder höhere Energieniveaus (z. B. der  $S_2$ -Zustand) angeregt werden (blaue Pfeile). Da die strahlungslose innere Umwandlung in Molekülen mit sehr schnellen Raten im Bereich der Kernschwingungen vonstatten geht ( $k_{iu} > 10^{12} \frac{1}{s}$  [20,21]), ist strahlende Rekombination nach der Kasha-Regel fast ausschließlich vom niedrigsten angeregten  $S_1$ -Zustand zu beobachten [22,23]. So ist die Intensität des  $S_3 \rightarrow S_0$ -Übergangs in Naphthalen im Vergleich zur Fluoreszenz aus dem  $S_1$ -Zustand um den Faktor  $3 \cdot 10^4$  geringer [21]. Durch Übergänge in die Schwingungsniveaus des  $S_0$ -Zustands entsteht die vibronische Progression in der beobachteten Lumineszenz bei geringeren Energien.

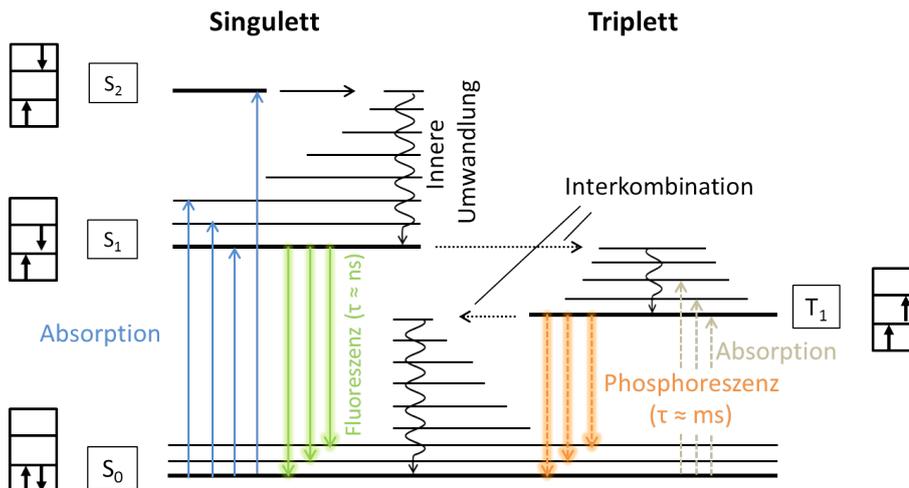


Abbildung 2.3: Jablonski-Diagramm eines Moleküls: Das Thermeschema des Singulett- und Triplet-Systems ist zusammen mit den wichtigsten strahlenden und nichtstrahlenden elektronischen Übergängen dargestellt (nach [24]).

Die Interkombination (ISC, *inter system crossing*), d. h. der Wechsel zwischen Singulett- und Triplet-System, ist mit einer Spinumkehrung des Elektrons verbunden, weshalb die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses von der Spin-Bahn-Kopplung abhängig ist. Insbesondere schwere oder paramagnetische Atome erhöhen daher die ISC Rate, die in den meisten Molekülen zwar deutlich unter der Fluoreszenzrate liegt, aufgrund der langen Lebenszeit der Triplet-Zustände im Bereich von Millisekunden aber zu einer Limitierung der Zerfallsdynamik führen kann. Eine direkte Absorption aus dem Singulett-Grundzustand in den Triplet-Zustand ist meist verboten und daher nur sehr schwach [22].

Zusätzlich zu den elektronischen und vibronischen Anregungen findet in gasförmigen und gelösten Molekülen eine weitere Aufspaltung der Schwingungsniveaus in Rotationszustände statt, die in Festkörpern wegen der sterischen Behinderung aber grundsätzlich vernachlässigt werden kann. Nach der Born-Oppenheimer-Näherung können diese drei Anregungsbeiträge, aufgrund des großen Masseunterschiedes von Kernen und Elektronen, getrennt betrachtet werden [24]. Auf dieser Grundlage können laut dem Franck-Condon-Prinzip die Intensitätsverhältnisse der einzelnen vibronischen Übergänge in den Absorptions- und Fluoreszenzspektren erklärt werden. Dies ist in Abb. 2.4 anhand eines zweiatomigen Moleküls veranschaulicht.

Die Potentialkurven des  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustandes sind zusammen mit ihren jeweiligen Schwingungsniveaus in Abhängigkeit des Kern-Abstandes der beiden Atome dargestellt, wobei sich das Minimum des angeregten Zustandes, wegen seiner geringeren Bindungsenergie, meist bei einem größeren Kernabstand befindet. Das Gegenteil ist der Fall, falls die Anregung von einem antibindenden in ein bindendes Orbital erfolgt [24]. Für jeden Schwingungszustand ist die Kernschwingungsfunktion, welche die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne in Abhängigkeit des Abstandes beschreibt, eingezeichnet. Da die Zeitdauer eines elektronischen Überganges um Größenordnungen kürzer als eine Schwingungsperiode der Kerne ist, erfolgen die Übergänge in Abb. 2.4 nach dem Franck-Condon-Prinzip senkrecht. Bei der links dargestellten Absorption

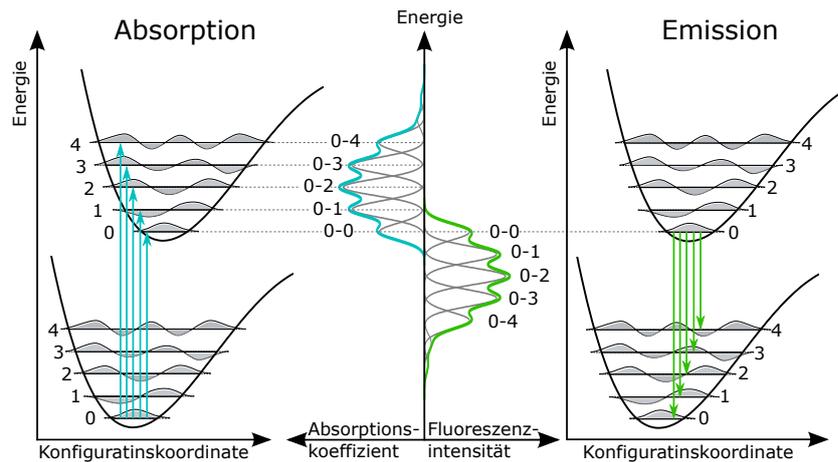


Abbildung 2.4: Entstehung der Absorptions- und Emissionsspektren einer molekularen Verbindung nach dem Franck-Condon-Prinzip. (nach [24])

hängt die Intensität der einzelnen elektronisch-vibronischen Übergänge demnach vom Überlapintegral der Kernschwingungsfunktionen des  $S_{0-0}$ -Grundzustandes mit denjenigen der angeregten Schwingungsniveaus ab. Gleiches gilt für die rechts veranschaulichte Emission aus dem  $S_{1-0}$  in die vibronischen  $S_0$ -Zustände. Sie werden durch die sogenannten Übergangs-Matrixelemente beschrieben. Die Übergänge erfolgen, nach der bereits erwähnten Kasha-Regel, aus dem jeweils tiefsten angeregten Zustand, wobei das schematisch dargestellte Absorptions- bzw. Emissionsspektrum in der Mitte von Abb. 2.4 entsteht.

#### 2.1.4 Exzitonen

Exzitonen sind gebundene Elektron-Loch Paare in dielektrischen Festkörpern, die durch Absorption von Licht oder durch die Relaxation freier Elektronen und Löcher nach optischem oder elektrischem Pumpen generiert werden können [25]. Da sie nach außen insgesamt elektrisch neutral sind, tragen sie nicht zum Stromfluss bei, und ihr Transport ist in erster Linie unabhängig von äußeren Feldern. Sie können als Quasiteilchen mit dem Impuls  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  beschrieben werden, die der bosonischen Verteilungsfunktion gehorchen und ihre immanente Anregungsenergie durch den Festkörper transportieren [16]. Hierbei beschreibt  $\hbar$  das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum und  $\vec{k}$  den Wellenvektor. Aufgrund ihres typischen Elektron-Loch-Abstandes werden sie in verschiedene Klassen unterteilt, die in Abb. 2.5 skizziert sind.

In anorganischen Halbleitern liegen hauptsächlich schwach gebundene Wannier-Mott-Exzitonen (a) vor, deren Bohr-Radius  $a_0$ , d. h. der mittlere Elektron-Loch-Abstand, die Gitterkonstante bei weitem übertrifft [25]. Diese wurden in organischen Molekulkristallen bisher noch nicht beobachtet [16].

Im Gegensatz dazu stehen die in organischen Materialien vorherrschenden, stark gebundenen Frenkel-Exzitonen (b), deren elektronische Wellenfunktion wegen der geringen Wechselwirkung

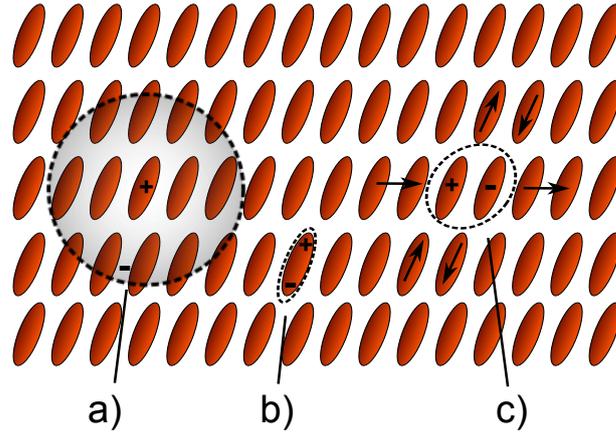


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung verschiedener Exzitonen in kristallinen Festkörpern: a) Das sich über mehrere Gittereinheitszellen erstreckende Wannier-Mott-Exziton, b) das auf einem Molekül lokalisierte Frenkel-Exziton, c) das über zwei benachbarte Moleküle ausgedehnte *Charge Transfer*-Exziton (CT-Exziton) mit Polarisierung der Umgebung und dadurch resultierender Abschirmung.

mit den Nachbarmolekülen hauptsächlich auf dem angeregten Molekül lokalisiert ist. Ihre Energie  $E_F(\vec{k})$  beträgt:

$$E_F(\vec{k}) = E_{Mol}^* + D^* + 2I_{11} \cos(\vec{k}\vec{a}). \quad (2.1)$$

$E_{Mol}^*$  ist die molekulare Anregungsenergie und  $D^* = D' - D^0$  die Verschiebung aufgrund der unterschiedlichen Coulomb-Wechselwirkungen im Grund- und angeregten Zustand. Da  $D^*$  ebenfalls in Lösungen auftritt, wird es statische Lösungsmittelverschiebung genannt und besitzt meist negative Werte, d. h. die beobachteten Übergänge sind in Lösungen und Festkörpern gegenüber dem freien Molekül üblicherweise rotverschoben. Ferner wird die Energie des Frenkel-Exzitons durch die Resonanz-Wechselwirkung  $I_{11}$  mit den umliegenden Molekülen im Kristallverbund beeinflusst,  $\vec{k}$  ist der Wellenvektor und  $\vec{a}$  die Gitterkonstante des Kristalls. Da die Wellenlänge des Lichtes groß gegenüber der Gitterkonstanten ist ( $\lambda \gg a$ ), kann man den Photonenimpuls als gering gegenüber dem Impuls der Gitteranregungen (Phononen) annehmen. Aufgrund der Impulserhaltung sind daher, ohne zusätzliche Phonon-Exziton Wechselwirkung, nur Übergänge bei  $k = 0$  möglich. Die Wechselwirkung der angeregten Zustände des Moleküls mit allen anderen Molekülen und dem Gitterpotential bewirkt eine Aufspaltung der Energien in Exzitonenbänder, deren Breite nach dem *tight-binding* Ansatz zu  $4I_{11}$  abgeschätzt werden kann. Für Triplett-Exzitonen beträgt sie etwa  $10 - 20 \text{ cm}^{-1}$ , für Singulett-Zustände ist die Breite etwa zehn mal so hoch [16, 23].

Zwischen diesen beiden Extremfällen (Frenkel- und Wannier-Mott-Exziton) ist das *Charge Transfer*-Exziton (CT-Exziton) (c) angesiedelt, das sich über zwei benachbarte Moleküle erstreckt und einem Ionenpaar ähnelt. Wegen der räumlichen Separation ihrer Ladungsträgerdichten sind diese Exzitonen, im Gegensatz zu Wannier-Mott- und Frenkel-Exzitonen, polar und

können daher die Umgebung polarisieren, wodurch die Ladungen elektrostatisch abgeschirmt werden. Das Molekül, welches das Elektron abgibt wird Donator genannt, das Elektron aufnehmende Molekül wird als Akzeptor bezeichnet. CT-Exzitonen können sowohl in homomolekularen Schichten als auch an Heterogrenzflächen verschiedener Moleküle auftreten, was insbesondere in organischen Solarzellen von großer Bedeutung ist, da sie einen intermediären, gebundenen Zustand zwischen dem ursprünglichen Exziton und den freien Ladungsträgern darstellen (siehe Abschnitt 2.2.1). In Festkörpern mit nur einer Sorte von Molekülen liegt die Oszillatorstärke für die Anregung von CT-Exzitonen aus dem neutralen Grundzustand im Bereich von  $f = 10^{-4} - 10^{-2}$  und ist damit sehr schwach im Vergleich zu beobachteten Oszillatorstärken von bis zu  $f = 2$  für Frenkel-Exzitonen, weshalb die Intensität in optischen Spektren sehr gering ist [16]. Die Energie eines CT-Excitons  $E_{CT}$  beträgt

$$E_{CT} = I_D - E_A - P_{eh}(r) - C(r), \quad (2.2)$$

mit dem Ionisationspotential des Donators  $I_D$ , der Elektronenaffinität des Akzeptors  $E_A$ , der Polarisationsenergie des Gitters durch das Exziton  $P_{eh}(r)$  sowie der Coulomb-Anziehungsenergie  $C(r)$  zwischen Elektron und Loch im Abstand  $r$  [23]. Für das Frenkel-Exziton gilt Gl. 2.2 mit  $P_{eh}(r) = 0$ .

Die Exzitonenbindungsenergien  $E_B$  der verschiedenen Elektron-Loch-Anregungen reichen von wenigen meV (Wannier-Mott-Exziton) bis zu etwa 0,2 – 1,6 eV (Frenkel-Exziton) [18, 19]. Die Ursache für die starke Variation von  $E_B$  ist in Abb. 2.6 anhand der Energie eines Elektrons im Coulomb-Potential eines Lochs an der Position 0, beispielhaft für den anorganischen Halbleiter Silizium und das organische Buckminsterfulleren  $C_{60}$ , veranschaulicht. Zur Vereinfachung wurden Punktladungen angenommen. Wegen der niedrigeren relativen Permittivität organischer Halbleiter ( $\varepsilon_{C_{60}} = 3,6 - 4,4$  [26], [27], [28]) im Vergleich zu anorganischen Materialien ( $\varepsilon_{Si} = 11,7$  [29]) ist die Bindungsenergie für ein Exziton in molekularen Festkörpern bei gleicher Ausdehnung deutlich höher. Zusätzlich ergibt sich aus der Begrenzung der elektronischen Wellenfunktion des Frenkel-Exzitons auf ein Molekül eine deutlich geringere Ausdehnung, auf etwa den Durchmesser eines  $C_{60}$ -Fullerens von 7,1 Å [30]. Im Gegensatz dazu liegt der Bohrradius  $a_b$  des Wannier-Mott-Exzitons in Silizium im Bereich von 50 Å [31]. Nach dieser einfachen Abschätzung gemäß Abb. 2.6 können Exzitonen in anorganischen Halbleitern bereits bei Raumtemperatur thermisch getrennt werden ( $E_{B,Si}^{sim} \approx 24$  meV), während dies für organische Halbleiter nicht möglich ist ( $E_{B,C_{60}}^{sim} \approx 500$  meV).

Es ist zu bemerken, dass für die geringe Ausdehnung des Frenkel-Exzitons im  $C_{60}$  die Annahme der Punktladung nicht zutreffend ist, sondern der Überlapp der Wellenfunktionen von Elektron und Loch berücksichtigt werden muss, weshalb noch höhere Werte der Exzitonenbindungsenergie zu erwarten sind.

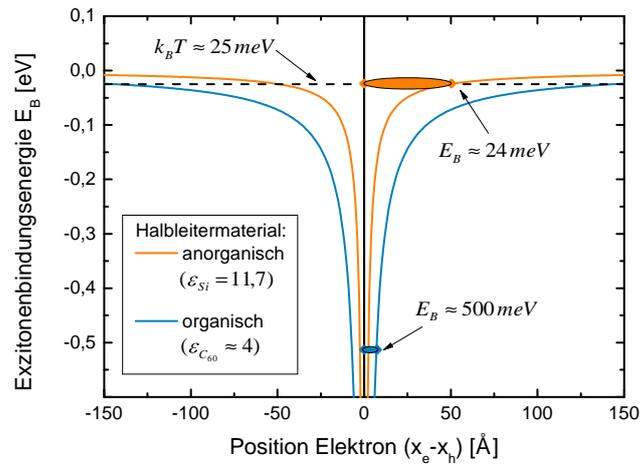


Abbildung 2.6: Vergleich der Bindungsenergien eines Elektron-Lochpaares in organischen und anorganischen Halbleitern in Abhängigkeit des Abstandes. Aufgrund der höheren relativen Permittivität und des größeren mittleren Abstands ist die Coulombkraft für anorganische Halbleiter deutlich geringer, weshalb eine Trennung bereits durch die thermische Energie bei Raumtemperatur möglich ist (nach [32]).

### Davydov-Aufspaltung

Besitzt ein Molekülkristall  $N > 1$  Moleküle je Einheitszelle, so führt dies zu einer Resonanz-Wechselwirkungsenergie  $I_{12}$  der unterscheidbaren Moleküle innerhalb der Einheitszelle, unabhängig von dem Betrag  $I_{11}$  durch die translationsinvarianten Moleküle im gesamten Kristall. Die so entstehende Aufspaltung in  $N$  Exzitonenbänder nennt man Davydov-Aufspaltung und ist in Abb. 2.7 veranschaulicht. Sie ist in organischen Molekülkristallen, wie z. B. Anthracen, aufgrund der bimolekularen Basis der Einheitszelle in Form von zwei Exzitonenbändern zu beobachten. Die Größe der Davydov-Aufspaltung  $\Delta D$  liegt für Triplettts, wegen der kurzen Reichweite der Triplett-Wellenfunktionen, im Bereich von  $10 \text{ cm}^{-1}$ , während sie für Singulett-Zustände zwischen wenigen Hundert und mehreren Tausend  $\text{cm}^{-1}$  variieren kann. Zusätzlich zu der Aufspaltung unterscheiden sich die verschiedenen Davydov-Komponenten in ihrer Polarisierung, weshalb sie auch bei einem energetischen Überlapp der Exzitonenbänder voneinander unabhängig detektiert werden können [16, 23].

### 2.1.5 Exzitonentransport

Wie in vorigem Abschnitt beschrieben, sind die in organischen Kristallen überwiegend vorherrschenden Frenkel-Exzitonen sehr stark auf ein Molekül lokalisiert. Deren Anregungsenergie kann auf mehrere Arten durch den Kristall transportiert werden. Im Fall eines kohärenten Transports ist die Kohärenzlänge  $l_k$ , innerhalb welcher der Wert des Wellenvektors  $k$  konstant bleibt und über der die Exzitonenwelle delokalisiert ist, groß gegenüber der Gitterkonstanten  $a$ .  $l_k$  wird

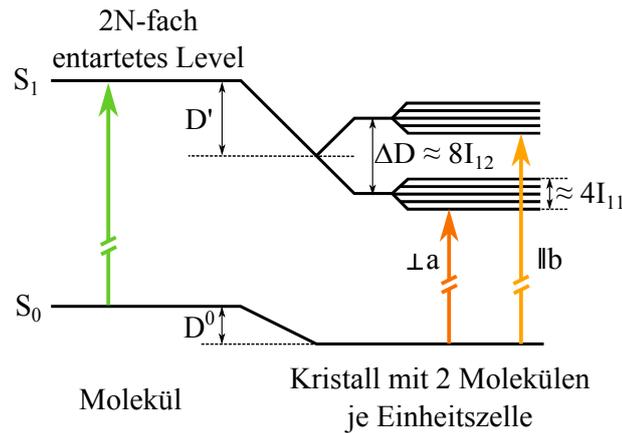


Abbildung 2.7: Darstellung der Energieaufspaltung zweier Moleküle in einer Einheitszelle aufgrund der Resonanz-Wechselwirkung  $I_{12}$  (Davydov-Splitting  $\Delta D$ ) und aufgrund der Wechselwirkung  $I_{11}$  mit den benachbarten, translationsäquivalenten Molekülen des Kristalls. Zusätzlich ist die sogenannte Lösungsmittelverschiebung  $D^* = D' - D^0$  eingezeichnet (nach [16, 23]).

durch die Streuung der Exzitonenwelle an Gitterdefekten und Phononen begrenzt, woraus eine starke Temperaturabhängigkeit resultiert. Bei tiefen Temperaturen ist bei langreichweitiger kristalliner Ordnung von einem rein kohärenten, bei hinreichend hohen Temperaturen von einem rein inkohärenten Exzitonentransport auszugehen. Im Allgemeinen wird man eine Überlagerung von kohärenten und inkohärenten Transportprozessen beobachten. Gilt  $l_k \leq a$ , so ist der Exzitonentransport durch ein inkohärentes Hüpfen gegeben, das durch statistisch verteilte Hüpfprozesse von Gitterplatz zu Gitterplatz und damit durch einen diffusiven Transport beschrieben werden kann [16].

Die Exzitonendiffusionsmechanismen können in drei Arten unterschieden werden: Die Reabsorption, auch *cascade energy transfer* genannt, den Förster-Resonanzenergietransfer und den Dexter-Transfer [33].

## Reabsorption

Bei dem strahlenden Energietransfer der Reabsorption wird die emittierte Fluoreszenzstrahlung eines Donatormoleküls durch ein, im Bereich der Absorptionslänge, entferntes Akzeptormolekül reabsorbiert. Die in Messungen detektierte Lebenszeit der Exzitonen kann sich durch diesen Effekt, wie im Fall von Anthracenkristallen beobachtet, beinahe verdoppeln, da das Exziton erst nach erneuter Emission detektiert wird [23]. Aufgrund der Abhängigkeit vom Überlapp der Emissions- und Absorptionsspektren sinkt dieser Anteil am exzitonischen Transport mit steigender Stokes-Verschiebung. In effizienten organischen Solarzellen liegt die Lebensdauer der Exzitonen meist deutlich über der Zeit, die ein Exziton braucht, um die Grenzfläche zu erreichen, weshalb die Reabsorption in diesen Bauelementen nur einen geringen Beitrag zur Exzitonendiffusion liefert [33].

### Förster-Resonanzenergietransfer

Ein Hauptanteil des Transports der exzitonischen Anregungsenergie in vielen organischen Halbleitern geschieht über den Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) [34]. Bei diesem Prozess wird eine Anregung ohne Aussendung eines Photons per Dipol-Dipol-Wechselwirkung resonant von einem Donator- an ein Akzeptormolekül übertragen. Da für diesen Vorgang der Übergang zwischen den Grund- und angeregten Zuständen der Moleküle dipolerlaubt sein muss, findet FRET hauptsächlich beim Transport von Singulett-Exzitonen statt. Wie die Reabsorption ist auch die Rate des Förster-Transfers  $k_F$  abhängig vom Überlapp des normierten Fluoreszenzspektrums des Donators  $F_D(\lambda)$  mit dem spektralen Absorptionsquerschnitt des Akzeptors  $\sigma_A(\lambda)$  und der Lebenszeit der Exzitonen  $\tau$ . Außerdem besteht eine sehr starke Abhängigkeit vom Abstand der beiden Moleküle  $d$  [33]:

$$k_F(d) = \frac{1}{\tau} \left( \frac{R_0}{d} \right)^6. \quad (2.3)$$

$R_0$  wird als Förster-Radius bezeichnet und ergibt sich zu

$$R_0^6 = \frac{9\eta_{PL}\kappa^2}{128\pi^5 n^4} \int \lambda^4 F_D(\lambda) \sigma_A(\lambda) d\lambda, \quad (2.4)$$

wobei  $\kappa^2$  den Dipolorientierungsfaktor,  $\eta_{PL}$  die Photolumineszenzeffizienz des angeregten Zustandes,  $n$  den Brechungsindex, bei welchem der spektrale Überlapp maximal ist, und  $\lambda$  die Wellenlänge beschreiben. Für den Fall  $d = R_0$  ist Transferrate  $k_F$  gleich der Summe aller Exzitonrelaxationsraten, welche die Lebenszeit des angeregten Zustandes bestimmen. Obwohl der Transfer strahlungslos erfolgt, ist die Fähigkeit der Aussendung von Licht ( $\eta_{PL} \neq 0$ ) unbedingte Voraussetzung für das Donatormolekül [33]. In organischen Dünnschichten wurden Förster-Radien im Bereich von  $R_0 = 1 - 8$  nm gemessen, weshalb FRET eine, im Vergleich zu typischen intermolekularen Abständen von etwa  $d = 1$  nm, relativ große Reichweite besitzt [35–38]. Bei einem geringen Abstand der Moleküle im Kristall können neben der Dipolwechselwirkung auch höhere Multipole einen signifikanten Beitrag zum Energieübertrag leisten. Eine vertiefte Betrachtung des resonanten Energietransfers findet sich in Refs. [23, 25, 39].

### Dexter-Energietransfer

Bei ausreichendem Überlapp der Molekülorbitale ist außerdem ein Energietransport durch Elektronenaustausch gegeben, der durch den Dexter-Energietransfer beschrieben wird [33]. Des- sen Übergangsrate berechnet sich zu:

$$k_D(d) = KJ \exp\left(-\frac{2d}{L}\right). \quad (2.5)$$

$K$  berücksichtigt die spezifische orbitale Wechselwirkung, während  $J$  das spektrale, auf den Exzinktionskoeffizienten des Grundzustandes normierte Überlappintegral beschreibt.  $L$  ist der Van-der-Waals-Radius [33]. Da der Dexter-Transfer auf einem Austausch von Ladungsträgern basiert, ist er mit typischen Abständen von 0,1 – 1 nm deutlich kurzreichweitiger als FRET. Aufgrund der Unabhängigkeit von Absorption und Emission der beteiligten Moleküle kann dieser Austauschprozess auch für nichtstrahlende Zustände erfolgen, weshalb der Dexter-Energietransfer als für Triplets dominanter Prozess angesehen wird [33].

### Exzitonendiffusionslänge

Die Distanz, die ein Exziton während seiner Lebenszeit durch obige Prozesse zurücklegen kann, ist durch die Exzitonendiffusionslänge gegeben:

$$L_D = \sqrt{D\tau} \quad (2.6)$$

Die Diffusionskonstante  $D$  ist proportional zu der Summe der  $N$  verschiedenen Exzitonentransferraten  $k_{ET}$  [33]:

$$D = \frac{A}{6} \sum_N d^2 k_{ET}(d), \quad (2.7)$$

wobei mögliche Unordnungen bzw. Gitterfehler im Halbleiter durch den Faktor  $A$  berücksichtigt werden. Die Exzitonendiffusion in organischen Halbleitern kann, unter Vernachlässigung von Prozessen zweiter Ordnung, wie z. B. Triplett-Triplett-Auslöschung oder der *singlet fission*, durch eine Differentialgleichung beschrieben werden [33]:

$$\frac{dn_{ex}}{dt} = D\nabla^2 n_{ex}(r) - \frac{n_{ex}(r)}{\tau} + G(r) \quad (2.8)$$

Hierbei ist  $n_{ex}$  die lokale Exzitonendichte,  $r$  die jeweilige Position und  $G$  die Exzitonengenerationsrate.

#### 2.1.6 Ladungstransport

Im Gegensatz zu den elektrisch neutralen Exzitonon werden freie Ladungsträger zusätzlich zur Diffusion durch ein angelegtes elektrisches Feld  $\vec{E}$  beschleunigt, wodurch die resultierende, gerichtete Driftgeschwindigkeit  $\vec{v}_D$  eine Stromdichte  $\vec{j}$  erzeugt:

$$\vec{j} = qn\vec{v}_D = qn\mu\vec{E}. \quad (2.9)$$

$q$  ist die Elementarladung,  $n$  die Ladungsträgerdichte und  $\underline{\mu}$  die Ladungsträgerbeweglichkeit. Letztere ist ein Tensor zweiter Stufe und kann nur für kubische Symmetrie auf einen Skalar reduziert werden. In organischen Molekülkristallen ist dies aufgrund der niedrigen Symmetrie des Gitters im Allgemeinen nicht gegeben, weshalb die für den Transportmechanismus charakteristische Ladungsträgerbeweglichkeit meist stark anisotrop ist. Die Transportmechanismen werden in zwei Klassen unterteilt, den kohärenten und den inkohärenten Transport, wobei viele organische Einkristalle, wie z. B. solche aus Anthracen, mit Beweglichkeiten von  $\mu \approx 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  bei Raumtemperatur, einem Übergangsbereich zugeordnet werden [23]. Dagegen ist für anorganische Halbleiter mit sehr hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten (Germanium:  $\mu_h \approx 1800 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [29]) ein rein kohärenter Bandtransport und für ungeordnete Polymere mit  $\mu \approx 10^{-7}$  bis  $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  ein rein inkohärenter, temperaturaktivierter *Hopping*-Transport zu beobachten [23].

### Kohärenter Transport

Beim kohärenten Bandtransport bewegt sich der Ladungsträger innerhalb seiner Relaxationszeit  $\tau_r$ , welche die Zeit zwischen zwei Streuprozessen beschreibt, in Form einer delokalisierten Welle im Leitungs- bzw. Valenzband durch den Halbleiter. Die Bandstruktur entsteht durch die symmetrische und anti-symmetrische Linearkombination der Molekülorbitale in der periodischen Gitterstruktur. Die Breite  $W$  dieser Bänder kann, aufgrund der unterschiedlichen interatomaren bzw. -molekularen Wechselwirkung, von mehreren eV in anorganischen bis zu einigen meV in organischen Halbleitern variieren. Da sich im Allgemeinen sowohl Abstand als auch elektronischer Überlapp der Moleküle mit dem Raumwinkel ändern, ist die Bandbreite stark von der Kristallrichtung abhängig und reicht beispielsweise in  $\beta$ -Perylen für das HOCO von 30 meV in a-Richtung bis 510 meV in b-Richtung des Kristalls [40]. Die Streuprozesse, denen die Ladungsträger während des Transports unterliegen, bewirken eine charakteristische Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit, die durch  $\mu \propto T^{-n}$  beschrieben wird, die Beweglichkeit sinkt also mit steigender Temperatur.  $n$  ist von den vorherrschenden Streumechanismen sowie der Bandbreite abhängig. So ist der Exponent der Temperaturabhängigkeit bei weiten Bändern, d. h.  $W > k_B T$ ,  $n = \frac{3}{2}$  für die Streuung an akustischen Phononen und  $n = \frac{1}{2}$  für die Streuung an Gitterversetzungen. Für schmale Bänder, d. h.  $W \leq k_B T$ , gilt hingegen  $n = 2$  (akustische Phononen) bzw.  $n = 1$  (Gitterversetzungen) [23]. Nach der Unschärferelation ist eine Voraussetzung für den Bandtransport, dass  $W > \hbar/\tau_r$  gilt, woraus sich für die Beweglichkeit folgende Bedingung ergibt:

$$\mu \geq \frac{qa^2}{\hbar} \frac{W}{k_B T}. \quad (2.10)$$

Für  $W \approx k_B T$  und  $a$  im Bereich von wenigen Å ergibt sich für den reinen Bandtransport eine Ladungsträgerbeweglichkeit bei Raumtemperatur von  $\mu \geq 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [23]. In mehreren organischen Einkristallen ist dies bei Raumtemperatur durchaus beobachtet worden, während bei Dünnschichten diese Grenze meist, aufgrund von strukturellen Defekten und chemischen

Verunreinigungen, nicht erreicht wird und somit eher inkohärente Mechanismen den Ladungstransport dominieren oder stark beeinflussen [41–43]. In Feldeffekttransistoren, die auf dem in dieser Arbeit als Akzeptormaterial verwendeten Fulleren  $C_{60}$  basieren, wurden allerdings auch in Dünnschichten Elektronenbeweglichkeiten größer als  $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  gemessen [44, 45].

### Inkohärenter Transport

Ist die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger aufgrund von Unordnung und phononischer Wechselwirkung kleiner oder gleich dem intermolekularen Abstand, kann man den Ladungstransport nicht mehr durch einen Bandtransport mit einem delokalisierten Wellenansatz beschreiben. Stattdessen ist von thermisch aktivierten Hüpfprozessen zwischen den energetisch separierten Transportzuständen lokalisierter Ladungsträger auszugehen, wie es in Abb. 2.8 schematisch dargestellt ist. Durch Unordnung in amorphen Festkörpern oder durch Defekte in kristallinen Schichten resultieren Wechselwirkungen mit den Nachbarmolekülen, die eine energetische Verteilung der Transportzustände nach sich ziehen. Für die Beschreibung der Hüpfprozesse zwischen diesen Zuständen existieren mehrere Modelle, von denen das Bässler-Modell als eines der umfassendsten im Folgenden skizziert wird [16, 46]:

Nach dem Bässler-Modell ist für eine Energie  $E$  der lokalisierten Hüpfzustände auf den Molekülen oder Molekülsegmenten die Zustandsdichte (DOS, *density of states*), durch eine Gaußsche Verteilungsfunktion

$$G(E) = (2\pi\sigma^2)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-E^2}{2\sigma}\right) \quad (2.11)$$

gegeben. Im Zentrum der DOS ist definitionsgemäß  $E = 0$ ,  $\sigma$  ist die Breite der Verteilung. Die Hüpftrate  $\nu_{ij}$  zwischen zwei Zuständen ist exponentiell vom Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen der beteiligten Moleküle abhängig. Zusätzlich muss, für den Fall, dass der zu erreichende Zustand eine höhere Energie als der ursprüngliche besitzt, die Energiedifferenz in einem Boltzmann-Faktor berücksichtigt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ergibt sich aus diesem Modell zu

$$\mu(T) \propto \exp\left[-\left(\frac{2\sigma}{3k_B T}\right)^2\right]. \quad (2.12)$$

Im Gegensatz zum Bandtransport steigt die Beweglichkeit demnach beim inkohärenten Transport, durch die thermisch aktivierten Hüpfprozesse, mit der Temperatur.

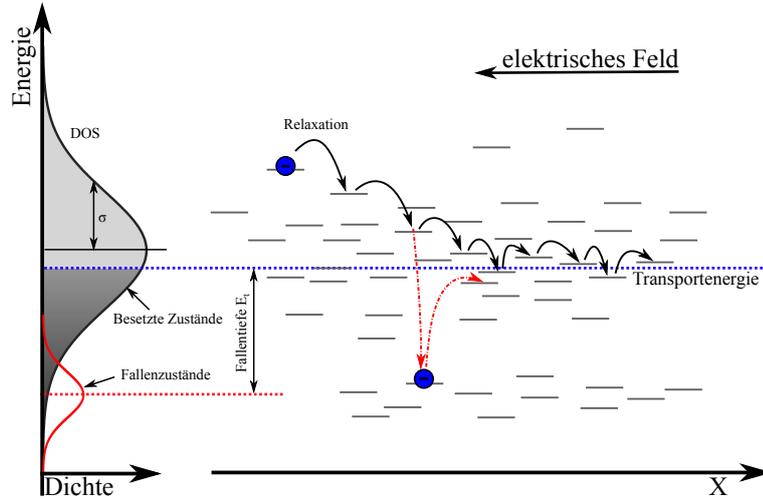


Abbildung 2.8: Ladungstransport durch einen thermisch aktivierten Hüpftransport über lokalisierte Zustände, deren Verteilung gemäß einer gaußförmigen Zustandsdichte (DOS) beschrieben wird. Zusätzlich ist eine Zustandsdichte von Fallenzuständen skizziert, wie sie beispielsweise durch Materialverunreinigungen verursacht werden kann (rot). Die thermische Freisetzung eines gefangenen Elektrons, beschrieben durch das Hoesterey-Letson-Modell, ist ebenfalls dargestellt.

### Hoesterey-Letson-Modell

Wie zuvor bereits erwähnt, befinden sich viele kristalline organische Halbleiter in einem Übergangsregime zwischen Band- und Hüpftransport, das sich in ihrem Temperaturverhalten widerspiegelt. Allerdings ist in realen Dünnschichten und Festkörpern zusätzlich der Einfluss möglicher Fallenzustände zu berücksichtigen, welche eine Lokalisierung der Ladungsträger und damit einen Einfluss auf deren Beweglichkeit ausüben können. Ein Modell, das den Einfluss von flachen Fallenzuständen auf die intrinsische Beweglichkeit  $\mu_0$  unabhängig von kohärentem oder inkohärentem Transport beschreibt, ist das Hoesterey-Letson-Modell, auch *multiple-shallow-trapping and release*-Modell genannt. Es berücksichtigt das Verhältnis aus Verweildauer  $\tau_t$  der Ladungsträger in den Fallen zu deren Lebensdauer  $\tau$ . Aus der thermischen Anregung der Ladungsträger resultiert folgender Zusammenhang zwischen der effektiven Zustandsdichte im Leitungsband  $N_0$ , der Fallendichte  $N_t$ , der Fallentiefe  $E_t$  sowie der effektiven Beweglichkeit  $\mu_{eff}$  [47]:

$$\mu_{eff}(T) = \mu_0(T) \left(1 + \frac{\tau_t}{\tau}\right)^{-1} = \mu_0(T) \left[1 + \frac{N_t}{N_0} \exp\left(\frac{E_t}{k_B T}\right)\right]^{-1}. \quad (2.13)$$

Schematisch ist dies in Abb. 2.8 für einen inkohärenten Ladungstransport dargestellt. Für eine hohe Fallendichte und eine effektive energetische Tiefe der Fallenstellen unterhalb der thermischen Energie dominiert die Exponentialfunktion in Gl. 2.13, wodurch die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit qualitativ der eines hüpfähnlichen Transports ähnelt. Im Gegensatz dazu entspricht für  $E_t \ll k_B T$  die effektive Beweglichkeit der intrinsischen  $\mu_0(T)$ .

### Feldabhängigkeit der Beweglichkeit

Zusätzlich zu den bisher betrachteten Temperaturabhängigkeiten, die für den jeweiligen Transportmechanismus charakteristisch sind, ist im Allgemeinen eine Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit vom elektrischen Feld  $E$  zu beobachten. Je nach zugrundeliegendem Transportprozess kann eine Felderhöhung eine Steigerung oder Verminderung der Beweglichkeit hervorrufen.

- Das häufig verwendete Poole-Frenkel-Modell beschreibt den Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung geladener Störstellen auf den Ladungstransport, wie sie beispielsweise durch gefangene Ladungsträger hervorgerufen werden kann [48]. Es ergibt sich daraus eine Feldabhängigkeit der Beweglichkeit:

$$\mu(E, T) = \mu_0(T) \exp \left[ \beta \sqrt{E} \right]. \quad (2.14)$$

Dabei ist  $\beta$  eine Konstante, die ebenfalls von der Temperatur abhängig sein kann [49].

- Bei einem reinen Bandtransport wird häufig ein Verhalten nach dem Shockley-Modell beobachtet, welches ausschließlich Streuprozesse der Ladungsträger mit akustischen Phononen berücksichtigt. Die Abhängigkeit der Beweglichkeit ist nach diesem Modell [42, 50]

$$\mu(E, T) = \mu_0(T) \sqrt{2} \left\{ 1 + \left[ 1 + \frac{3\pi}{8} \left( \frac{\mu_0 E}{u_L} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}^{-1/2} \propto \frac{1}{\sqrt{E}}, \quad (2.15)$$

mit der longitudinalen Schallgeschwindigkeit  $u_L$ .

- Das *Polaron Hopping*-Modell kann bei thermisch aktiviertem Transport angewendet werden und beruht auf einer starken Kopplung der Ladungsträger mit ihrer polarisierten Umgebung und den Phononen. Es gilt

$$\mu(E, T) = \mu_0(T) \exp \left[ -\frac{q^2 a^2 E^2}{8 E_p k_B T} \right] \cdot \frac{\sinh(qaE/2k_B T)}{qaE/2k_B T}, \quad (2.16)$$

wobei  $E_p$  die Polaronenbindungsenergie ist, d. h. die Wechselwirkungsenergie, die ein Ladungsträger mit der von ihm polarisierten Umgebung erfährt und für eine kontinuierliche Fortbewegung aufbringen muss [23, 51].

Während das *Polaron Hopping*-Modell ausschließlich für den inkohärenten und das Shockley-Modell nur für den kohärenten Transport angewendet wird, ist das Poole-Frenkel-Modell unabhängig vom vorliegenden Transportmechanismus. Letzteres ist außerdem das einzige vorgestellte Modell, welches einen Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit bei Erhöhung des elektrischen Feldes beschreibt.

## 2.2 Grundlagen organischer Solarzellen

Organische Dünnschichtsolarzellen stellen eine relativ junge Technologie dar, deren Ursprünge allerdings schon in der Erforschung der Photoleitfähigkeit des organischen Moleküls Anthracen von M. Vollmer im Jahr 1913 zu finden sind [52]. Die Verwendung organischer Moleküle in photovoltaischen Zellen ist insofern interessant, als dass die Materialien meist sehr hohe Absorptionskoeffizienten aufweisen, wodurch bereits sehr dünne Schichten von etwa 100 nm Dicke für die nahezu vollständige Absorption des eingestrahnten Sonnenlichts ausreichend sind. Wie in den anorganischen Pendanten werden auch in organischen Solarzellen durch die Absorption von Photonen angeregte Elektron-Loch-Paare (Exzitonen) erzeugt, die anschließend getrennt und an den Elektroden in einen äußeren Stromkreis abgegeben werden können. Die erzeugten Exzitonen sind in organischen Halbleitern allerdings deutlich stärker gebunden als in anorganischen Halbleitern (siehe Abschnitt 2.1.2), weshalb sich eine effektive Ladungstrennung in organischen Solarzellen zunächst als schwierig erwies. 1986 erreichte dies C. W. Tang durch Einführung einer Bilagen-Struktur, die ebenfalls in dieser Arbeit verwendet wird, was zu photovoltaischen Zellen mit Effizienzen von 1 % führte [53]. Die mit dem steigenden Forschungsinteresse einhergehenden Fortschritte auf chemischer und physikalischer Ebene resultierten in einer Erhöhung der Effizienzen im Labormaßstab auf über 10 % [6, 7].

Parallel haben sich hierbei zwei Solarzellenarchitekturen als vielversprechend erwiesen, auf deren Funktionsweise im Folgenden näher eingegangen wird.

### 2.2.1 Donator-Akzeptor-Prinzip

Zur effektiven Trennung der gebundenen Exzitonen in organischen Halbleitern werden je nach Material hauptsächlich zwei verschiedene Konzepte, die planare Bilagen-Struktur (PHJ, *planar heterojunction*) und die *bulk heterojunction* Architektur (BHJ) verwendet. Während in Ersterer zwei reine Organikschichten übereinander abgeschieden werden, wodurch idealerweise eine molekular glatte, definierte Grenzfläche entsteht, sind in der BHJ die zwei Materialien maximal vermischt, so dass sich die dissoziierende Grenzfläche über den gesamten aktiven Bereich der Solarzelle erstreckt. Beide Ansätze beruhen auf dem Donator-Akzeptor-Prinzip, das im Folgenden erläutert werden soll.

Wie in Abb. 2.9 dargestellt, werden die beiden aktiven, organischen Materialien derart ausgesucht, dass die HOCO- und LUCO-Niveaus des einen molekularen Halbleiters (Donator) eine geringere Ionisierungsenergie  $I_D$  bzw. Elektronenaffinität  $A_D$  besitzen als die des zweiten Materials (Akzeptor). Die dadurch entstehende Potentialdifferenz zwischen den beiden LUCO- bzw. HOCO-Niveaus an der Donator/Akzeptor- (D/A) Grenzfläche ist entscheidend, um die Bindungsenergie der Exzitonen in beiden Materialien, welche deutlich über der thermischen Energie von 25 meV bei Raumtemperatur liegt, zu überwinden (vgl. Abb. 2.6). Durch geeignete Wahl der Metallelektroden mit den Austrittsarbeiten  $\phi_A$  für die Anode nahe des HOCOs des Donators und  $\phi_K$  für die Kathode nahe des LUCOs des Akzeptors, können Potentialbarrieren an den

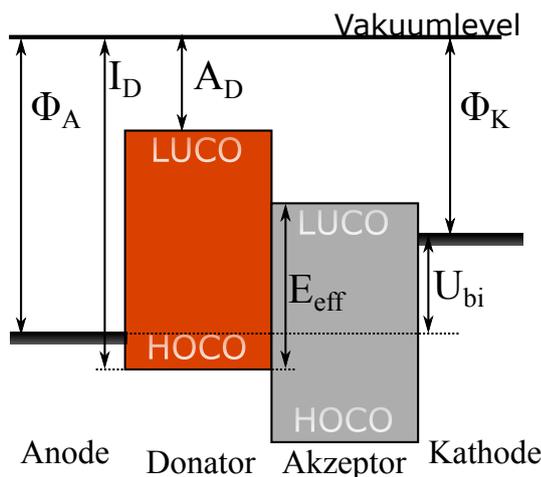


Abbildung 2.9: Darstellung des Donator-Akzeptor-Prinzips

Metall-Organik-Grenzflächen minimiert und somit die Extraktion und Injektion von Ladungsträgern aus bzw. in die relevanten Transportniveaus erleichtert werden. Außerdem ergibt sich aus der Potentialdifferenz der Elektroden, unter Berücksichtigung möglicher Potentialbarrieren  $\Delta\Phi$  an den Grenzflächen, die „eingebaute“ Spannung (*built-in voltage*):  $U_{bi} = \frac{1}{q}(\phi_A - \phi_K + \sum \Delta\Phi)$ .

Die Funktionsweise einer solchen organischen Solarzelle ist in Abb. 2.10 illustriert. Die Solarzelle befindet sich dort jeweils im Kurzschlussfall, d. h. Anode und Kathode sind auf gleichem Potential, woraus eine Verbiegung der Bänder in den organischen Halbleitern resultiert. Von der Absorption eines Photons bis zur Extraktion freier Ladungsträger müssen einige fundamentale Prozesse durchlaufen werden, aus deren Effizienzen sich die externe Quanteneffizienz der Solarzelle ergibt. Die folgende Betrachtung erfolgt für die Absorption im Donatormaterial, die Prozesse für den Akzeptor gehen analog vonstatten. Die externe Quanteneffizienz der Zelle ergibt sich aus dem Produkt der einzelnen Effizienzen der im Folgenden beschriebenen Prozesse [54,55]:

- a) Durch Absorption eines Photons wird ein Elektron in das LUCO oder einen darüber liegenden Zustand angeregt und erfährt aufgrund der starken Lokalisierung auf dem Molekül eine starke Bindung mit dem zurückgebliebenen Loch im HOCO. Das so entstandene Frenkel-Exziton (siehe Abschnitt 2.1.4) kann aufgrund der hohen Bindungsenergie, die meist im Bereich von 0,2 – 1,5 eV liegt, thermisch nicht getrennt werden [18,19].
- b) Aus der Variation der lokalen Exzitonendichte resultiert ein diffusiver Exzitonentransport zur D/A-Grenzfläche, da dort die Konzentration der neutralen Quasiteilchen aufgrund der Exzitonendissoziation minimal ist.
- c) Die Trennung eines Exzitons an der Grenzfläche geschieht über den Ladungsübertrag des Elektrons aus dem Donator in das energetisch günstiger gelegene LUCO des Akzeptormaterials. Wegen des dadurch entstandenen, größeren Abstandes der Ladungsträger ist die Bindungsenergie infolge der Coulomb-Anziehung des entstandenen CT-Exzitons (*charge transfer*) geringer als die des Frenkel-Exzitons.

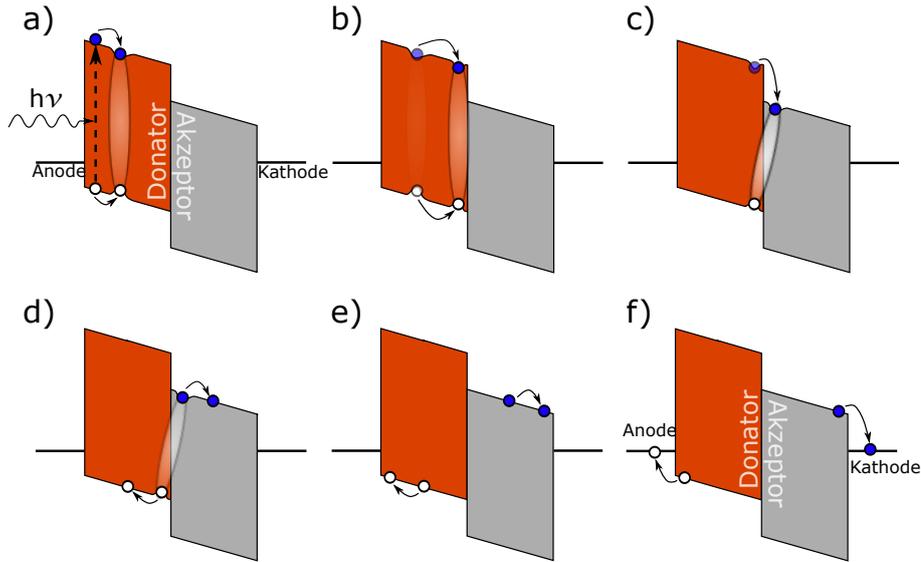


Abbildung 2.10: Funktionsweise einer organischen Solarzelle: a) Erzeugung eines Exzitons durch Absorption eines Photons, b) Exzitonendiffusion zur D/A-Heterogrenzfläche, c) Bildung eines Charge Transfer (CT) Exzitons, d) Separation in freie Ladungsträger, e) Ladungstransport zur Metall-Organik-Grenzfläche und f) Ladungsträgerextraktion an Anode und Kathode [55, 56].

- d) Nach Überwindung des Bindungspotentials des CT-Exzitons liegen die Ladungsträger ungebunden vor. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit dieses Vorganges in kristallinen Schichten wird häufig davon ausgegangen, dass sich das Elektron nach dem Übertrag auf den Akzeptor meist in angeregten CT-Zuständen (*hot CT states*) befindet und so die Trennung vor der Relaxation in das niedrigste Molekülorbital stattfinden kann.
- e) Der Ladungstransport zu den Elektroden erfolgt sowohl durch Diffusion als auch durch Drift aufgrund der elektrischen Felder, die von der Ladungsträgerakkumulation an der Grenzfläche und der Bandverbiegung aufgrund der eingebauten Spannung  $U_{bi}$  erzeugt werden.
- f) Als letzter Schritt werden die Ladungsträger an der Anode bzw. Kathode extrahiert um einen Stromfluss im äußeren Stromkreis zu ermöglichen.

Die externe Quanteneffizienz  $\eta_{EQE}$  der Solarzelle ergibt sich aus den Effizienzen der einzelnen Schritte wie folgt [56]:

$$\eta_{EQE}(\lambda, V) = (1 - R)\eta_A(\lambda)\eta_{ED}\eta_{CT}(V)\eta_{CC}(V). \quad (2.17)$$

$R$  ist die Reflektivität des Substrates,  $\eta_A(\lambda)$  die spektrale Absorptionseffizienz (a) und  $\eta_{ED}$  die Effizienz der Exzitonendiffusion (b), d. h. der Anteil der Exzitonen, der die Heterogrenzfläche erreicht, bevor Rekombination stattfindet. Die Schritte (c) und (d) werden zu der Ladungstrans-

fereffizienz  $\eta_{CT}(V)$ , (e) und (f) zu der Effizienz der Ladungsträgerextraktion  $\eta_{CC}(V)$  (*charge collection efficiency*) zusammengefasst. Im Allgemeinen liegen  $\eta_{CT}(V)$  und  $\eta_{CC}(V)$  in planaren Bilagen-Solarzellen bei nahe 100%, weshalb insbesondere die Effizienzen von Absorption und Exzitonendiffusion entscheidend sind [56].

Unter Vernachlässigung von Interferenzeffekten ergibt sich für eine absorbierende organische Schicht der Dicke  $d$  [56]:

$$\eta_A = (1 - e^{-\alpha d}). \quad (2.18)$$

Wegen der hohen molekularen Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  im Bereich von  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  sind, im Gegensatz zu anorganischen Solarzellen z. B. aus Silizium, in organischen Bauelementen Schichtdicken um 100 nm ausreichend, um den Hauptanteil des einfallenden Lichtes zu absorbieren [28, 57]. Durch die Reflektion des Lichts an der rückseitigen Elektrode sind sogar noch dünnere Schichtdicken realisierbar. Allerdings sind die Absorptionsbanden der organischen Moleküle deutlich schmaler als die der anorganischen Halbleiter, weshalb Donator und Akzeptor möglichst in komplementären Bereichen des Sonnenspektrums absorbieren sollten.

Nimmt man eine Exzitonendiffusion zur D/A-Grenzfläche unabhängig von elektrischen Feldern und anderen äußeren Einflüssen an, ist die Exzitonendiffusionseffizienz durch

$$\eta_{ED} = e^{-d/L_D} \quad (2.19)$$

gegeben, mit der material- und strukturabhängigen Diffusionslänge  $L_D$  [56]. Vergleicht man Gl. 2.18 und 2.19 so ist für eine hohe Gesamteffizienz einer Bilagen-Solarzelle eine Exzitonendiffusionslänge  $L_D$  im Bereich der optischen Absorptionstiefe  $1/\alpha$ , oder größer wünschenswert. Ist dies nicht der Fall, kann  $\eta_{ED}$  durch die Verringerung der Schichtdicke erhöht werden. Wegen der wechselseitigen Abhängigkeit würde dies allerdings eine Verminderung von  $\eta_A$  nach sich ziehen. Für viele organische Materialien, insbesondere ungeordnete Polymere, beträgt  $L_D$  nur wenige nm, weshalb in einer PHJ Solarzelle die Schichtdicken aufgrund der steigenden Exzitonrekombination limitiert sind [58, 59]. Die Wahl der Materialien sowie eine hohe Kristallinität der Schicht, welche den Exzitonentransport begünstigt, ist daher in dieser Architektur ausschlaggebend.

Im Gegensatz dazu sind in der BHJ-Architektur Donator und Akzeptor in einem interpenetrierenden Netzwerk vermischt, wodurch der Abstand zu einer D/A-Grenzfläche an jedem Punkt der Solarzelle, unabhängig von der Gesamtschichtdicke der aktiven Schicht, im Idealfall unterhalb der Exzitonendiffusionslänge liegt. Aufgrund der vergrößerten Grenzfläche ist allerdings eine Erhöhung der Rekombination bereits getrennter Ladungsträger zu beobachten, die durch die strukturbedingte Unordnung der Moleküle, die lokale Isolierung von Donator und Akzeptorphasen und die daraus entstehenden Fallenzustände, noch vergrößert wird. Durch kontrollierte Phasenseparation kann ein optimales Gleichgewicht zwischen Exzitonentransport und Rekombination gefunden werden, das gleichzeitig einen ausreichend guten Ladungstransport zu beiden

Elektroden sicherstellt [60,61]. Neben diesen beiden Zellarchitekturen, planare Bilagen-Struktur und *bulk heterojunction*, gibt es eine Reihe von Variationsmöglichkeiten, die sich in ihren Merkmalen zwischen den beiden erwähnten Konzepten eingliedern lassen. Hier sei auf die Literatur verwiesen [57].

Unabhängig von diesen Architekturen besteht die Möglichkeit, zwei oder mehrere Zellstapel übereinander anzuordnen. Durch diese Tandem- oder Vielschichtstruktur können die einzelnen Schichtdicken und damit die Distanzen zur nächsten D/A-Grenzfläche verringert und zusätzlich, durch Verwendung unterschiedlicher Materialien in den verschiedenen Teilzellen, ein größerer Bereich des Sonnenspektrums absorbiert werden [58,62–64].

### 2.2.2 Grenzflächen

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, sind die Vorgänge an der D/A-Grenzfläche, die durch die energetischen Orbitalpositionen der Materialien zueinander stark beeinflusst werden, für die Effizienz organischer Solarzellen entscheidend. Neben den Organik/Organik-Grenzflächen sind aber auch die Metall/Organik-Grenzflächen von großer Bedeutung, da sie eine möglichst ungehinderte Extraktion von Ladungsträgern in die Elektroden gewährleisten müssen. Die Energetik der verschiedenen Grenzflächen wird daher im Folgenden detailliert betrachtet.

#### Metall/Organik-Grenzfläche

In Abb. 2.11 a) sind ein Metall und ein organischer Halbleiter ohne Kontakt miteinander dargestellt. Eingezeichnet sind die Energien der Austrittsarbeit des Metalls  $\phi_M$ , der Lage des Fermi-Niveaus  $E_F$ , sowie die Ionisationsenergie  $I_O$  und Elektronenaffinität  $A_O$  der Organik. Bei Kontakt der beiden Materialien ergibt sich nach dem Schottky-Mott-Modell in Abb. 2.11 b), welches eine Anpassung der Vakuumenergien (*vacuum level alignment*) voraussetzt, eine Bandverbiegung durch die Anpassung der Fermi-Niveaus. Wie zahlreiche experimentelle Studien zeigen, ist es jedoch nicht zulässig, die Energetik an der Grenzfläche aus den jeweiligen Energielagen der einzelnen Materialien herzuleiten. Stattdessen sind physikalisch-chemische Phänomene zu berücksichtigen, die zu einer Verschiebung der Vakuumlevel durch die Entstehung eines Grenzflächendipols (ID, *interface dipole*) führen können [66,67]. Diese Verschiebung kann positiv oder negativ ausfallen und Energien von 1 eV übersteigen [68]. Grenzflächendipole können beispielsweise durch Spiegelladungen oder durch den *push-back effect*, d. h. dem Zurückdrängen der Elektronenwolke, an der freien Metalloberfläche in Gegenwart eines dielektrischen Mediums, entstehen. Außerdem sind bei einigen Materialkombinationen chemische Wechselwirkung der organischen Moleküle mit der Metalloberfläche unter Ausbildung von Grenzflächenzuständen zu beobachten. Für den Fall eines positiven Grenzflächendipols  $\Delta > 0$ , der in Abb. 2.11 c) dargestellt ist, erhöht sich die Injektionsbarriere für Elektronen  $\phi_B^n$ , während sie gleichzeitig für Löcher ( $\phi_B^p$ ) verringert wird [69]:

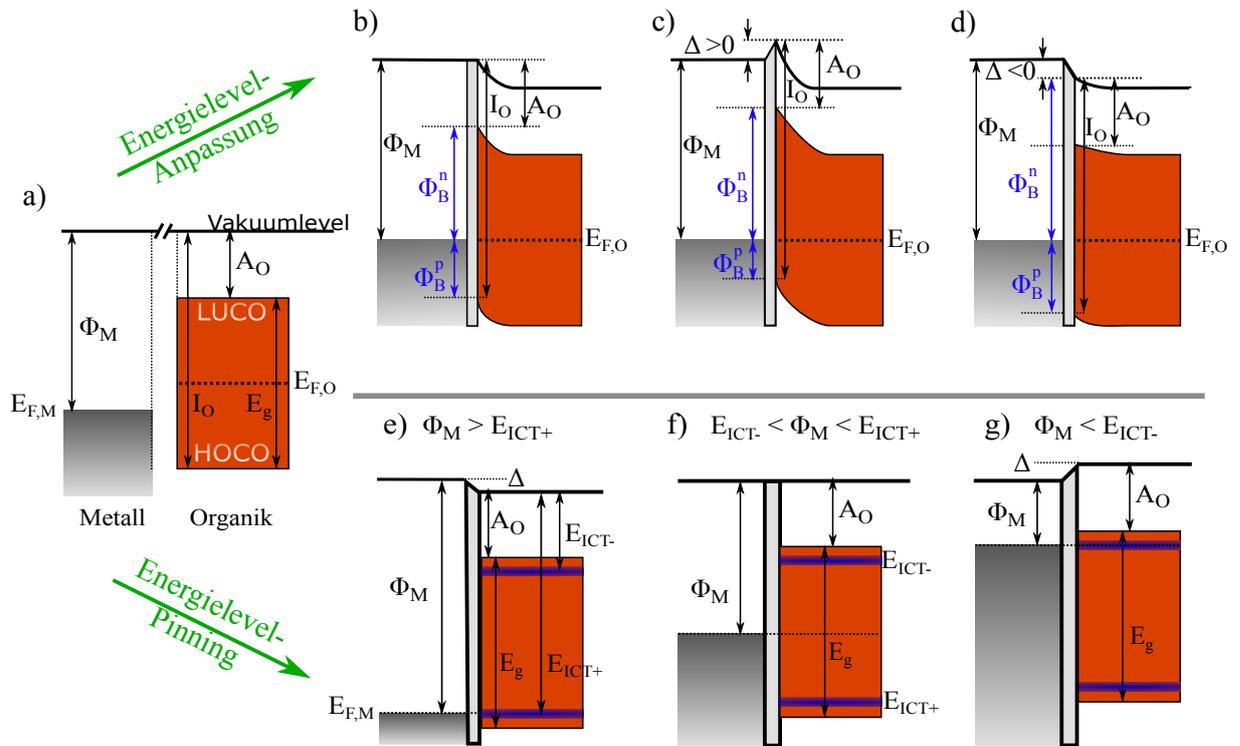


Abbildung 2.11: Darstellung unterschiedlicher Modelle zur Beschreibung der energetischen Verhältnisse an Organik/Metall-Grenzflächen anfangs räumlich separierter Schichten a).

Obere Reihe: Modelle, welche die Fermi-Level Anpassung und die resultierende Bandverbiegung aufgrund von Grenzflächendipolen beschreiben, bei Annahme einer Vakuumlevel Anpassung nach dem Schottky-Mott-Modell b) sowie unter Berücksichtigung einer positiven c) bzw. negativen Vakuumlevelverschiebung  $\Delta$  d).

Untere Reihe: Darstellung des *Integer Charge-Transfer*-Modells: Abhängig von der Austrittsarbeit des Metalls liegt eine Vakuumniveau-Anpassung f) oder ein Pinning des Fermi-Niveaus des Metalls  $E_{F,M}$  an den positiven Polaronenzustand  $E_{ICT+}$  e) bzw. negativen Zustand  $E_{ICT-}$  g) vor, woraus jeweils Grenzflächendipole resultieren. Gezeichnet nach [65, 66].

$$\phi_B^n = \phi_M - A_O + \Delta, \quad (2.20)$$

$$\phi_B^p = I_O - \phi_M - \Delta = E_g - \phi_B^n. \quad (2.21)$$

Für  $\Delta < 0$  ist das Gegenteil der Fall [vgl. Abb. 2.11 d)]. Wegen dem schlechten Wellenfunktionsüberlapp in den Van-der-Waals-gebundenen Systemen kann die Bandverbiegung in organischen Halbleitern auf deutlich kürzeren Längenskalen abfallen, als dies in anorganischen Halbleitern zu beobachten wäre. Insbesondere für dünne, sehr reine Schichten sind bereits in kurzer Entfernung von der Grenzfläche nahezu flache Bänder zu erwarten [69].

Das *Integer Charge Transfer*-Modell (ICT-Modell) kann, bei geringer Wechselwirkung zwischen den beiden Schichten, die energetischen Verhältnisse passend wiedergeben. Dieses beschreibt ein Fermi-Level Pinning des Metalls an Polaronenzuständen, sogenannte *Integer Charge Transfer States*, im organischen Halbleiter. Die positiven (negativen) Polaronenzustände  $E_{ICT+}$  ( $E_{ICT-}$ ) bilden sich durch energetische und geometrische Relaxation eines geladenen Moleküls und befinden sich in geringer Entfernung zum HOCO (LUCO) innerhalb der Bandlücke. Es können drei Grenzfälle unterschieden werden [66, 70]:

$\phi_M > E_{ICT+}$ : Fermi-Level Pinning an einem positiven Polaronenzustand,  
Abb. 2.11 e)

$E_{ICT-} < \phi_M < E_{ICT+}$ : Vakuumlevelanpassung, Abb. 2.11 f)

$\phi_M < E_{ICT-}$ : Fermi-Level Pinning an einem negativen Polaronenzustand,  
Abb. 2.11 g).

### Organik/Organik-Grenzfläche

Zur Beschreibung rein organischer Grenzflächen können die im vorigen Abschnitt vorgestellten Modelle ebenfalls angewendet werden. Im Gegensatz zu Metall/Organik-Grenzflächen sind die Wechselwirkungen verschiedener organischer Moleküle miteinander, solange keine gegenseitige Dotierung erfolgt, auf die Van-der-Waals-Wechselwirkungen beschränkt. Daher ist von den oben diskutierten Ursachen für das Auftreten von Dipolen bei Organik/Organik-Grenzflächen nur der Ladungsübertrag möglich [69]. Die Grenzflächendipole sind deshalb meist kleiner als bei Metall/Organik-Grenzflächen. Trotzdem wurden an rein organischen Grenzflächen Dipole von bis zu 0,5 eV gemessen, weshalb die Anpassung der Vakuumniveaus nach dem Schottky-Mott-Modell, wie es in der Literatur häufig zu finden ist, im Allgemeinen eine starke Näherung darstellt [71]. Für ein vollständiges, mikroskopisches Verständnis der Vorgänge an der Donator/Akzeptor-Grenzfläche organischer Solarzellen sind daher die energetischen Lagen der beitragenden Orbitale sowie die Dipole direkt an dieser Grenzfläche zwischen den Materialien zu bestimmen.

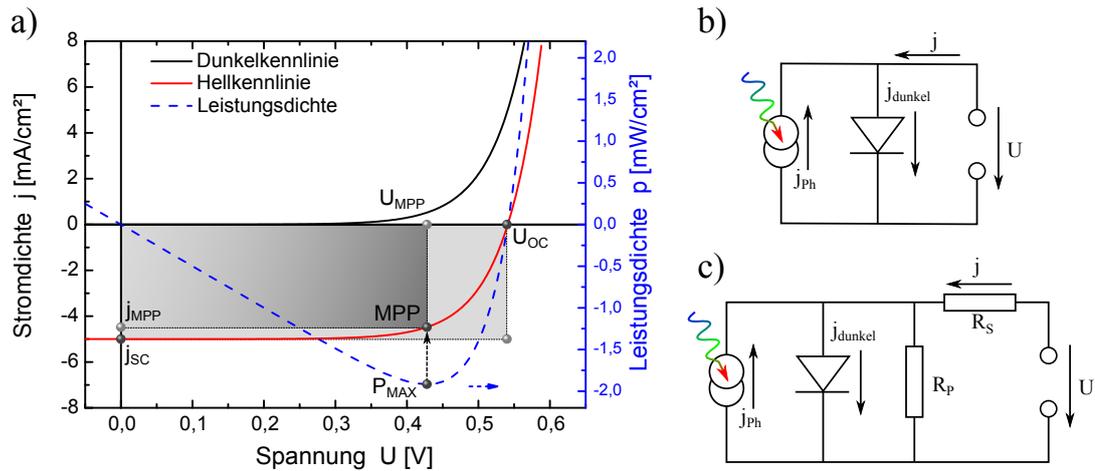


Abbildung 2.12: a) Schematische Darstellung von Dunkel- und Hellkennlinie einer photovoltaischen Zelle und der daraus berechneten Leistungsdichte. b) Ersatzschaltbild einer idealen Solarzelle und c) einer realen photovoltaischen Zelle unter Berücksichtigung von seriellen und parallelen Widerständen.

### 2.2.3 Charakteristische photovoltaische Kenngrößen

In diesem Kapitel wird eine kurze Einführung in die wichtigsten Parameter photovoltaischer Zellen gegeben. Für eine tiefere Diskussion sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [72, 73]. Da photovoltaische Zellen möglichst effizient Licht in elektrischen Strom umwandeln sollen, ist eine der wohl wichtigsten Charakterisierungen die Messung der Stromdichte  $j$  in Abhängigkeit der angelegten Spannung  $U$ . Eine solche  $j(U)$ -Kennlinie ist beispielhaft in Abb. 2.12 a) für den beleuchteten (rote Kurve) und unbeleuchteten Fall (schwarze Kurve) aufgetragen. Außerdem ist die, aus dem Produkt von Stromdichte und jeweiliger Spannung berechnete, Leistungsdichte (blaue gestrichelte Kurve) dargestellt. Die  $j(U)$ -Kennlinien folgen idealerweise der einer Diode und können durch die Shockley-Gleichung beschrieben werden, wobei für die Hellkennlinie die konstante Photostromdichte  $j_{Ph}$  als Offset berücksichtigt werden muss:

$$j(U) = j_0 \left[ e^{\frac{qU}{n_{id}k_B T}} - 1 \right] - j_{Ph}. \quad (2.22)$$

Dabei sind  $j_0$  die Sättigungsstromdichte,  $q$  die Elementarladung,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur und  $n_{id}$  der Idealitätsfaktor. Das elektrische Verhalten idealer, organischer Solarzellen kann durch ein Ersatzschaltbild beschrieben werden, wie es in Abb. 2.12 b) dargestellt ist. Die Überlagerung der exponentiell von der Spannung abhängigen Stromdichte  $j_{dunkel}$  mit der lichtinduzierten Stromdichte  $j_{Ph}$  zur Gesamtstromdichte  $j$  kann nach diesem Modell erklärt werden. In realen Solarzellen müssen zusätzlich parasitäre Widerstände berücksichtigt werden, wie sie im Ersatzschaltbild in Abb. 2.12 c) skizziert sind [74, 75]. Parallele Widerstände ( $R_p$ ) können beispielsweise durch mikroskopische Kurzschlüsse (Shunts) bei einem nicht perfekten Wachstum der dünnen molekularen Schichten auftreten, wohingegen serielle Widerstände ( $R_s$ )

aus Extraktionsbarrieren an der Metall/Organik-Grenzfläche sowie aus einer limitierten Leitfähigkeit der transparenten Elektrode oder der organischen Schichten resultieren können. Um dem Rechnung zu tragen, wird Gleichung 2.22 zu

$$j(U) = j_0 \left[ e^{\frac{q(U-j(U)R_s A)}{n_i d k_B T}} - 1 \right] - j_{Ph} + \frac{U - j(U)R_s A}{R_p A} \quad (2.23)$$

erweitert, wobei  $A$  die elektrisch aktive Fläche der Solarzelle ist [72]. Besondere Beachtung ist zwei charakteristischen Werten zu schenken, der Stromdichte im Kurzschlussfall  $j_{sc}$  (*short circuit*) und der offenen Klemmspannung  $U_{oc}$  (*open circuit*). Außerdem kann aus der berechneten, spannungsabhängigen Leistungsdichte der Punkt der maximal abgegebenen Leistung  $P_{MAX}$  der Solarzelle ermittelt werden, der dem globalen Maximum im vierten Quadranten entspricht (vgl. Abb. 2.12 a)). Durch Projektion der zugehörigen Spannung  $U_{MPP}$  auf die Hellkennlinie ergibt sich der Punkt maximaler Leistung MPP (*maximum power point*) und dessen Stromdichte  $j_{MPP}$ . Das Verhältnis aus maximal erzielbarer Leistung der photovoltaischen Zelle und dem Produkt aus Kurzschlussstromdichte und offener Klemmspannung, die graphisch anhand der beiden grauen Flächen in Abb. 2.12 a) dargestellt sind, beschreibt der Füllfaktor

$$FF = \frac{U_{MPP} \cdot j_{MPP}}{U_{oc} \cdot j_{sc}}. \quad (2.24)$$

$FF$  wird neben parallelen und seriellen Widerständen der Solarzelle durch Rekombinationsverluste der Exzitonen im aktiven Material und an den Kontaktgrenzflächen sowie der Ladungsträger an der D/A-Grenzfläche bestimmt. Die Effizienz  $\eta$  photovoltaischer Zellen, die sich durch den Quotienten aus extrahierter elektrischer zur eingestrahltten Lichtleistungsdichte  $P_L$  definiert, ist linear von  $j_{sc}$ ,  $U_{oc}$  und  $FF$  abhängig:

$$\eta = \frac{U_{MPP} \cdot j_{MPP}}{P_L} = FF \cdot \frac{U_{oc} \cdot j_{sc}}{P_L}. \quad (2.25)$$

### 2.2.4 Bandverbiegung und offene Klemmspannung

Von besonderer Bedeutung für die  $j(U)$ -Kennlinien photovoltaischer Zellen ist die offene Klemmspannung  $U_{oc}$ . An diesem Punkt wird die Extraktionsrate von Ladungsträgern identisch zur Injektionsrate, woraus ein Nettostrom  $I = 0$  resultiert. Aufgrund dieses dynamischen Gleichgewichtszustands der Zelle eignet sich die Charakterisierung von  $U_{oc}$  besonders, um Erkenntnisse über intrinsische Vorgänge und bauteilspezifische Parameter zu gewinnen. In Abb. 2.13 a) sind die Energieniveaus einer planaren Donator/Akzeptor Bilagen-Solarzelle dargestellt. Neben den HOCO- und LUCO-Niveaus sind die Nettobeträge der Bandverbiegung  $BB$  zwischen Heterogrenzfläche und Elektrode im Donator und im Akzeptor sowie die Energieoffsets  $\Phi_{B,D}^p$  an der Anode bzw.  $\Phi_{B,A}^n$  an der Kathode eingezeichnet.

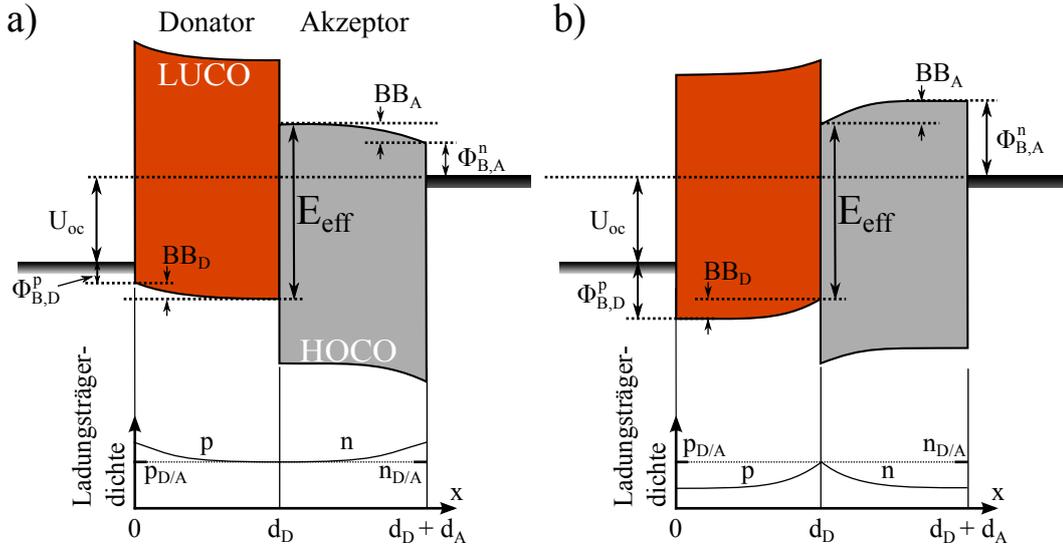


Abbildung 2.13: Energiediagramm einer planaren Bilagen-Solarzelle bei offener Klemmspannung  $U_{oc}$ . Dargestellt sind die höchsten besetzten (HOCO) sowie die niedrigsten unbesetzten Kristallorbitale (LUCO) von Donator  $D$  und Akzeptor  $A$ . Zusätzlich ist die resultierende Energie der Bandverbiegung  $BB$  zwischen der Heterogrenzfläche und der jeweiligen Elektrode für a) geringe Energieoffsets  $\Phi_B$  bzw. b) für große Differenzen  $\Phi_B$  eingezeichnet.  $U_{oc}$  ist für beide Fälle, bei gleicher Ladungsträgerdichte von Löchern  $p_{D/A}$  und Elektronen  $n_{D/A}$  an der Grenzfläche, identisch. Nach [76].

Summiert man die einzelnen energetischen Beträge so ergibt sich für die offene Klemmspannung [76]:

$$eU_{oc} = E_{eff} + BB_D + BB_A - \Phi_{B,D}^p - \Phi_{B,A}^n, \quad (2.26)$$

mit der effektiven Bandlücke der Solarzelle  $E_{eff} = |HOCO_D - LUCO_A|$ . Der Wert der Bandverbiegung  $BB$  ist negativ, wenn ein Elektron (Loch) auf dem Weg zur Kathode (Anode) Energie verliert und positiv im umgekehrten Fall. Sie wird durch die ortsabhängige Löcherdichte  $p$  und Elektronendichte  $n$  bestimmt, die mit Hilfe des Gaußschen Gesetzes

$$\nabla \vec{F} = \frac{q(p-n)}{\epsilon} \quad (2.27)$$

und der Kontinuitätsgleichung für Löcher und Elektronen

$$\frac{dp}{dt} = -\nabla \cdot (p\mu_p \vec{F} - D_p \vec{\nabla} p) + G_p - R_p \quad (2.28)$$

$$\frac{dn}{dt} = -\nabla \cdot (n\mu_n \vec{F} + D_n \vec{\nabla} n) + G_n - R_n \quad (2.29)$$

berechnet werden können [77]. Dabei sind  $\vec{F}$  das elektrische Feld,  $q$  die Elementarladung,  $\mu$  die Beweglichkeit,  $D$  die Diffusionskonstante,  $G$  die Ladungsträgergenerations- und  $R$  die Rekombinationsrate. Die Indizes kennzeichnen den Bezug zum jeweiligen Ladungsträger. Für den dynamischen Gleichgewichtszustand  $\frac{dp}{dt} = \frac{dn}{dt} = 0$  wurde dieses Gleichungssystem von Cheyns et al. für homogene Bilagen-Solarzellen, unter Annahme vernachlässigbarer Dotierkonzentrationen und der Einhaltung der Einstein-Relation  $D/\mu = kT/q$ , analytisch gelöst [76].

Die Bandverbiegung im Donator ist durch die Änderung des elektrischen Potentials gegeben und berechnet sich für einen reinen Lochtransport in dieser Schicht zu

$$BB_D = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{p_{D/A}}{p_c} \right). \quad (2.30)$$

Die Bandverbiegung ist somit vom Verhältnis der Löcherdichte an der Heterogrenzfläche  $p_{D/A}$ , die durch die Beleuchtungsstärke bestimmt wird, und der Dichte  $p_c$  am Metallkontakt, welche von der Injektionsbarriere  $\Phi_{B,D}^p$  bestimmt wird, abhängig.  $p_c$  kann mit Hilfe der Richardson-Shockley-Gleichung beschrieben werden, die eine thermische Emission von Ladungsträgern mit feldabhängiger Verminderung der Injektionsbarriere aufgrund von Spiegelladungen berücksichtigt [77]:

$$p_c = N_D \exp \left( -\frac{\Phi_{B,D}^p - \Delta_{low}(F)}{kT/q} \right). \quad (2.31)$$

Dabei ist  $N_D$  die Zustandsdichte im Donator. Die Verringerung der Schottky-Barriere durch Spiegelladungen  $\Delta_{low}(F)$  ist vom elektrischen Feld abhängig und tritt nur bei Feldern auf, welche die Ladungsträgerinjektion erleichtern, im Falle des Donatormaterials also für ein elektrisches Feld in Richtung Elektrode [76]. Aus Gl. 2.26, 2.30 und 2.31 ergibt sich für die offene Klemmspannung:

$$qU_{oc} = E_{eff} + k_B T \cdot \ln \left( \frac{n_{D/A} \cdot p_{D/A}}{N_A \cdot N_D} \right) + q\Delta_{low}(F_D) + q\Delta_{low}(F_A). \quad (2.32)$$

Wie in Gl. 2.32 zu sehen, ist  $U_{oc}$  bei planaren Bilagen-Solarzellen unabhängig von den Austrittsarbeiten der beiden Elektroden, was in Abb. 2.13 a) und b) veranschaulicht ist. Für den Fall einer geringen Injektionsbarriere  $\Phi_B$ , d. h. bei einem kleinen Abstand der Fermi-Energie der Elektrode zum relevanten Transportniveau des Halbleiters, erzeugt das Ladungsträgerprofil einen Diffusionsstrom in Richtung Heterogrenzfläche (Abb. 2.13 a)). Da  $j = 0$  bei  $U_{oc}$  gilt, wirkt diesem ein Driftstrom derselben Größe entgegen, und die daraus resultierenden Bandverbiegungen  $BB_D$  und  $BB_A$  in Gl. 2.26 besitzen ein negatives Vorzeichen. Ist die Injektionsbarriere dagegen groß (Abb. 2.13 b)), so ist der Diffusionsstrom aufgrund der Ladungsträgerverteilung in Richtung der Kontakte gerichtet. Die aus dem entgegengesetzten Driftstrom erzeugte Bandverbiegung  $BB$  ist in diesem Fall positiv, sodass  $U_{oc}$  für geringe und große Werte von  $\Phi_B$  gleich ist [76].

Da die Verminderung der Schottky-Barriere durch Spiegelladungen in Simulationen zu  $\Delta_{low}(F) < 20$  meV bestimmt wurde [76], wird dieser Effekt im Folgenden vernachlässigt. Zusätzlich kann die Spannung  $U_{oc}$  durch das Auftreten von Grenzflächendipolen  $\Delta$ , die in Abschnitt 2.2.2 beschrieben wurden, beeinflusst werden, sodass sich Gl. 2.32 zu

$$qU_{oc} = E_{eff} + k_B T \cdot \ln \left( \frac{n_{D/A} \cdot p_{D/A}}{N_A \cdot N_D} \right) + \Delta \quad (2.33)$$

ergibt.

## 2.3 Exzitonische Verluste in organischen Solarzellen

Um die Effizienz organischer photovoltaischer Zellen optimieren zu können, ist ein Verständnis der einzelnen, auftretenden Verlustmechanismen unumgänglich. Wie in Abschnitt 2.2.1 erwähnt, sind in planaren Bilagen-Solarzellen insbesondere die Prozesse der Absorption und der Exzitonendiffusion verlustbehaftet, was deren Effizienzen  $\eta_A(\lambda)$  und  $\eta_{ED}$  beeinträchtigt. Die optischen Verluste, die beispielsweise durch die Reflektion an der Luft/Substrat-Grenzfläche, durch unvollständige Photonenabsorption aufgrund zu geringer Schichtdicken der Absorbermaterialien oder durch eine unzureichende spektrale Breite des Absorptionsspektrums entstehen, sind mit etablierten Messmethoden wie der UV-VIS Spektroskopie zu erfassen. Variationen von  $\eta_{ED}$ , bei Änderung der Zellparameter, können indirekt durch vergleichende Photolumineszenz-Messungen (PL-Messungen) detektiert werden, da die meisten organischen Halbleiter strahlende Zerfallskanäle für exzitonische Anregungen besitzen. Dies soll im Folgenden näher erläutert werden.

### 2.3.1 Einfluss exzitonischer Verluste auf die Photolumineszenz

Die Fluoreszenzquantenausbeute  $PL$  eines Moleküls wird im Allgemeinen durch die Zerfallskonstanten der strahlenden ( $k_r$ ) und nicht-strahlenden Rekombination ( $k_{nr}$ ) der Singulett-Exzitonen bestimmt, welche in Summe die intrinsische Lebensdauer  $\tau_{ex}$  des Exzitons definieren [78]:

$$PL = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \cdot \tau_{ex}. \quad (2.34)$$

Durch zusätzliche, extrinsische, nichtstrahlende Zerfallskanäle, beispielsweise aufgrund von Fremdatomen, injizierten Ladungsträgern oder Exzitonendissoziation wegen eines angelegten Feldes, ergibt sich eine weitere Zerfallskonstante  $k_x$  für diese Quenchingprozesse, so dass Gl. 2.34 zu

$$PL^Q = \frac{k_r}{k_r + k_{nr} + k_x} = \frac{k_r}{(1/\tau_{ex}) + k_x} \quad (2.35)$$

modifiziert werden muss. Das relative Photolumineszenz-Quenching  $\Delta Q$  steht mit  $k_x$  in folgendem Zusammenhang:

$$\Delta Q = 1 - Q = 1 - \frac{PL^Q}{PL} = 1 - \frac{1}{1 + k_x \cdot \tau_{ex}}. \quad (2.36)$$

Daraus ergibt sich für die Rate des zusätzlichen, nicht-strahlenden Exzitonenzfallkanals:

$$k_x = \frac{\Delta Q}{(1 - \Delta Q)\tau_{ex}} = \frac{PL - PL^Q}{PL^Q} \cdot \frac{1}{\tau_{ex}} = \Delta Q' \cdot \frac{1}{\tau_{ex}}. \quad (2.37)$$

### 2.3.2 Exzitonische Verlustmechanismen

In effizienten organischen Solarzellen ist der dominante Quenching-Mechanismus, der die PL vermindert, die erwünschte Exzitonendissoziation an der D/A-Grenzfläche. Alle weiteren strahlenden und strahlungslosen Prozesse sind als Verluste zu betrachten, da diese in Konkurrenz zur Exzitonentrennung stehen. Durch eine Kombination aus elektrischen und optischen Messungen sind sie von der Dissoziation an der Grenzfläche zu unterscheiden. Im Folgenden werden die wichtigsten Ursachen für exzitonische Verluste beschrieben.

#### Biexzitonische Prozesse

Auch in perfekten organischen Einkristallen können Verlustmechanismen die effektive Lebensdauer der Exzitonen herabsetzen. Insbesondere sind dafür Prozesse verantwortlich, bei denen zwei Exzitonen beteiligt sind. Solche biexzitonischen Zerfallsprozesse zeichnen sich im Allgemeinen durch die direkte Proportionalität ihrer Rate zum Quadrat der Exzitonendichte und damit zur Beleuchtungsstärke aus [23]:

- **Triplet-Triplett-Fusion:** Bei der Kollision zweier Triplett-Exzitonen entsteht ein Triplett- oder Singulett-Exziton höherer energetischer und vibronischer Anregung. Da Triplett-Exzitonen aufgrund des verbotenen Triplett-Singulett-Übergangs eine hohe Lebensdauer im  $\mu\text{s}$  bis  $\text{ms}$  Bereich besitzen, ist dies ein häufig beobachteter Quenching-Mechanismus. Für Anthracen-Einkristalle wurde dazu eine Ratenkonstante von  $\gamma_{tt} = (5,5 \pm 2,8) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  bestimmt [79], wobei dieser Wert möglicherweise noch durch die Berücksichtigung der entstandenen Singulett-Exzitonen auf  $\gamma_{tt} = (2 \pm 1) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  korrigiert werden muss [23]. Die Triplett-Triplett-Fusion führt zur *verzögerten Fluoreszenz* der fusionierten  $S_1$ -Zustände mit einer durch die Triplett-Lebensdauer bestimmten Zerfallszeit im Bereich von Millisekunden im Vergleich zur üblichen Fluoreszenzlebensdauer von  $10^{-11} - 10^{-8}$  s [23].
- **Singulett-Singulett-Fusion:** Ähnlich wie im vorausgehenden Fall können zwei  $S_1$ -Singulett zu einem vibronisch angeregten  $S_n$ -Singulett ( $n \geq 1$ ) fusionieren, das anschließend in den

$S_1$ -Zustand relaxiert [80]. In Anthracen-Kristallen wurde die bimolekulare Ratenkonstante für diesen Prozess zu  $\gamma_{ss} = (1 \pm 0,5) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  bestimmt [81, 82].

- Singulett-Triplett-Auslöschung: Bei diesem Prozess ist ein Energietransfer von einem Singulett auf einen Triplett-Zustand zu beobachten, wodurch ein angeregter Triplett-Zustand  $T_n$  entsteht, der anschließend in den  $T_1$ -Zustand relaxieren kann:  $S_1 + T_1 \rightarrow S_0 + T_n$ . Während der  $S_1$ -Zustand dabei strahlungslos in den Grundzustand übergeht, ist der umgekehrte Prozess, d. h. die Abgabe der Energie des Triplettts an das Singulett-Exziton, aufgrund der Gesamtspinerhaltung verboten. Die in Anthracen-Kristallen bestimmte Ratenkonstante für diesen Mechanismus beträgt  $\gamma_{st} = (7 \pm 4) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [81].

## Morphologie

Wie in Abschnitt 2.1.5 beschrieben, ist der Exzitonentransport entscheidend von der Morphologie und der Packung des Halbleiters abhängig. Eine höhere Ordnung führt daher im Allgemeinen zu einer erhöhten Exzitonendiffusionslänge und somit zur Erhöhung von  $\eta_{ED}$ . Im Gegensatz dazu können Domänengrenzen bzw. allgemein ein geringerer Orbitalüberlapp zwischen den Molekülen, die auch zu effektiven Fallenstellen führen können, den Exzitonentransport zur D/A-Grenzfläche behindern. Ebenso ist die Anordnung der Übergangsdipolmomente der Moleküle zueinander entscheidend, was den Exzitonentransport über Domänengrenzen limitiert. Außerdem sind an den Kristallitgrenzen die sterischen Einschränkungen der Moleküle verringert, weshalb den Molekülen Translationen oder Rotationen zueinander möglich sind, die durch eine effektive Reaktionskoordinate beschrieben werden. Die Exzitonentransport können bei Variation der Reaktionskoordinate auf den Potentialflächen der jeweiligen Zustände an einer sogenannten konischen Durchschneidung (*conical intersection*, CI) in einen tieferliegenden Zustand übergehen. Dieser entspricht bei anschließender Relaxation der Moleküle einem Fallenzustand [83, 84]. Durch diese Effekte ist bei geringerer Kristallinität der organischen Dünnschichten eine Erhöhung der strahlenden Zerfälle der Exzitonentransport vor Erreichen der Grenzfläche innerhalb ihrer intrinsischen Lebensdauer  $\tau$  gegeben. Eine Zunahme der Unordnung in den aktiven kristallinen Schichten, deren Ausmaß beispielsweise durch Röntgendiffraktometrie quantifiziert werden kann, hat dementsprechend eine Erhöhung der Photolumineszenz zur Folge.

## Interkombination (ISC)

Die in Abschnitt 2.1.3 näher beschriebene Interkombination zwischen Singulett- und Triplett-Exzitonentransport ist in erster Linie nicht mit dem Verlust eines Exzitons verbunden. Da die angeregten Triplett-Zustände im Allgemeinen allerdings eine geringere Energie besitzen als die entsprechenden Singulett-Zustände, kann, je nach Größe dieser Differenz, die Dissoziation in freie Ladungsträger an der D/A-Grenzfläche unterbunden werden. Trotz der im Vergleich zu den Singulett-Zuständen längeren Lebenszeit der Triplettts zerfallen diese in einem solchen Szenario, ohne einen Beitrag zum Photostrom geleistet zu haben.

### Fremdmoleküle und -atome

Verunreinigungen in den aktiven Schichten können von organischen Fremdmolekülen, beispielsweise Rückständen aus der Synthese oder oxidierten Molekülen, bis hin zu metallischen Atomen oder Metallclustern reichen. Letztere können insbesondere durch das Aufbringen der Elektroden in die halbleitenden Schichten der organischen Solarzellen gelangen.

Liegt ein organisches Fremdmolekül mit einem geringeren HOMO-LUMO Abstand im Vergleich zur umgebenden Matrix vor, ist ein effektiver Förster-Resonanztransfer des Exzitons auf dieses im Falle eines spektralen Überlapps von Emissions- und Absorptionsspektrum möglich (siehe Abschnitt 2.1.5). Ein Rücktransfer ist dagegen wegen der ungünstigen energetischen Lage von Emission und Absorption meistens unwahrscheinlich, weshalb das Exziton auf dem Fremdmolekül lokalisiert ist und in der Regel gemäß dessen charakteristischem Emissionsspektrum zerfällt. Außerdem sind bei geeigneten HOMO/LUMO Positionen elektronische Übergänge nach dem Donator-Akzeptor-Prinzip möglich, die einen langlebigen CT-Zustand bilden können.

Sind Metallcluster in der Organik vorhanden, so kann das Exziton seine Energie an die freien Elektronen im Metall abgeben, wodurch es strahlungslos rekombiniert. Gleiches gilt für Exzitonen, welche bis an die Elektroden diffundieren und dort aufgrund der Spiegelladungen bzw. -dipole freie Elektronen anregen können. Ein solcher Exzitonentransport ist durch die Wahl geeigneter Zwischenschichten, sogenannter Exzitonen blockierender Schichten, zu verhindern (siehe Abschnitt 4.2).

### Elektrisches Feld

Da Exzitonen einen Dipolcharakter besitzen, ist es möglich, sie durch ein angelegtes elektrisches Feld bei der Dissoziation zu unterstützen. Das zur direkten Trennung erforderliche, kritische Feld kann mit

$$F_c = \frac{E_B}{qr} \quad (2.38)$$

abgeschätzt werden, wobei  $E_B$  die Exzitonenbindungsenergie und  $r$  den Dipolradius des Exzitons beschreiben [85]. Betrachtet man das Elektron eines Exzitons als durch das Potential des Lochs gefangen, so kann man die spannungsabhängige Quenching-Rate  $k_{diss}(U)$  durch die Dissoziation in Anlehnung an den *Hopping*-Transport ausdrücken:

$$k_{diss}(U) = k_{diss,0} \cdot \exp \left[ \frac{q(|U_{oc} - U| - d \cdot F_c)}{k_B T} \right] \quad (2.39)$$

Dabei ist  $d$  die Dicke der Solarzelle.

### Ladungsträger

Eine weitere Möglichkeit des Quenchings von Exzitonen besteht durch die Wechselwirkung mit Ladungsträgern. In Anthracen-Einkristallen wurde für diesen Prozess eine Ratenkonstante von

$\gamma_{e,f} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  für freie und  $\gamma_{e,t} = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  für gefangene Elektronen ermittelt. In organischen Feldeffekttransistoren (OFETs), die auf dem in dieser Arbeit untersuchten organischen Halbleiter Diindenoperylen (DIP) basieren, wurde von Hansen et al. eine lineare Abhängigkeit zwischen dem relativen Exziton-Quenching und der durch die in Fallen lokalisierten Ladungsträgerdichte  $n_t$  ermittelt, während ein Einfluss freier Ladungsträger nicht feststellbar war [85]:

$$k_s = \gamma_{h,t} n_t. \quad (2.40)$$

Die Singulett-Ladungsträger-Rekombinationsrate  $k_s$  ist in diesem Fall ein Maß für den Wechselwirkungsquerschnitt zwischen Exzitonen und in DIP gefangenen Löchern.  $\gamma_{h,t}$  beschreibt die entsprechende Ratenkonstante. Sie ist nicht von der Ladungsträgerdichte abhängig. Das Verhältnis der Dichte freier Ladungsträger  $n_f$  zu der gefangener Ladungsträger  $n_t$  kann unter Annahme eines monoenergetischen Fallenniveaus der Dichte  $N_t$  und Tiefe  $\Delta E_t$  durch [86]

$$\theta = \frac{n_f}{n_t} = \frac{N}{N_t} \exp\left[-\frac{\Delta E_t}{k_B T}\right] \quad (2.41)$$

beschrieben werden. Bei schmalen Bändern, wie sie in Polyacenen vorliegen, ist  $N$  gleich der Molekulardichte im Kristall [23]. Für eine lineare Abhängigkeit des Quenchings von der Ladungsträgerdichte in Fallen der Tiefe  $\Delta E$  folgt aus Gl. 2.40 und 2.41:

$$k_s = \gamma_{h,t} n_t = \gamma_{h,t} n_f \frac{N_t}{N} \exp\left[\frac{\Delta E_t}{k_B T}\right]. \quad (2.42)$$



## 3 Probenherstellung und Messmethoden

### 3.1 Materialien

In diesem Abschnitt werden die verwendeten organischen und anorganischen Materialien sowie deren charakteristische Eigenschaften vorgestellt. Die Energieniveaus sind in Abb. 3.3 zusammengefasst.

#### 3.1.1 Organische Materialien

##### Donator: Diindenoperylen (DIP)

Das planare Perylenderivat Diindeno(1,2,3,-cd,18,28,38-lm)perylene ( $C_{32}H_{16}$ , DIP) wurde in dieser Arbeit als Donatormaterial eingesetzt. DIP sublimiert im Vakuum bei einer Temperatur von etwa  $T = 330$  °C, ohne zu degradieren, weshalb es für die organische Molekularstrahlepitaxie (OMBE) geeignet ist [87]. Mit einer optischen Bandlücke von  $E_{opt} = 2,2$  eV absorbiert DIP, als Voraussetzung für den Einsatz in Solarzellen, im sichtbaren und ultravioletten Bereich [87]. Aus photoelektronenspektroskopischen Messungen (UPS) wurde die Ionisierungsenergie von DIP zu  $E_{HOCO} = 5,35$  eV bestimmt und unter Zuhilfenahme von Absorptionsmessungen die Transportbandlücke zu  $E_{gap} = 2,5$  eV berechnet, wodurch eine Elektronenaffinität von  $E_{LUCO} = 2,85$  eV ermittelt wird [14,57]. Aufgrund der planaren Anordnung seines aromatischen Ringsystems (siehe Abb. 3.1 a)), bei der sich die  $\pi$ -Orbitale senkrecht zur Molekülebene befinden, ist eine stark anisotrope Wechselwirkung mit benachbarten Molekülen gegeben. DIP besitzt eine Ausdehnung von  $18,4$  Å entlang seiner Längsachse und  $7$  Å entlang der kurzen Molekülachse. In Einkristallen kommt es in zwei verschiedenen Kristallstrukturen, der Niedrigtemperaturphase  $\alpha$  und, oberhalb von  $403$  K, in der Hochtemperaturphase  $\beta$ , vor. Während sich in der triklinen  $\alpha$ -Phase vier Moleküle in der Einheitszelle befinden, liegen nach dem enantiotropen Übergang in die monokline  $\beta$ -Phase zwei Moleküle je Einheitszelle vor. Beide Phasen kristallisieren in der *Herringbone*-Struktur [88,89].

In Dünnschichten kristallisiert DIP in der Hochtemperaturphase und wird je nach Substrat und Wachstumsbedingungen in zwei unterschiedlichen Konfigurationen, der  $\lambda$ -Phase, mit flach liegenden Molekülen parallel zur Substratoberfläche, und der  $\sigma$ -Phase, in der die Moleküle nahezu senkrecht stehen, vorgefunden [88,90]. Die Einheitszelle der Hochtemperaturphase und die Orientierung der DIP-Moleküle in der  $\sigma$ - und  $\lambda$ -Phase sind in Abb. 3.1 b) und c) dargestellt. Anhand

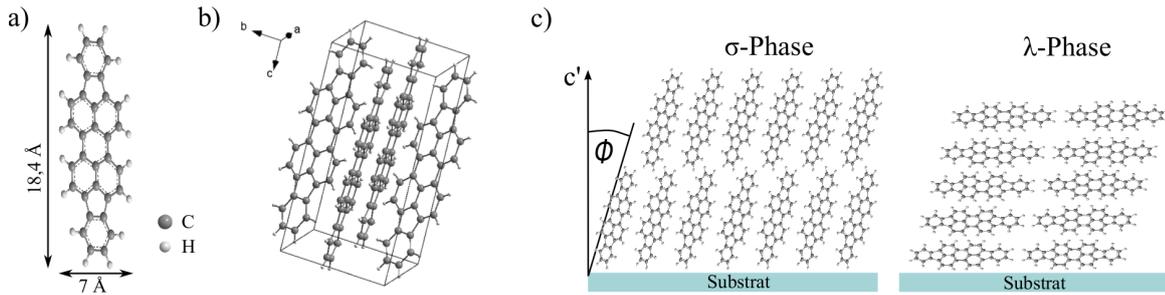


Abbildung 3.1: a) Struktur eines DIP-Moleküls und b) Einheitszelle der in DIP-Dünnschichten vorliegenden Hochtemperaturphase ( $\beta$ ), in der die DIP-Moleküle in der *Herringbone*-Struktur vorliegen. c) Darstellung der stehenden ( $\sigma$ -Phase) und liegenden ( $\lambda$ -Phase) Orientierung der DIP-Moleküle, deren jeweilige Entstehung von der Wechselwirkung mit dem Substrat abhängt [89, 93].

von XRD Messungen wurde auf schwach wechselwirkenden Substraten, wie beispielsweise Glas oder  $\text{SiO}_2$ , bei Raumtemperatur ein hochkristallines Wachstum der reinen  $\sigma$ -Phase beobachtet, wodurch Exzitonendiffusionslängen von bis zu 100 nm gemessen wurden [91]. Außerdem wurden für die Hochtemperaturphase in DIP-Einkristallen bei ca. 400 K entlang der  $c'$ -Richtung, die bei Verwendung des Materials in Solarzellen der Substratnormalen und damit der Stromrichtung entspricht, relativ hohe Elektronen- und Löcherbeweglichkeit von  $\mu_e = 0,20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bzw.  $\mu_h = 0,03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  festgestellt [92]. Diese elektrischen Eigenschaften sind essentielle Voraussetzungen für eine effektive Implementierung dieses molekularen Halbleiters in planaren Bilagen-Solarzellen, um Verluste beim Exziton- und Ladungstransport zu minimieren. Zur Gewährleistung reproduzierbarer Ergebnisse wurde zweifach per Gradientensublimation aufgereinigtes DIP von Stephan Hirschmann (Universität Stuttgart) bezogen.

### Akzeptor: Buckminsterfulleren $\text{C}_{60}$

Als Akzeptormaterial wurde das in organischen Bilagen-Solarzellen weit verbreitete Buckminsterfulleren  $\text{C}_{60}$  verwendet, das sich aufgrund der Lage seiner elektronischen Niveaus ( $E_{HOCO} = 6,4 \text{ eV}$ ,  $E_{LUCO} = 4,1 \text{ eV}$ ,  $E_{gap} = 2,3 \text{ eV}$  [14, 94]) in Kombination mit DIP hervorragend zur Trennung von Exzitonen in beiden Materialien eignet. Mit seiner optischen Bandlücke von  $E_{opt} = 1,6 \text{ eV}$  absorbiert es wie DIP im sichtbaren Bereich und trägt so zur Exzitonengeneration bzw. zum Photostrom bei. Außerdem besitzt  $\text{C}_{60}$  gute Transporteigenschaften, die durch eine Exzitonendiffusionslänge von  $L_D = 40 \text{ nm}$  und eine sehr hohe Elektronenbeweglichkeit von  $\mu_e = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gekennzeichnet sind [44, 58]. Die Struktur des  $\text{C}_{60}$  ist in Abb. 3.2 a) dargestellt. Das in dieser Arbeit verwendete  $\text{C}_{60}$  wurde von der CreaPhys GmbH gekauft und wie das DIP von Stephan Hirschmann (Universität Stuttgart) zweifach mit Hilfe der Gradientensublimation aufgereinigt.

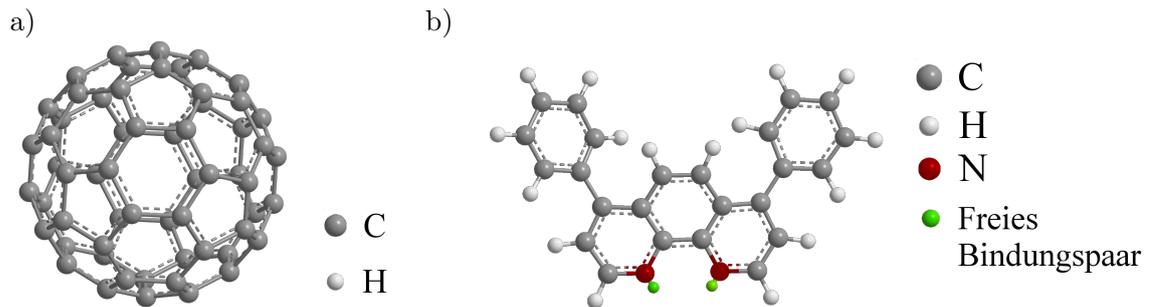


Abbildung 3.2: Darstellung der Struktur a) des Akzeptormaterials  $C_{60}$  und b) des Exzitonblockers BPhen.

### Exzitonen blockierende Schicht: Bathophenanthrolin (BPhen)

Zwischen Akzeptor und Kathode wurde eine Zwischenschicht aus Bathophenanthrolin ( $C_{24}H_{16}N_2$ , BPhen) eingesetzt, das in Abb. 3.2 b) dargestellt ist. Wegen dessen großer Bandlücke von  $E_{gap} = 3,5$  eV sowie der Position der Energielevel ( $E_{HOCO} = 6,4$  eV,  $E_{LUCO} = 2,9$  eV) ist ein Übergang der  $C_{60}$ -Exzitonen auf BPhen energetisch ungünstig, weshalb deren Transport an der  $C_{60}$ /BPhen-Grenzfläche effektiv blockiert wird [95]. Ein Exzitonen-Quenching an der Metallkathode kann somit unterbunden werden. Die energetischen Bedingungen sind mit dem ebenfalls häufig verwendeten Exzitonblocker Bathocuproine (BCP) vergleichbar. Photovoltaische Zellen mit BPhen zeichneten sich im direkten Vergleich durch eine erhöhte Lebensdauer sowie eine gute Leistungsfähigkeit in Kombination mit Silber als Kathode aus [96,97]. Das verwendete BPhen wurde von Sigma-Aldrich bezogen.

## 3.1.2 Elektrodenmaterialien

### Indiumzinnoxid (ITO)

Als transparente Elektrode der photovoltaischen Zellen wurde das bei organischen, optoelektronischen Dünnschichtbauteilen weit verbreitete Metalloxid Indiumzinnoxid (ITO) verwendet. Eine Metallgitterstruktur zur Lichteinkopplung, wie sie bei Siliziumsolarzellen verwendet wird, ist wegen der wesentlich schlechteren Querleitfähigkeit der organischen Halbleiter nur schwer zu realisieren. ITO besitzt aufgrund der großen Bandlücke von 3,9 - 4,2 eV [98,99] für die verwendeten Schichtdicken von etwa 100 nm auf Glas eine Transmission von über 90 % im sichtbaren Bereich, bei gleichzeitig guter elektrischer Leitfähigkeit. Die Austrittsarbeit wurde in der Literatur zu  $\phi_{ITO} = 4,7$  eV bestimmt, kann aber aufgrund von stöchiometrischen Varianzen variieren [100]. Die verwendeten Substrate weisen einen geringen Flächenwiderstand von 14,2  $\Omega/\square$  auf, der mit Hilfe der Van-der-Pauw-Methode bestimmt wurde [101]. Sie wurden im Zuge einer Kooperation von Dipl.-Ing. Stefan Höhla am Institut für Bildschirmtechnik der Universität Stuttgart hergestellt.

## PEDOT:PSS

Das Polymergemisch PEDOT:PSS (Poly(3,4-Ethylenedioxythiophen):Poly-Styrenesulfonat) wird als zusätzliche lochleitende Schicht auf ITO verwendet. Es ist ebenfalls im sichtbaren Bereich transparent und verhindert durch seine selektive Leitfähigkeit einen unerwünschten Ladungstransport von Elektronen zur Anode. Zusätzlich wurde eine Verminderung von Grenzflächendipolen zwischen ITO und Organik beobachtet, wodurch eine verbesserte Löcherinjektion ermöglicht wird [102]. Im Vergleich zum ITO besitzt es eine deutlich definierte Austrittsarbeit von  $\phi_{PEDOT} \approx 5,2$  eV, wodurch die Vergleichbarkeit der Proben erhöht wird [103]. Um für eine zukünftige kommerzielle Nutzung das kostenintensive ITO zu ersetzen, sind modifizierte hochleitfähige PEDOT:PSS Schichten, die den optischen und elektrischen Eigenschaften von ITO nahekommen, Gegenstand der aktuellen Forschung [104, 105]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde PEDOT:PSS der Marke CLEVIOS P VP AI 4083 von Heraeus mit spezifischen Widerständen zwischen 5 und 50  $\Omega\text{m}$  verwendet, welches aus der flüssigen Phase auf strukturierten ITO-Substraten aufgebracht wurde [103].

## Silber (Ag)

Als Kathodenmaterial der Rückelektrode wurde Silber verwendet. Bei den aufgedampften Schichtdicken zwischen 60 und 70 nm ist es opak und reflektiert das einfallende Licht zurück in die photoaktiven Schichten, sodass die Absorption der Solarzelle erhöht wird. Silber zeichnet sich zudem durch seine hohe Leitfähigkeit von  $\sigma_{Ag} = 6,1 \cdot 10^5$  S/cm aus [106]. Die Austrittsarbeit ist von der Oberflächenmorphologie abhängig und beträgt je nach Kristallorientierung zwischen  $\phi_{Ag(110)} = 4,14$  und  $\phi_{Ag(111)} = 4,46$  eV, wobei auf den organischen Schichten ein polykristallines Wachstum vorliegt [107].  $\phi_{Ag}$  befindet sich damit in der Nähe des LUCOs des  $C_{60}$ .

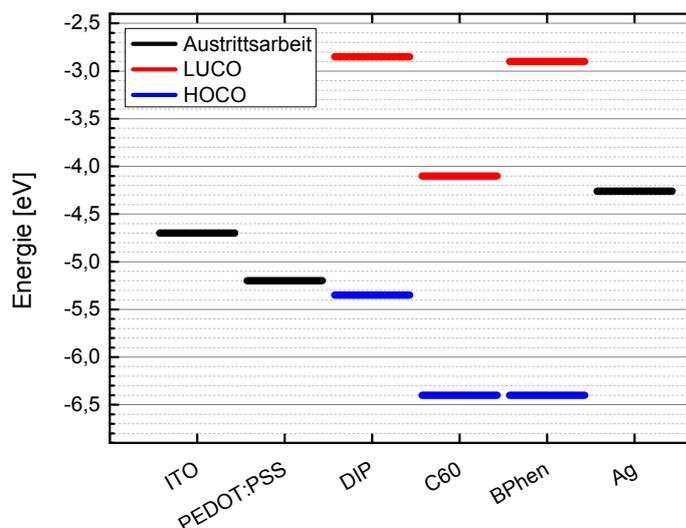


Abbildung 3.3: Energieniveaus der verwendeten Materialien [14, 57, 94, 95, 100, 103, 107].

## 3.2 Vakuumkammersystem

Für die Herstellung und elektrische *in-situ* Charakterisierung der photovoltaischen Zellen wurde im Zuge dieser Arbeit ein Ultrahochvakuumsystem mit vier Kammern aufgebaut, welches in Abb. 3.4 schematisch dargestellt ist. Jede der Kammern verfügt über ein eigenes Pumpensystem aus Turbomolekularpumpe und ölfreier Membranpumpe, sodass Basisdrücke von unter  $10^{-9}$  mbar erreicht werden können. Aufgrund von Aufdampfvorgängen und Probenschleusungen liegt im Betrieb ein für die Herstellung und Charakterisierung ausreichender Druck zwischen  $10^{-7}$  und  $10^{-8}$  mbar vor.

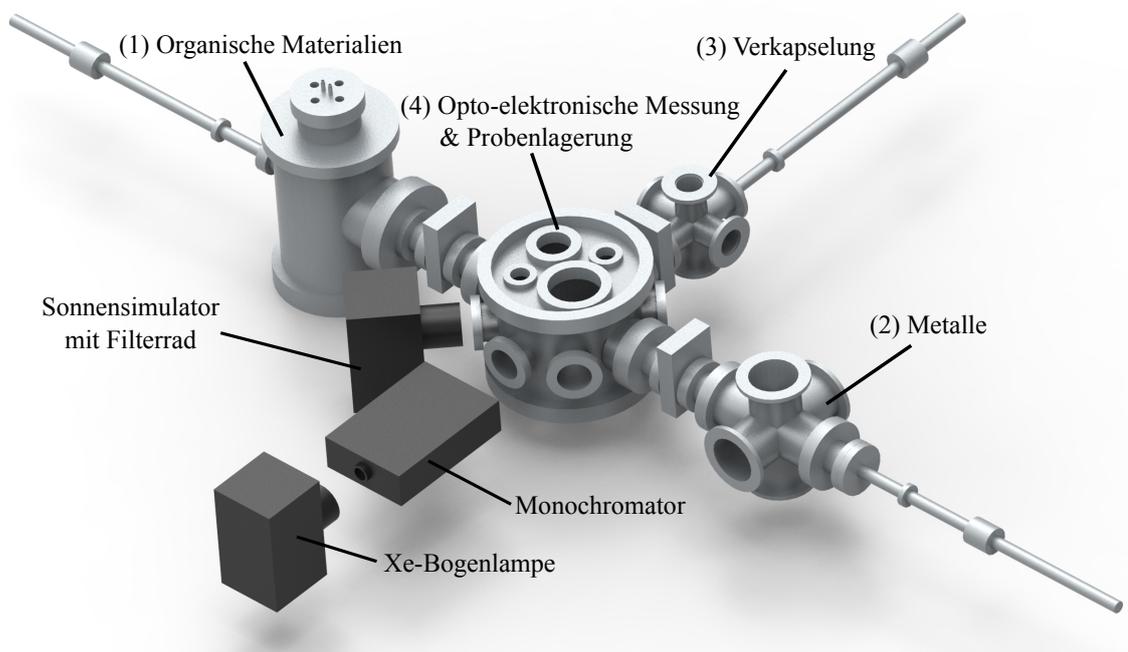


Abbildung 3.4: Darstellung des UHV-Kammersystems zur Herstellung und *in-situ* Charakterisierung der organischen photovoltaischen Zellen.

Die drei äußeren Kammern in Abb. 3.4 dienen der thermischen Sublimation der aktiven organischen Materialien (1), der Metalle (2) und von Verkapselungsmaterialien (3). An ihnen sind drei Transferstangen angebracht, welche die in Kammer (2) oder (3) eingeschleusten Proben positionieren können. Die mittlere Kammer (4) ist für die Verteilung der Proben zwischen den Kammern sowie zur opto-elektronischen Charakterisierung im Vakuum, direkt nach der Herstellung, konzipiert. Sie ist dazu, neben den elektrischen UHV-Durchführungen, mit einem drehbaren Probenhalter mit UHV-tauglichem D-Sub-Stecker für insgesamt drei Proben ausgerüstet, um die gleichzeitige elektrische Kontaktierung der bis zu 14 Solarzellen eines Substrats zu ermöglichen. Zur Abscheidung der aktiven organischen Materialien wird das Substrat in eine Probenstange in Kammer (1) transferiert, in der die Substrattemperatur zwischen 80 und 450 K variiert werden kann. Drei Drehshutter erlauben das stufenweise Aufdampfen mehrerer Schichtdicken auf einem Substrat sowie die kontrollierte Koverdampfung von Donator- und Akzeptormaterialien. In der

Metallverdampferkammer (2) und der Verkapselungskammer (3) sind Linearshutter verbaut, wodurch die Beschichtung einer Hälfte oder der gesamten Probe für vergleichende Messungen möglich ist. Die Schichtdicken werden in jeder der drei Kammern von simultan mit der Probe bedampften Schwingquarzen überwacht, die zuvor mittels Röntgenreflektometrie (XRR) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) an Referenzschichten geeicht wurden. Zur Sublimation der Organiken sowie von MoO<sub>3</sub> wurden mit Temperatursensoren versehene Knudsenzellen aus Bornitrid-Tiegeln hergestellt und für das Verdampfen von Silber Wolframschiffchen gefertigt.

### 3.3 Probenherstellung

Für die Probenherstellung wurden Glassubstrate von Dipl.-Ing. Stefan Höhla am Institut für Bildschirmtechnik der Universität Stuttgart mit 100 nm ITO besputtert, getempert und im Anschluss lithographisch strukturiert. Dadurch entstand in der Mitte der 32x24 mm<sup>2</sup> großen Substrate ein 32x14 mm<sup>2</sup> großer ITO-Streifen. Nach einer je 10-minütigen Reinigung mit Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad wurde durch ein Spin-Coating-Verfahren bei 3000 rpm ein ca. 50 nm dicker PEDOT:PSS Film aufgebracht. Vor dem Einbau in den Probenhalter wurde das Substrat für 30 Minuten bei 130 °C ausgeheizt, um das restliche Wasser aus der PEDOT:PSS Schicht zu entfernen.

Um die Proben *in-situ* vermessen zu können, war die Konstruktion eines speziellen Probenhalters nötig, der in Abb. 3.5 zusammen mit einem eingebauten Substrat, auf dem sich 14 einzelne DIP/C<sub>60</sub>-Solarzellen befinden, zu sehen ist. Von einem D-Sub-Stecker, zur Kontaktierung in der Messkammer, führen kaptonisolierte Kupferdrähte auf das Glassubstrat. Zwei der Drähte werden mit Silberleitlack direkt mit dem ITO-Streifen elektrisch verbunden, während die anderen 14 Drähte auf dem Glas neben den Zellpositionen fixiert werden. Die organischen Materialien werden durch eine rechteckige Edelstahlmaske so auf das Substrat gedampft, dass sie den ITO-Streifen am Rand überdecken, um bei der späteren Kontaktierung Kurzschlüsse zu vermeiden. Anschließend wird in der Vakuumkammer, zum Aufbringen der Silberkontakte, eine zweite Maske über das Substrat geschoben, welche, durch den Überlapp mit der ITO-Elektrode, die aktive Fläche der Solarzellen definiert. Bei der Deposition der Silberelektroden wird gleichzeitig ein 200 µm breiter Kanal zu den Kupferdrähten auf der freien Glasfläche aufgedampft, wodurch die Kontaktierung der Solarzellen abgeschlossen ist.

### 3.4 Opto-elektronische *in-situ* Charakterisierung

Direkt im Anschluss an die Kontaktierung werden opto-elektronische Messungen *in-situ* bei 10<sup>-8</sup> mbar in der Messkammer mit Hilfe eines Keithley 230 Elektrometers für die Spannungsversorgung und eines Keithley 6517A Elektrometers zur Strommessung durchgeführt. Ein zwischengeschalteter, batteriebetriebener Multiplexer ermöglicht das automatische Durchschalten aller 14 Solarzellen bei gleichzeitig geringer Störung von unter 0,1 nA, wodurch Strommessungen der

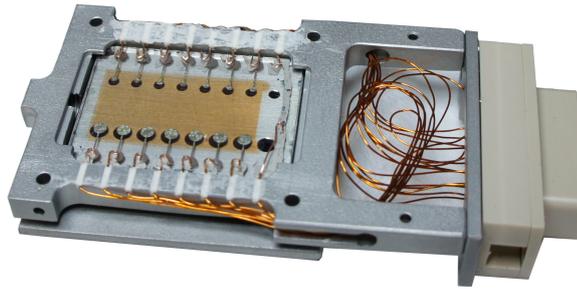


Abbildung 3.5: Bild eines Solarzellensubstrates mit 14 einzelnen Zellen im Probenhalter, der für die Herstellung und elektrische *in-situ*-Charakterisierung verwendet wird.

OPVCs bei sehr geringen Beleuchtungsstärken möglich sind. Die Steuerung der Geräte sowie die Datenerfassung erfolgt am PC durch ein LabView-Programm.

Zur elektrischen Charakterisierung der Solarzellen wurde in der UHV-Anlage ein Messaufbau zur Bestimmung der externen Quantenausbeute ( $EQE$ ) integriert. Diese beschreibt das Verhältnis zwischen Ladungsträgern, die in den äußeren Stromkreis extrahiert werden, und eingestrahlenen Photonen unter Kurzschlussbedingungen:

$$EQE(\lambda) = \frac{j_{ph}(\lambda)/q}{P_{Licht}(\lambda)/h \cdot \nu} \quad (3.1)$$

Hierbei sind  $j_{ph}$  die spektral aufgelöste Photostromdichte,  $P_{Licht}$  die spektrale Lichtleistungsdichte und  $\nu$  die Frequenz der eingestrahlenen Photonen. Als Quelle für die monochromatische Beleuchtung wird eine 150 W Xenon-Bogenlampe in Kombination mit einem Gittermonochromator (Oriel Instruments 74100) verwendet, wie in Abb. 3.4 skizziert. Durch Integration der  $EQE$  über den gemessenen Wellenlängenbereich lässt sich die integrierte spektrale Photostromdichte

$$j_{spectral} = \int \frac{EQE(\lambda) \cdot P_{AM1.5G}(\lambda) \cdot q \cdot \lambda}{h \cdot c} d\lambda \quad (3.2)$$

berechnen, wobei  $P_{AM1.5G}$  das Sonnenspektrum in unseren Breiten darstellt, auf das auch der für die Kennlinien verwendete Sonnensimulator geeicht ist. Während  $j_{sc}$  in  $j(U)$ -Kennlinien mit einer einzigen Messung bei 100 mW/cm<sup>2</sup> Beleuchtungsstärke aufgenommen wird, setzt sich  $j_{spectral}$  aus mehreren hundert Einzelmessungen bei verschiedenen Wellenlängen mit jeweils sehr geringen Lichtintensitäten von etwa 10<sup>-2</sup> mW/cm<sup>2</sup> zusammen. Letztere werden zusammengenommen auf die theoretische Gesamtstromdichte bei einer Sonne (AM1.5G) skaliert. Im Vergleich zu  $j_{sc}$  wird  $j_{spectral}$  in der Regel nicht durch auftretende Raumladungszonen beeinflusst, wohingegen eine besondere Sensitivität gegenüber Fallenzuständen besteht.

Für die Messung der  $j(U)$ -Kennlinien unter Beleuchtung wird ein 300 W Sonnensimulator LS0306 von LOT mit eingebautem AM1.5G Filter verwendet. Ein zusätzlich angebrachtes Filterradd ermöglicht intensitätsabhängige Messungen. Bei der Einstellung der Intensität des

Simulators wurde der *Mismatch*-Faktor  $M$  berücksichtigt, der die spektrale Diskrepanz zwischen der Strahlungsleistung des Sonnensimulators  $E_{Sim}(\lambda)$  und dem AM1.5G Sonnenspektrum  $E_{Sun}(\lambda)$  in Abhängigkeit der spektralen Antwort von organischer Solarzelle  $EQE^{Org}(\lambda)$  und einer Siliziumreferenzzelle  $EQE^{Ref}(\lambda)$  beschreibt [108]:

$$M = \frac{\int E_{Sun}(\lambda)EQE^{Ref}(\lambda)d\lambda \int E_{Sim}(\lambda)EQE^{Org}(\lambda)d\lambda}{\int E_{Sun}(\lambda)EQE^{Org}(\lambda)d\lambda \int E_{Sim}(\lambda)EQE^{Ref}(\lambda)d\lambda}. \quad (3.3)$$

Da sowohl die EQEs als auch die spektralen Strahlungsleistungen jeweils in Zähler und Nenner vorkommen, sind lediglich relative und keine Absolutwerte der Messgrößen erforderlich. Die Kurzschlussströme der organischen Zelle  $j_{sc}^{Org}$  bzw. Referenzzelle  $j_{sc}^{Ref}$  bei einer Sonne ( $j_{sc,Sun}$ ) und bei Beleuchtung durch den Sonnensimulator ( $j_{sc,Sim}$ ) stehen in folgendem Zusammenhang [108]:

$$j_{sc,Sim}^{Ref} = \frac{j_{sc,Sun}^{Ref} j_{sc,Sim}^{Org}}{M j_{sc,Sun}^{Org}}. \quad (3.4)$$

Bei der Kalibrierung wird für den gewünschten Fall  $j_{sc,Sim}^{Org} = j_{sc,Sun}^{Org}$  der Sonnensimulator so eingestellt, dass bei bekanntem  $j_{sc,Sun}^{Ref}$  und  $M$  der Kurzschlussstrom  $j_{sc,Sim}^{Ref}$  nach Gl. 3.4 durch die Referenzzelle geliefert wird.

## 3.5 Strukturelle Messmethoden

### Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy, AFM*)

Zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit dünner Schichten wurde ein Rasterkraftmikroskop des Typs Dimension Icon der Firma Veeco verwendet. Die Messungen wurden im *tapping-mode* durchgeführt. In diesem Arbeitsmodus nähert sich der schwingende Cantilever der Probe an ohne sie zu berühren, wodurch eine irreversible Beeinflussung der Oberfläche, z. B. durch Verschieben der molekularen Konstituenten, während der Messung verhindert wird.

### Röntgendiffraktometrie (*x-ray diffractometry, XRD*)

Die morphologische Charakterisierung der Solarzellen wurde mit einem Röntgendiffraktometer des Typs XRD 3003 TT von GE Sensing & Inspection Technologies in der Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Durch Reflektion an den Gitterebenen ergibt sich nach der Bragg-Bedingung aus den reflektierten Teilstrahlen bei konstruktiver Interferenz unter dem Winkel  $\theta$  zwischen Substratoberfläche und Detektor bzw. Röntgenquelle [29]:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda. \quad (3.5)$$

Dabei sind  $d$  der Gitterebenenabstand,  $\lambda$  die eingestrahlte Röntgenwellenlänge und  $n$  die Interferenzordnung. Für eine bessere Vergleichbarkeit werden röntgendiffraktometrische Messungen üblicherweise gegen den Wellenvektor  $q_z$  und damit unabhängig von der verwendeten Wellenlänge der Röntgenapparatur aufgetragen:

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta). \quad (3.6)$$

Die mittlere Kristallitgröße  $h$  kann in Richtung der Oberflächennormalen aus der Halbwertsbreite der Bragg-Reflexe anhand der modifizierten Scherrer-Formel [29]

$$h = 2\sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{\cos(\frac{2\theta}{2}) \cdot \sqrt{(\Delta\theta)^2 - b^2}} \quad (3.7)$$

bestimmt werden. Dabei sind  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  die verwendete Röntgenwellenlänge der Cu-K $_{\alpha 1}$ -Linie,  $\Delta\theta$  die Halbwertsbreite des Bragg-Peaks und  $b$  die instrumentelle Verbreiterung des Röntgendiffraktometers, in diesem Fall  $b = 0,07^\circ$ .

## 3.6 Optische Charakterisierung

### Absorptionsmessungen

Absorptionsmessungen wurden mit Hilfe eines Jasco V-650 UV-VIS Spektrometers durchgeführt, das mit einer integrierenden Ulbrichtkugel ausgerüstet ist. Aus den aufgenommenen Transmissionspektren  $T'(\lambda)$  und Reflektionsspektren  $R'(\lambda)$  der Solarzellen wird, nach der Korrektur des Substrates, die Absorption der aktiven Schichten zu  $A(\lambda) = 1 - T(\lambda) - R(\lambda)$  berechnet. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  dünner Schichten eines Materials der Dicke  $d$  lässt sich unter Vernachlässigung von Interferenzen nach dem Lambert-Beer-Gesetz

$$I(d) = I_0 e^{-\alpha d} \quad (3.8)$$

bestimmen, wobei der Quotient der Intensitäten  $\frac{I(d)}{I_0} = T$  ist. Die optische Dichte einer Lösung ist durch

$$OD = -\log(T) = \alpha_L c d \quad (3.9)$$

gegeben, dabei sind  $\alpha_L$  die molare Absorptivität,  $c$  die Konzentration der Lösung und  $d$  die Länge des optischen Weges im zu messenden Medium.

#### Lumineszenzmessungen

Durch die Messung der Photolumineszenz organischer Solarzellen können die Auswirkungen morphologischer und struktureller Variationen auf die exzitonischen Prozesse untersucht und damit die Verlustmechanismen identifiziert werden. Der Messaufbau zur Erfassung der spektralen Photolumineszenz (PL) und Elektrolumineszenz (EL) der Solarzellen ist in Abb. 3.6 dargestellt. Zur Anregung der Proben wird ein 532 nm Nd:YAG Laser von GMP im cw-Betrieb bei maximal 50 mW, durch einen Notch-Filter von höheren Harmonischen bereinigt und mit Graufiltern regelbar abgeschwächt, verwendet. Mit Hilfe eines Strahlteilers und zweier Spiegel kann der Laserstrahl im Verhältnis von 50:50 aufgeteilt werden und zwei verschiedene Solarzellen simultan angeregt werden, so dass ein direkter Vergleich der PL möglich ist. Ein 92:8 Strahlteiler, der 8% der Laserintensität auf die Probe reflektiert, sorgt für eine gleichzeitig hohe Transmission der Proben-PL zum Objektiv. Über dieses wird die Lumineszenz in ein Acton 2300 Spektrometer von Princeton Instruments eingekoppelt und anschließend spektral aufgelöst mit einer Pixis 400B CCD-Kamera von Priceton Instruments detektiert. Ein 590 nm *Longpass*- sowie ein Laserlinien-Filter vor dem Objektiv dienen der Unterdrückung von Streulicht.

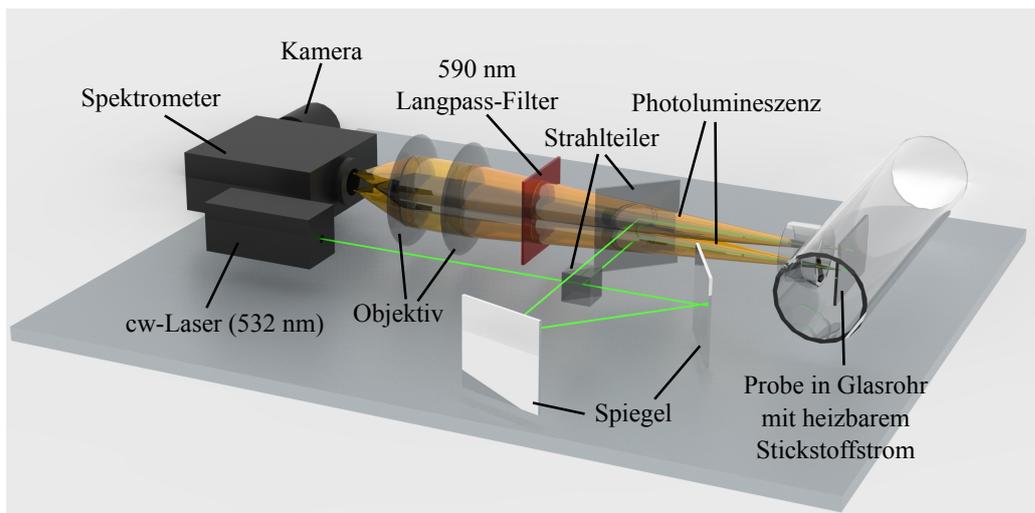


Abbildung 3.6: Messaufbau zur Aufnahme der spektralen Photolumineszenz (PL) und Elektrolumineszenz (EL) von Solarzellen und dünnen Schichten. Durch die Aufspaltung des 532 nm cw-Lasers in zwei Teilstrahlen gleicher Intensität ist die direkte Aufnahme der relativen PL zweier unterschiedlicher Probenbereiche möglich.

Während der Messungen befinden sich die Proben in einer Stickstoffatmosphäre, um eine mögliche Degradation durch Sauerstoff und Wasser zu unterbinden. Die Temperatur des Stickstoffstroms kann beim Durchfließen des heizbaren Glasrohres zwischen RT und ca. 200 °C variiert und durch ein Thermoelement an der Probe kontrolliert werden. Zusätzlich können die Solarzellen elektrisch kontaktiert werden, sodass mit Hilfe eines LabView gesteuerten 4155C Semiconductor Parameter Analyzer von Agilent Technologies die  $j(U)$ -Kennlinien gleichzeitig, während der Aufnahme von Photolumineszenz bzw. Elektrolumineszenz Spektren, aufgezeichnet werden können.

### Mikro-PL

Zur Untersuchung der orts aufgelösten Lumineszenz wurden in Kooperation mit Teresa Schmeiler (Experimentelle Physik VI, Universität Würzburg) Messungen an einem Mikro-PL-Aufbau durchgeführt, der in Abb. 3.7 skizziert ist. Dabei wird Licht eines diodengepumpten 532 nm Festkörperlasers mit einer Leistung von bis zu 50 mW über einen dichroitischen Spiegel in ein Objektiv mit großem Arbeitsabstand (18 mm) und großer numerischer Apertur (NA: 0,35) geleitet und auf die Probe fokussiert. Die von der Solarzelle aus diesem Anregungsspot emittierte Lumineszenz passiert den dichroitischen Spiegel und wird in einem Monochromator spektral zerlegt. Durch Umklappen eines Spiegels kann entweder die spektral aufgelöste Lumineszenz der beleuchteten Probenfläche mit Hilfe einer CCD-Kamera oder die integrierte Intensität mit Hilfe einer APD (*avalanche photodiode*) aufgenommen werden. Für die spektrale Auflösung stehen drei Gitter mit 300 Linien/mm, 1200 Linien/mm und 1500 Linien/mm zur Verfügung. Aufgrund der Fokussierung beträgt der Durchmesser des Laserstrahls  $1,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$ , was der Auflösung des Aufbaus entspricht. Da der Heliumkryostat, in dem sich die Probe befindet, auf einem piezobetriebenen XYZ-Tisch montiert ist, können mikrometeraufgelöste Scans der Probe in einem Bereich von  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$  durchgeführt werden. Die Solarzelle wurde wie schon bei den PL-Messungen durch die Glas/ITO-Elektrode beleuchtet und die PL ebenso detektiert. Durch die elektrische Kontaktierung der Probe im Kryostaten kann bei ausgeschaltetem Laser ebenfalls die Elektrolumineszenz gemessen werden.

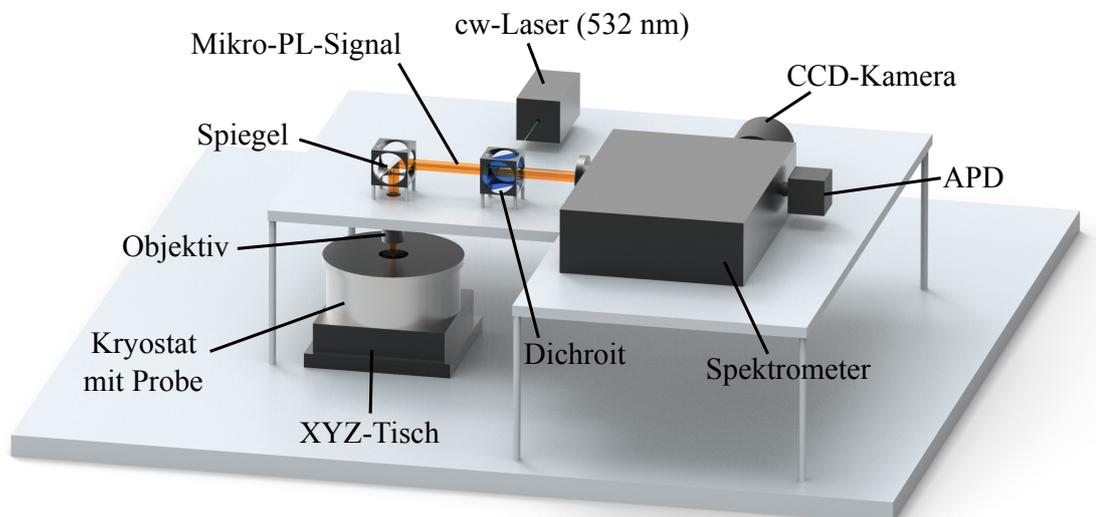


Abbildung 3.7: Mikro-PL-Aufbau zur Aufnahme und Analyse der ortsabhängigen Variationen der Lumineszenz in DIP/C<sub>60</sub>-Solarzellen.



## 4 Experimentelle Ergebnisse

### 4.1 Charakteristische Eigenschaften von DIP/C<sub>60</sub>-Bilagen-Solarzellen

Im Zuge dieser Arbeit wurden die Eigenschaften von Bilagen-Solarzellen auf der Basis von Dinindoperylen (DIP) als Donatormaterial und dem Elektronenakzeptor Fulleren C<sub>60</sub> analysiert. Dazu wurden, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, planare photovoltaische Zellen mittels Vakuumsublimation hergestellt. Da die kristallinen DIP-Schichten sehr hohe Exzitonendiffusionslängen von bis zu 100 nm ermöglichen [91], wurde die Dicke der Donatorschicht zwischen 30 nm und 150 nm variiert, um die optimale Abstimmung zwischen der Absorption und dem Exzitonenzu- bzw. Ladungstransport zu erreichen. Entsprechend der kürzeren Exzitonendiffusionslänge wurde eine Dicke der C<sub>60</sub>-Schicht von 35 nm gewählt. Um die Messergebnisse den mikroskopischen Vorgängen in den einzelnen Materialschichten besser zuordnen zu können, wurde die Anzahl der Schichten in dieser ersten Probenserie gering gehalten und somit vorerst auf eine Exzitonenzu blockierende Schicht (siehe Abschnitt 4.2) verzichtet.

#### 4.1.1 Strukturelle Untersuchungen

Zur Charakterisierung der Struktur und Morphologie der organischen Schichten wurden an den Solarzellen röntgendiffraktometrische Messungen (XRD) durchgeführt. In Abb. 4.1 a) sind die XRD-Spektren photovoltaischer Zellen der Schichtfolge:

$$\text{ITO} / \text{PEDOT:PSS} / \text{DIP (X nm)} / \text{C}_{60} (35 \text{ nm}) / \text{Ag (70 nm)},$$

mit variierender DIP-Schichtdicke von 30 nm, 50 nm und 100 nm dargestellt. Für alle drei Zellen sind bei  $q_z = 0,376 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q_z = 0,76 \text{ \AA}^{-1}$  ausgeprägte Diffraktionspeaks zu erkennen, die der (001)- bzw. (002)-Ebene der  $\sigma$ -Phase von DIP zugeordnet werden können [93]. Bei  $q_z = 1,52 \text{ \AA}^{-1}$  ist sogar eine Röntgenreflektion der vierten Ordnung auszumachen, was auf eine sehr hohe Kristallinität der DIP-Schicht schließen lässt. Auffällig ist die Asymmetrie des  $\sigma_{\text{DIP}}(002)$ -Peaks, die sich in der ausgeprägteren rechten Flanke zeigt. Es ist anzunehmen, dass diese durch den (111)-Reflex von C<sub>60</sub> hervorgerufen wird, wie es bereits in DIP/C<sub>60</sub>-Solarzellen beobachtet wurde [14]. So wurde in einer dickeren C<sub>60</sub>-Einzelschicht von 445 nm Dicke der (111)-Reflex von C<sub>60</sub> zu  $q_z = 0,772 \text{ \AA}^{-1}$  bestimmt [28]. In C<sub>60</sub>-Dünnschichten, auf PEDOT:PSS gewachsen, wurde eine sehr geringe Intensität dieses Reflexes detektiert [109], was in Übereinstimmung mit dem geringen Anteil in der Flanke des beobachteten Peaks der Solarzelle ist. Außerdem wird der Beitrag

## 4. Experimentelle Ergebnisse

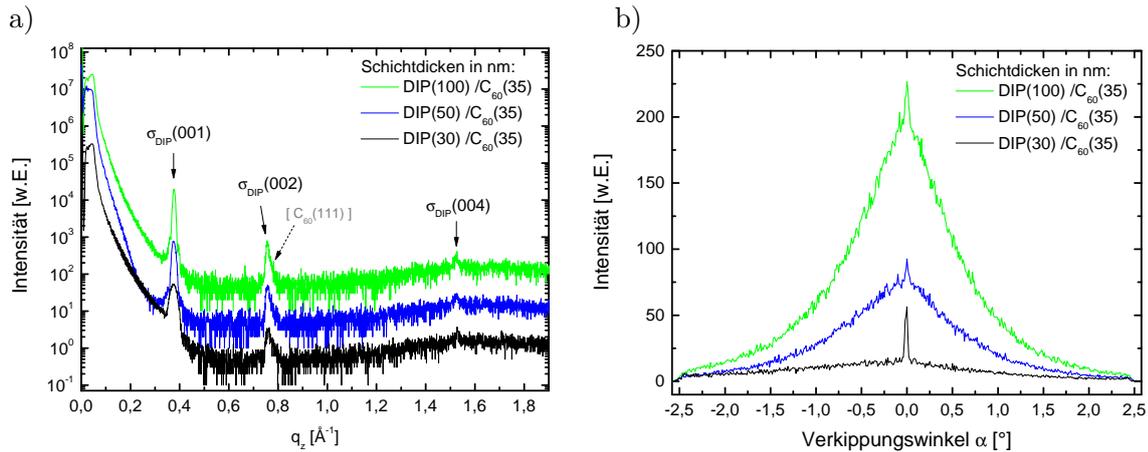


Abbildung 4.1: a) XRD-Spektren photovoltaischer Zellen der Schichtfolge ITO / PEDOT:PSS / DIP (X nm) /  $C_{60}$  (35 nm) / Ag. Zur besseren Übersicht wurden die Spektren vertikal gegeneinander verschoben. b) Rockingkurven des  $\sigma_{DIP}(001)$ -Reflexes zur Bestimmung der Mosaizität der jeweiligen DIP-Schicht.

der Flanke mit steigender DIP-Schichtdicke geringer, was diese Interpretation unterstützt. Nach Gl. 3.5 und 3.6 berechnet sich der Netzebenenabstand  $d$  aus den DIP-Bragg-Reflexen jeweils zu 1,67 nm, in guter Übereinstimmung mit veröffentlichten Werten [88] [14].

Da bei den beobachteten Bragg-Reflexen aufgrund einer zu hohen Rauheit keine Laue-Oszillationen zu erkennen sind, kann die mittlere Kristallitgröße  $h$  in Richtung der Oberflächennormalen aus der Halbwertsbreite der Reflexe anhand der modifizierten Scherrer-Formel (Gl. 3.7) bestimmt werden. Die Kristallithöhen, die aus den XRD-Spektren in Abb. 4.1 a) sowie von zwei weiteren Zellen mit 75 nm bzw. 150 nm DIP-Schichtdicke ermittelt wurden, sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Sie betragen zwischen 56 % und 70 % der jeweiligen Schichtdicke, wobei für DIP-Schichten über 50 nm ein nahezu konstantes Verhältnis von  $h/X \approx 57$  % beobachtet wird. Die Kristallithöhe im untersuchten Schichtdickenbereich steigt somit nahezu linear mit der DIP-Schichtdicke. Bei Untersuchungen des DIP-Wachstums auf Glassubstraten von A.K. Topczak wurde ebenfalls eine lineare Abhängigkeit von Kristallithöhe und Schichtdicke, bis zu DIP-Kristallithöhen von 110 nm, beobachtet, wobei die mittleren Kristallithöhen mehr als 90 % der Schichtdicken betragen [110]. Die höhere Kristallinität der DIP-Schichten beim Wachstum auf Glas im Vergleich zu PEDOT:PSS kann der geringeren Rauigkeit der Glassubstrate zugeschrieben werden.

Zusätzlich wurden an den verschiedenen photovoltaischen Zellen Rockingkurven am DIP  $\sigma(001)$ -Reflex aufgenommen, um Aufschluss über die Mosaizität, d. h. die mittlere Verkippung der Kristallite, zu erlangen (Abb. 4.1 b). Die Halbwertsbreiten der Rockingkurven (Rockingbreite) sind den Kristallithöhen in Tab 4.1 gegenübergestellt. Sie zeigen eine Verkippung von  $0,047^\circ$  bis  $1,04^\circ$  an.

DIP-Schichtdicke $X$ [nm]	Kristallithöhe $h$ [nm]	$h/X$ [%]	Rockingbreite [°]
30	$19,9 \pm 0,3$	66,3	$0,047 \pm 0,005$
50	$35,2 \pm 0,2$	70,4	$1,04 \pm 0,05$
75	$42,0 \pm 0,4$	56,0	$1,01 \pm 0,05$
100	$56,3 \pm 0,3$	56,3	$1,02 \pm 0,05$
150	$87,9 \pm 0,5$	58,6	$0,61 \pm 0,05$

Tabelle 4.1: Kristallithöhen  $h$  und Rockingbreiten der DIP-Schichten in Abhängigkeit der DIP-Schichtdicke  $X$ .

## Diskussion

Da die Ausdehnung der Längsachse  $d_z = 1,84$  nm eines DIP-Moleküls [88] den Netzebenenabstand von  $d = 1,67$  nm übertrifft, ist von einer Verkippung der DIP-Moleküle relativ zur Substratnormalen von maximal  $\phi_{max} = \arccos(\frac{1,67}{1,84}) = 25^\circ$  oder einem (zusätzlichen) Überlapp der DIP-Indenogruppen aufeinanderfolgender Lagen auszugehen. Von A. Dürr et al. wurde der Verkippungswinkel  $\phi$  in der  $\sigma$ -Phase zu  $15^\circ - 20^\circ$  abgeschätzt [111]. Die Orientierung der DIP-Moleküle ist in Abb. 3.1 skizziert. Aufgrund dieser Anordnung der Moleküle ist in der  $\sigma$ -Phase wegen des starken  $\pi$ -Orbitalüberlapps mit einem sehr guten Ladungstransport in der (ab)-Ebene zu rechnen. In der, für die photovoltaischen Zellen relevanten,  $c'$ -Richtung ist der ursprünglich weite Abstand der  $\pi$ -Orbitale wegen der leichten Verzahnung etwas verringert.

Die mittlere Kristallithöhe der DIP-Schichten in Tab. 4.1, die jeweils eine Ausdehnung von mehr als 56 % der Schichtdicke besitzt, weist auf ein hochgeordnetes Wachstum der Moleküle hin, welches den Ladungstransport begünstigt. Trotz des hohen Wertes liegt sie etwas unter publizierten DIP-Kristallithöhen, die für 40 nm Dünnschichten, welche ebenfalls auf PEDOT:PSS-Substraten sublimiert wurden, im Bereich der DIP-Schichtdicke lagen [14]. Dies könnte durch unterschiedliche Beschaffenheiten der an Luft prozessierten PEDOT:PSS-Oberfläche bedingt sein, welche die Filmmorphologie der DIP-Schicht beeinflusst. Da die mittlere DIP-Kristallithöhe der beiden dünneren Zellen in Tab. 4.1 jeweils ca. 2/3 der DIP-Gesamtschichtdicke entspricht, ist davon auszugehen, dass der Einfluss von Korngrenzen auf den Exziton- und Ladungstransport in diesen Schichten gering ist.

Während die Schichten von 50 – 100 nm Dicke nahezu identische Rockingbreiten um  $1^\circ$  aufweisen, ist für die dünnste, 30 nm dicke DIP-Schicht eine sehr kleine Verkippung von nur  $0,05^\circ$  zu beobachten. Auch wenn die Kristallithöhe gegenüber der Schichtdicke vergleichbar bleibt, kann eine solche Verkippung bereits Änderungen im Ladungstransportverhalten hervorrufen. So wurde in DIP-Feldeffekttransistoren von Münch bei einer Verkippung von  $1^\circ$  eine Reduzierung der Löcherbeweglichkeit in der (ab)-Ebene um zwei Größenordnungen detektiert [112]. Bereits eine leichte Verkippung der Kristallite gegeneinander führt demnach zu einer deutlich schlechteren Kopplung zwischen den DIP-Kristalliten, wodurch der Ladungstransport gestört wird. Im Allgemeinen sind daher für die dünnste Schicht die besten elektrischen Eigenschaften zu erwarten.

### 4.1.2 Optische Eigenschaften

Zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften der aktiven Materialien, welche ein Hauptkriterium für die Anwendung in organischen Solarzellen darstellen, wurden UV-VIS-Messungen, wie in Abschnitt 3.6 beschrieben, durchgeführt. In Abb. 4.2 a) sind die Absorptionskoeffizienten von DIP- und  $C_{60}$ -Dünnschichten auf Glassubstraten abgebildet. Bei DIP ist der Absorptionskoeffizient durch die planare Form des Moleküls im Gegensatz zu  $C_{60}$  durch eine starke Anisotropie gekennzeichnet [113]. Daher wurde zusätzlich zu der hochgeordneten Dünnschicht in Dichlorbenzol ( $C_6H_4Cl_2$ ) gelöstes und damit statistisch verteiltes DIP untersucht.

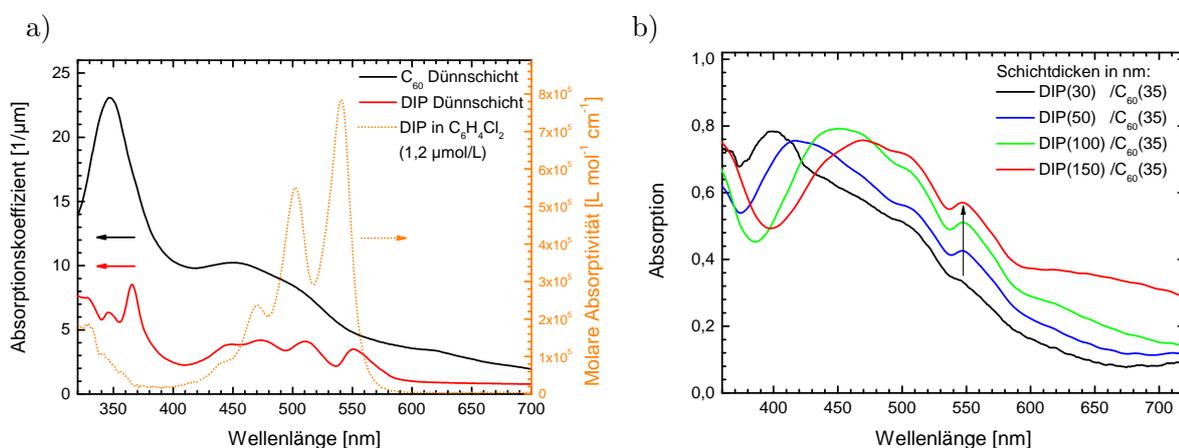


Abbildung 4.2: a) Absorptionskoeffizienten von  $C_{60}$ - und DIP-Dünnschichten und  $1,2 \mu\text{mol/L}$  DIP-Dichlorbenzol-Lösung und b) Absorption verschiedener Solarzellen auf ITO / PEDOT:PSS-Substraten mit variierender DIP-Schichtdicke. Die Absorption der Solarzellen ist aufgrund der Reflexion an der Silberelektrode durch Interferenzeffekte im gesamten Wellenlängenbereich geprägt.

In Abb. 4.2 b) ist die Absorption von Solarzellen der Schichtfolge DIP (X nm) /  $C_{60}$  (35 nm) / Ag aufgetragen. Beim Vergleich mit den Absorptionskoeffizienten der reinen Materialien wird deutlich, dass der Hauptanteil der Absorption von der  $C_{60}$ -Schicht getragen wird. Das charakteristische Feature bei 550 nm offenbart allerdings auch einen Anteil des Donormaterials, der mit steigender DIP-Schichtdicke zunimmt (Pfeil).

### Diskussion

Wie in Abb. 4.2 a) zu sehen, absorbiert DIP sichtbares Licht bei Wellenlängen unter 580 nm. Das Hauptmaximum der Absorption für das in Dichlorbenzol gelöste DIP befindet sich bei 541 nm ( $2,29 \text{ eV}$ ), gefolgt von drei vibronischen Nebenmaxima mit äquidistanten Abständen von jeweils  $(0,17 \pm 0,01) \text{ eV}$ , welche einer *Breathing Mode* des DIPs zugeordnet werden können [113,114]. Diese Maxima gehören zu dem elektronischen  $1B_{1u}(x)$ -Übergang vom Grund- in den  $S_1$ -Zustand, dessen Übergangsdipolmoment entlang der langen Achse des DIPs ausgerichtet

ist [115]. Bei einer Wellenlänge von etwa 357 nm (3,47 eV) ist die wesentlich schwächere Anregung des S<sub>2</sub>-Zustandes (2B<sub>2u</sub>(y)) mit der überlagerten vibronischen Progression zu beobachten, dessen Übergangsdipolmoment parallel zur kurzen Molekülachse ausgerichtet ist. Dies steht in guter Übereinstimmung mit theoretischen (TD)-DFT Berechnungen isolierter DIP-Moleküle, die für den 1B<sub>1u</sub>(x)-Übergang bei 2,347 eV eine Oszillatorstärke von  $f_1 = 0,764$  und für den 2B<sub>2u</sub>(y)-Übergang bei 3,711 eV eine von  $f_2 = 0,036$  vorhersagen [113]. Das Verhältnis der Oszillatorstärken von  $\frac{f_1}{f_2} = 21,2$  kommt dem experimentell bestimmten Absorptionsverhältnis der Lösung  $\frac{Abs(541nm)}{Abs(357nm)} = 13,6$  nahe. Die Abweichungen können aus den unterschiedlichen Umgebungsbedingungen des theoretisch berechneten Monomerspektrums und des Lösungsmittelspektrums resultieren. Bei letzterem wird neben der Beeinflussung der DIP-Moleküle durch das Lösungsmittel eine Dimerbildung vermutet. Diesen Effekten wird auch die beobachtete Rotverschiebung der Absorption gegenüber den theoretischen Vorhersagen von 57 meV in den S<sub>1</sub>-Zustand bzw. von 241 meV in den S<sub>2</sub>-Zustand zugeschrieben.

Bei Betrachtung der Absorption von DIP-Dünnschichten sind die genannten Übergänge, mit einer Rotverschiebung von 42 meV im Vergleich zu dem Spektrum in Lösung, ebenfalls zu sehen. Allerdings ist eine Umkehrung des Intensitätsverhältnisses von S<sub>1</sub>- und S<sub>2</sub>-Übergang  $\frac{Abs(S_1)}{Abs(S_2)} = 0,41$  zu beobachten. Dies liegt an der in Abschnitt 4.1.1 diskutierten Orientierung der DIP-Moleküle nahezu parallel zur Oberflächennormalen der Dünnschicht. Bei senkrecht zur Substratoberfläche einfallendem Licht ist dessen elektrischer Feldvektor beinahe senkrecht zum Dipolmoment des 1B<sub>1u</sub>(x)-Überganges, der die größte Oszillatorstärke besitzt, orientiert. Dagegen ergibt sich durch die parallele Ausrichtung des oszillatorisch schwächeren 2B<sub>2u</sub>(y)-Überganges eine gute Ankopplung an den elektrischen Feldvektor des Lichtes. Aus diesen Überlegungen wäre die  $\lambda$ -Phase, bei der sich die DIP-Moleküle liegend auf dem Substrat anordnen, hinsichtlich der Absorption für eine photovoltaische Anwendung vorzuziehen. Auch konnte bereits eine Erhöhung der Absorption in amorphen DIP-Schichten erreicht werden. Eine Steigerung des Wirkungsgrades der entsprechenden Solarzellen wurde allerdings aufgrund des deutlich limitierten Exzitonentransports (siehe Abschnitt 4.4.4) sowie durch die vermehrte Bildung von Shunts nicht beobachtet.

Aufgrund der sphärischen Geometrie des C<sub>60</sub>-Moleküls besitzt es einen räumlich isotropen Absorptionskoeffizienten, welcher für Dünnschichten in Abb. 4.2 a) dargestellt ist. Der Hauptanteil der Absorption befindet sich im sichtbaren Bereich bei Wellenlängen kleiner als 700 nm mit einem Maximum bei 346 nm (3,58 eV), wobei der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient stets den der DIP-Dünnschicht deutlich übertrifft.

Wie bereits erwähnt, ist die Absorption der Solarzellen in Abb. 4.2 b) durch die unvorteilhafte Orientierung der DIP-Moleküle zum eingestrahlt Licht, analog zu den Einzelschichten auf Glassubstraten, hauptsächlich durch die Absorption der C<sub>60</sub>-Schicht gegeben. Aufgrund der Silberschicht bilden sich in der Solarzelle stehende Lichtwellen, weshalb das Absorptionsprofil durch Interferenzeffekte geprägt ist. Daher ist eine direkte Überlagerung der Dünnschichtabsorptionsprofile zur Beschreibung der Solarzellenabsorption nicht möglich. Bei den Einzelschichten wurde, wegen der geringen Reflektion an der Rückseite der Probe, für die Berechnung eine Absorption nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gl. 3.8) angenommen. Durch die Erhöhung der

DIP-Schichtdicke ist in der Absorption der Solarzellen ein stärkerer Beitrag des Donators festzustellen, wie der Anstieg des charakteristischen Peaks bei 550 nm in Abb. 4.2 b) anzeigt. Die Auswirkungen auf das elektrische Verhalten der Solarzellen bezüglich einer solchen Erhöhung der Donatorschichtdicke werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

### 4.1.3 Elektrische Charakterisierung

Die elektrische Charakterisierung der photovoltaischen Zellen wurde *in-situ*, jeweils direkt im Anschluss an die Herstellung, durchgeführt. Die aufgenommenen  $j(U)$ -Kennlinien sowie die EQE-Kurven, der in den vorherigen Abschnitten beschriebenen photovoltaischen Zellen mit variierender DIP-Schichtdicke, sind in Abb. 4.3 dargestellt.

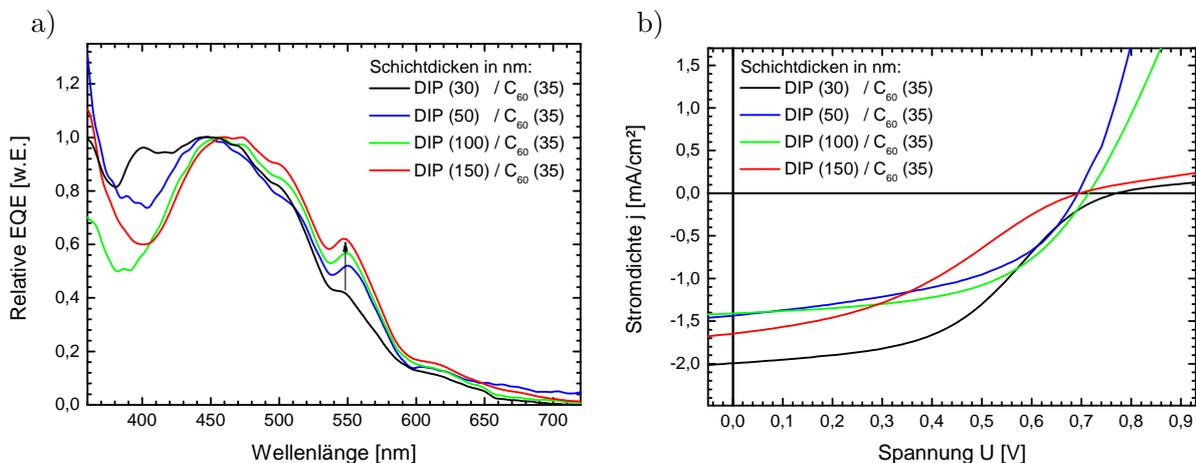


Abbildung 4.3: a) Aus der relativen EQE der Solarzellen kann ein höherer Stromanteil von DIP mit steigender Schichtdicke anhand des charakteristischen Peaks bei 550 nm festgestellt werden. b)  $j(U)$ -Kennlinien der DIP/ $C_{60}$ -Zellen weisen die höchste Stromdichte für 30 nm dicke DIP-Schichten auf. Das substratabhängige Auftreten der *S-shape* erweist sich als schichtdickenunabhängig.

Die relative EQE in Abb. 4.3 a) wurde auf den maximalen Strom im Bereich des  $C_{60}$ -Absorptionsmaximums bei 450 nm normiert, um die Änderung der EQE, verursacht durch die DIP-Schichtdickenvariation, hervorzuheben. Es ist bei Erhöhung der DIP-Dicke eine Steigerung der relativen EQE bei 550 nm, dem Bereich der  $S_0 \rightarrow S_1$  DIP-Absorption, von 41 % auf 62 % ersichtlich. Im Vergleich mit den Absorptionsspektren aus Abb. 4.2 b) sind starke Ähnlichkeiten des Kurvenverlaufs zu erkennen, die EQE folgt bei Wellenlängen kleiner als 600 nm im Allgemeinen direkt der Absorption. Bei größeren Wellenlängen bleibt eine Zunahme des Stroms der Zellen mit steigender DIP-Schichtdicke trotz der erhöhten Absorption aus.

Bei Betrachtung der Kurzschlussstromdichten in den  $j(U)$ -Kennlinien der Abb. 4.3 b) ist auffällig, dass eine Erhöhung der Donatorschichtdicke und damit der Absorption keine Verbesserung der Stromdichten mit sich bringt. Stattdessen wird der eindeutig höchste Wert von  $j_{sc} =$

DIP Schichtdicke [nm]	$j_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$U_{oc}$ [V]	$FF$ [%]	$\eta$ [%]
30	-1,99	0,77	44	0,68
50	-1,44	0,69	48	0,48
75	-1,51	0,66	46	0,46
100	-1,41	0,71	54	0,54
150	-1,65	0,70	35	0,41

Tabelle 4.2: Charakteristische Kenndaten von ITO / PEDOT:PSS / DIP(X) / C<sub>60</sub>(35 nm) / Ag-Solarzellen.

2,0 mA/cm<sup>2</sup> für eine dünne DIP-Schicht von 30 nm erreicht, während für DIP-Schichtdicken von 50 nm und mehr eine Gruppierung des Kurzschlussstroms zwischen  $j_{sc} = 1,4$  mA/cm<sup>2</sup> und 1,7 mA/cm<sup>2</sup> auffällig ist. Dies war nicht zu erwarten, da in DIP-Dünnschichten sehr große Exzitonendiffusionslängen bis 100 nm ermittelt wurden [91]. Die Ursache dafür ist in den geringeren Domänengrößen der hergestellten DIP-Schichten zu finden, welche die effektive Exzitonendiffusionslänge limitieren. Analog zu den Stromdichten bleibt die Variation der offenen Klemmspannung  $U_{oc}$  für die dickeren Zellen der Serie gering, indes die photovoltaische Zelle mit 30 nm DIP mit  $U_{oc} = 0,77$  V den höchsten Wert erzielt. Bei den Füllfaktoren sind große Unterschiede zu erkennen, die sich bei einigen Kurven als starke Verminderung der Ströme um  $U_{oc}$ , sogenannte *S-shapes*, zeigen. Dies spiegelt sich insbesondere im, nach Gl. 2.25 berechneten, Wirkungsgrad  $\eta$  wider, der zusammen mit den erwähnten charakteristischen Kenndaten der verschiedenen Zellen in Tab. 4.2 zusammengefasst ist.

## Diskussion

Vergleicht man die Schichtdickenabhängigkeit der Stromdichten der photovoltaischen Zellen mit den gemessenen Absorptionsdaten, so ist auffällig, dass sich die mit der Schichtdicke erhöhte integrierte Absorption nicht unmittelbar in  $j_{sc}$  widerspiegelt. Insbesondere die Erhöhung der Absorption für Wellenlängen größer als 600 nm, bei welchen die Absorption der aktiven organischen Schichten gering ist, bleibt in der EQE aus. Dies kann durch eine Erhöhung der DIP-Absorption in grenzflächenfernen Bereichen bei Vergrößerung der DIP-Schichtdicke durch Interferenzeffekte erklärt werden.

Im Gegensatz dazu ist die ermittelte Zunahme der DIP-Absorption unterhalb von 600 nm in der EQE als eine relative Zunahme des DIP-Beitrags zum Kurzschlussstrom zu beobachten. Da gleichzeitig  $j_{sc}$  abnimmt, ist eine Erhöhung der Verluste für die dickeren DIP-Schichten anzunehmen. Demnach würde durch eine erhöhte Absorption in der DIP-Schicht die effektive Exzitonengenerationsrate der C<sub>60</sub>-Schicht, wegen der reduzierten Photonendichte, vermindert werden. Bei einem schlechten Exzitonentransport in dicken DIP-Schichten rekombinieren die grenzflächenfernen Exzitonen, bevor sie an der Donator/Akzeptor-Grenzfläche dissoziieren und zur Generation freier Ladungsträger und damit zum Stromfluss beitragen können. Die beobachtete relative Steigerung des DIP-Anteils bei gleichzeitiger Verringerung der Gesamtstromdichte wäre die Folge. Den gleichen Effekt hätte ein verminderter Lochtransport in der DIP-Schicht,

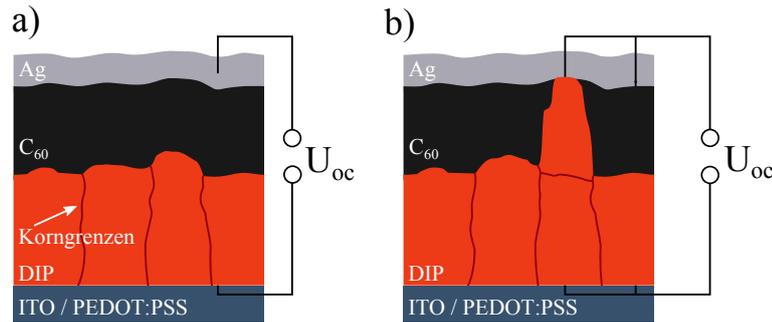


Abbildung 4.4: a) Schematische Darstellung der Schichten einer DIP/C<sub>60</sub>-Solarzelle. b) Für sehr raue DIP-Schichten können Kurzschlüsse zwischen DIP-Kristalliten und der Kathode entstehen, welche als parallel geschaltete Spannungsquellen die offene Klemmspannung verringern.

welcher die generierten freien Ladungsträger betreffen würde. Beide Überlegungen sind in Übereinstimmung mit der strukturellen Charakterisierung der Solarzellen, die eine Erhöhung der Mosaizität und, relativ zur Schichtdicke, kleinere Kristallite mit zunehmender DIP-Dicke ergab (siehe Tab. 4.1).

Zusätzlich ist eine starke Aufrauung der DIP-Schicht mit steigender Schichtdicke zu erwarten. Die Entwicklung der Rauheit  $\sigma$  mit steigender Schichtdicke  $d$  ist über den Wachstumsexponenten  $\beta$  definiert:  $\sigma \propto d^\beta$ . Für DIP-Schichten, die auf SiO<sub>2</sub> aufgewachsen wurden und ebenfalls in der  $\sigma$ -Hochtemperaturphase vorlagen, wurde mit  $\beta = 0,748 \pm 0,05$  eine deutlich erhöhte Aufrauung im Vergleich zum statistischen Wachstum mit  $\beta = 0,5$  nachgewiesen [111]. Dieses Verhalten, welches *rapid roughening* genannt wird, führt bei Solarzellen mit dicken DIP-Schichten zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit von Kurzschlüssen zwischen den DIP-Kristalliten und der Kathode, wenn diese aufgrund der erhöhten Rauheit nicht komplett durch die C<sub>60</sub>-Schicht voneinander getrennt werden (siehe Abb. 4.4). Für diesen Fall sind eine Reduzierung von  $j_{sc}$  und, wie beobachtet, der offenen Klemmspannung  $U_{oc}$  die Folge. Die verringerte Spannung aufgrund der DIP/Ag-Kurzschlüsse kommt einerseits aus der reduzierten Ladungsträgerdichte an der DIP/C<sub>60</sub>-Grenzfläche zustande, wobei die Verminderung, unter Annahme eines linearen Verhältnisses zwischen den jeweils gemessenen Stromdichten und den Ladungsträgerdichten an der D/A-Grenzfläche, nach Gl. 2.33 maximal 0,02 V beträgt und daher unerheblich ist. Andererseits agieren diese Bereiche als parallel geschaltete Spannungsquelle (siehe Abb. 4.4 b)), deren Spannung sich aus den im Vergleich zur D/A-Grenzfläche geringeren Potentialdifferenzen der Metall/DIP-Schottky-Kontakte ergibt, wodurch  $U_{oc}$  ebenfalls vermindert wird. Daher zeigt diese Materialkonstellation für die Zelle mit 30 nm DIP-Schicht die beste Effizienz.

Die Unterschiede in den Füllfaktoren (FF) der Solarzellen beruhen in erster Linie auf den auftretenden *S-shapes*. Diese sind ein bekanntes Phänomen in der organischen Photovoltaik, auf dessen vielfältige Ursachen im nächsten Abschnitt 4.1.4 näher eingegangen wird. Zu erwähnen ist, dass die Solarzellen mit 50 nm und 100 nm DIP-Schichtdicke, die keine *S-shape* aufweisen, auf demselben Substrat hergestellt wurden, während Solarzellen mit 150 nm und 75 nm DIP (nicht gezeigt), die sich ebenfalls auf einem gemeinsamen Substrat befinden, stark von die-

sem Effekt betroffen sind. Ein ähnliches, substratabhängiges Verhalten wurde auch für Zellen bei der Dickenvariation der Exzitonen blockierenden Schichten beobachtet, weshalb die *S-shape* bedingte Verringerung des FF nicht ausschließlich auf die DIP-Schichtdickenvariation zurückgeführt werden kann. Es ist jedoch davon auszugehen, dass  $j_{sc}$  nicht maßgeblich von der *S-shape* beeinträchtigt wird, sodass die Kurzschlussströme der Zellen ohne weitere Normierung direkt miteinander verglichen werden können.

#### 4.1.4 S-shapes

Das Auftreten eines *S-shape*-artigen  $j(U)$ -Verlaufs ist in organischen Solarzellen, basierend sowohl auf Polymeren als auch auf kleinen Molekülen, eine bekannte Problematik, die unterschiedliche, sich teils gegenseitig beeinflussende Ursachen besitzt. Häufig wurde das Verhalten auf Energiebarrieren an den Kontakten zurückgeführt, die zu einer Ladungsträgerakkumulation an der Grenzfläche führen können [116–120]. Außerdem kann ein geringer oder stark asymmetrischer Ladungstransport von Elektronen und Löchern das S-förmige Verhalten hervorrufen [121, 122]. Beide Ursachen führen zu einer Raumladungszone in den organischen Schichten, welche mit einer Verringerung des Stromes im Bereich um  $U_{oc}$  einhergeht.

Für Solarzellen mit identischer Schichtfolge und -dicke, aber hergestellt aus zwei unterschiedlichen DIP-Chargen, wurde ein deutlich unterschiedliches Verhalten beobachtet, welches in Abb. 4.5 a) dargestellt ist. Die  $j(U)$ -Kennlinien der DIP-Charge 1 entsprechen der aus dem vorherigen Abschnitt. Im Gegensatz dazu ist die Solarzelle der Charge 2 nicht durch eine *S-shape* gekennzeichnet. Der Unterschied der beiden Zellen wird insbesondere bei Betrachtung der zugehörigen Dunkelkennlinien deutlich, die sich durch ein verbessertes Injektionsverhalten der aus Charge 2 hergestellten Probe auszeichnen. Es ist allerdings zu beachten, dass nicht alle Solarzellen der Charge 1 eine *S-shape* aufwiesen (siehe Abb. 4.3 b)). Stattdessen war eher eine unterschiedlich starke Häufung und Ausprägung abhängig von der jeweiligen Materialcharge zu beobachten.

Da in der Literatur unter anderem Grenzflächeneffekte für das beobachtete  $j(U)$ -Verhalten verantwortlich gemacht werden, wurde die Kathodenseite durch Verwendung einer Exzitonen blockierenden Schicht aus 5 nm Bathophenanthrolin (BPhen) modifiziert. Die mikroskopischen Effekte, welche durch diese Schicht auftreten, werden ausführlich in Abschnitt 4.2 diskutiert. Einige der so hergestellten Solarzellen wiesen ebenfalls eine *S-shape* auf (siehe Abb. 4.5 b)). Allerdings ist es möglich, dieses beeinträchtigende Verhalten durch nachträgliche Temperaturbehandlungen nahezu komplett zu unterdrücken, indem die Solarzelle nach der ersten  $j(U)$ -Messung einem dreistündigen Ausheizvorgang oberhalb der Sublimationstemperatur von Wasser bei 125 °C im Vakuum ausgesetzt werden.

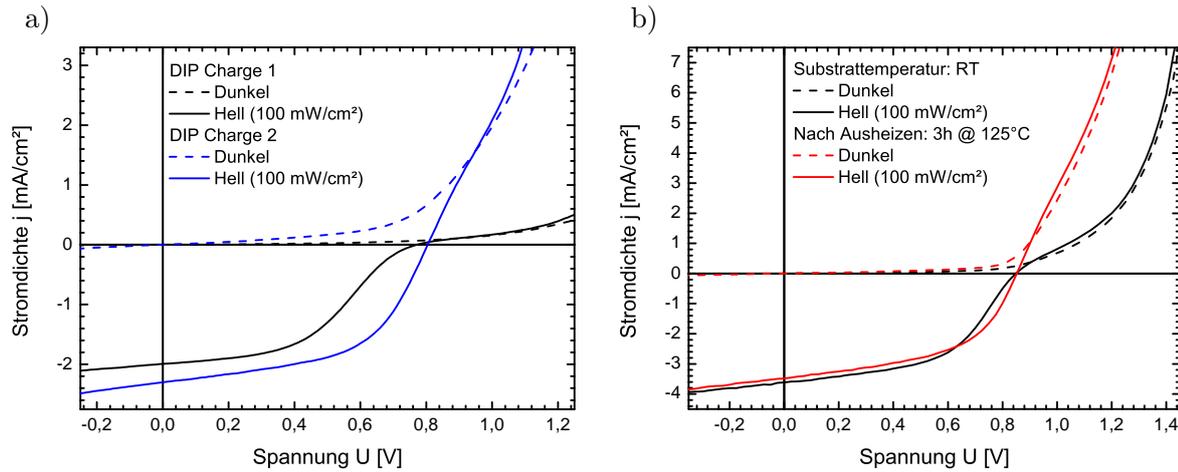


Abbildung 4.5: a)  $j(U)$  Kennlinien von ITO / PEDOT:PSS / DIP(30 nm) /  $\text{C}_{60}$ (35 nm)-Solarzellen unter Verwendung zweier verschiedener DIP-Chargen. b) Reduzierung der *S-shape* durch nachträgliches Heizen einer Zelle mit zusätzlicher Exzitonen blockierenden Schicht aus 5 nm BPhen zwischen  $\text{C}_{60}$  und der Silberkathode. Die mikroskopischen Ursachen für die Stromerhöhung durch die BPhen-Schicht werden ausführlich in Abschnitt 4.2 diskutiert.

## Diskussion

Die Unterschiede in den Hellkennlinien der beiden Proben aus verschiedenen DIP-Chargen in Abb. 4.5 a) sind nicht nur in dem ausbleibenden konkaven Verlauf des Stromes um  $U_{oc}$ , sondern auch in einer erhöhten Stromdichte im Kurzschlussfall für Charge 2 zu finden. Da der Schichtaufbau der beiden Solarzellen identisch ist, deutet dies auf geringere Verluste aufgrund besserer Transportbedingungen der Probe aus Charge 2 hin. Allerdings kann die *S-shape* nicht allein auf die unterschiedlichen Materialchargen zurückgeführt werden, da ebenfalls Solarzellen aus der Charge 1, wie in Abb. 4.3 b) zu sehen ist, ohne die Stromverminderung um  $U_{oc}$  hergestellt wurden. Es kann dennoch festgehalten werden, dass sowohl Häufigkeit des Auftretens als auch die Ausprägung der *S-shapes* von der verwendeten Charge abhängen.

Um die mikroskopischen Ursachen für das Entstehen der *S-shape* in diesen DIP/ $\text{C}_{60}$ -Bilagen-Solarzellen zu identifizieren, wurden in Kooperation mit den Universitäten bzw. Forschungseinrichtungen in Augsburg, Berlin und Chiba (Japan) komplementäre Messungen durchgeführt, die in Ref. [123] diskutiert sind. Der Einfluss von Verunreinigungen auf die Entstehung von *S-shapes* wurde durch die Herstellung von Solarzellen zweier DIP-Chargen unterschiedlicher Reinheit überprüft, die zuvor durch massenspektroskopische Messungen quantifiziert wurde. Obgleich beide Materialien aufgrund der zuvor erfolgten Reinigung mittels zweifacher Gradientensublimation eine sehr hohe Reinheit besaßen, wurde im direkten Vergleich eine doppelt so hohe Menge an Fremdmolekülen in einem der Materialien detektiert. Beide Proben zeigten bei Raumtemperatur eine *S-shape*, aber die des reineren Materials war deutlich weniger ausgeprägt und nur im ersten Quadranten zu erkennen. Bei komplementären Messungen an Feldeffekttransistoren, die aus dem leicht verunreinigten Donatormaterial hergestellt wurden, wurde eine niedrigere

Löcherbeweglichkeit festgestellt, so dass das Auftreten des nicht-linearen  $j(U)$ -Verlaufs der Solarzellen bei  $U_{oc}$  auf in Fallenstellen befindliche Löcher zurückgeführt wird.

Die Änderung der Grenzfläche an der Kathodenseite, z. B. durch Einbringen einer Exzitonen blockierenden BPhen Schicht, siehe Abb. 4.5 b), kann das Auftreten von *S-shapes* generell nicht verhindern. Das Aufbringen einer solchen Schicht variabler Dicke auf eine Hälfte des Substrates lieferte, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, diesbezüglich jeweils das gleiche Kurvenverhalten wie die Referenzhälfte ohne BPhen-Zwischenschicht. Dies ist auch in den konstanten relativen Füllfaktoren in Abb. 4.8 b) zu sehen. Eine Energiebarriere auf der Kathodenseite wird daher als Grund für die konkave Form bei  $U_{oc}$  der Kennlinien ausgeschlossen.

Die Minimierung der *S-shape* durch Ausheizen könnte durch ein Ausheilen von Gitterdefekten in den aktiven Schichten und die daraus resultierende Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeiten zustande kommen. Dieser Effekt wird aufgrund der vergleichbar hohen Kristallinität der DIP-Schicht sowie der im Allgemeinen hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten des Donator- und Akzeptormaterials als sehr gering eingeschätzt (vgl. Abschnitt 3.1.1). Stattdessen wird durch die thermische Behandlung eine Änderung der stark hygroskopischen PEDOT:PSS-Anode erwartet [124]. Da der Einbau des Substrates in den Probenhalter vor dem Aufdampfen der aktiven organischen Schichten an Luft stattfindet und wegen der nötigen Fixierung der Kontakte auf dem Glassubstrat ein paar Minuten in Anspruch nimmt, kann die PEDOT:PSS-Schicht in dieser Zeit Wasser aus der Luft aufnehmen. Dies erklärt auch das nicht reproduzierbare Auftreten oder Ausbleiben von *S-shapes* bei Zellen aus identischen Aufdampfprozessen, infolge einer Variation der absorbierten Wassermenge.

Da die thermische Nachbehandlung des Substrates die reproduzierbarsten Ergebnisse zur Minimierung der *S-shapes* hervorbrachte, wurde in der bereits erwähnten Kooperation das Hauptaugenmerk auf die intrinsischen Vorgänge während dieser Behandlung gelegt [123]. So konnte das Verschwinden der *S-shape* auch erreicht werden, wenn das ITO/PEDOT:PSS-Substrat im Vakuum vor oder während der Sublimation der aktiven Schichten auf 100 °C erhitzt wurde. Die Unterscheidung ist nötig, da DIP bei erhöhten Substrattemperaturen kristalliner aufwächst und sich damit auch die Transporteigenschaften der Donatorschicht ändern. Obwohl die erhöhte Kristallinität eine Steigerung des Füllfaktors von 57,8 % auf 62,8 % verursachte, war sie für das Verschwinden der konkaven Form nicht entscheidend. Als kritisch für das Auftreten der *S-shape* wurde dagegen der serielle Widerstand  $R_s$  der Zellen identifiziert, der für die unbehandelte Probe mit  $R_s = 66 \Omega/\text{cm}^2$  etwa dem 10fachen der thermisch behandelten Proben entsprach. Dies steht in Übereinstimmung mit kürzlich durchgeführten Untersuchungen an polymerbasierten Solarzellen, in welchen die Entstehung von *S-shapes* durch eine kontrollierte Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit der löcherselektierenden Schicht herbeigeführt werden konnte [125]. Mit Hilfe der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) wurde gezeigt, dass die Austrittsarbeit von PEDOT:PSS stark von seinem jeweiligen Wassergehalt abhängt und damit von der Handhabung sowie äußeren Einflüssen, wie Luftfeuchtigkeit und Temperatur, stark beeinflusst wird. Durch Tempern im Vakuum wurde daraufhin eine Erhöhung der Austrittsarbeit von 4,9 eV auf 5,1 eV gemessen. Während der Sublimation der DIP-Schicht änderte sich die Austrittsarbeit der Probe von 5,1 eV auf 4,9 eV, was auf die Bildung eines Grenzflächendipols zurückzuführen

ist. Dessen Entstehung kann, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, durch ein Fermi-Level Pinning erklärt werden, welches erst durch die erhöhte Austrittsarbeit der PEDOT:PSS-Elektrode möglich wurde. Für die unbehandelte Probe war dies nicht zu beobachten. Die dadurch reduzierte Injektionsbarriere wird als verantwortlich für den verringerten seriellen Widerstand und das Verschwinden der *S-shape* interpretiert. Gleiches konnte durch die Verwendung eines alternativen PEDOT:PSS-Materials mit erhöhter Austrittsarbeit erreicht werden, das auch ohne Ausheizen zu einer Reduzierung der Injektionsbarriere führte. Das Verschwinden der *S-shape* in Abb. 4.5 b) durch nachträgliches Heizen der Probe kann daher ebenfalls auf die Erhöhung der Austrittsarbeit des PEDOT:PSS bei abnehmendem Wassergehalt zurückgeführt werden.

### 4.1.5 Zusammenfassung

Die untersuchten Solarzellen mit der Schichtfolge ITO / PEDOT:PSS / DIP (X) / C<sub>60</sub> (35 nm) / Ag konnten erfolgreich in dem während dieser Arbeit aufgebauten UHV-Kammersystem hergestellt werden, in welchem anschließend auch die elektrischen Charakterisierungen *in-situ* durchgeführt wurden. Röntgenstrukturuntersuchungen an Solarzellen mit variierender DIP-Schichtdicke zwischen 30 nm und 150 nm wiesen ein kristallines Wachstum der DIP-Moleküle in der  $\sigma$ -Phase nach, deren nahezu senkrechte Ausrichtung zum Substrat in Übereinstimmung mit der Literatur ist. Die mittlere Kristallhöhe der Schichten betrug jeweils mindestens 56 % der Schichtdicke. Aus UV-VIS-Messungen wurden die Absorptionsspektren der DIP- und C<sub>60</sub>-Schicht bestimmt, die ebenfalls Literaturangaben entsprechen. Obwohl die Anteile von DIP und C<sub>60</sub> aufgrund ihres spektralen Überlapps nicht vollständig voneinander getrennt werden können, ist ein Zunehmen der DIP-Absorption anhand der charakteristischen DIP-Übergänge eindeutig zu erkennen. Dies spiegelt sich jedoch nicht in den gemessenen Stromdichten und Effizienzen der Solarzellen wider, welche die höchsten Werte für die niedrigste DIP-Schichtdicke von 30 nm erreichten. Die Ursache dafür wird erhöhten exzitonischen Verlusten sowie einer Verschlechterung der effektiven Löcherleitung in der DIP-Schicht bei größeren Schichtdicken zugeschrieben. Außerdem wurden Gründe für die Entstehung von *S-shapes* untersucht, welche in organischen Solarzellen aus unterschiedlichen Materialien für eine Verringerung von Füllfaktor und damit Effizienz sorgen. So können schon geringe Verunreinigungen der Materialchargen zu einem verstärkten Auftreten dieses Effektes durch eine verringerte Ladungsträgerbeweglichkeit führen. Für die untersuchten Zellen wurde die Hauptursache für das nicht-lineare  $j(U)$ -Verhalten bei  $U_{oc}$  auf die Bildung einer Injektionsbarriere an der Grenzfläche zur PEDOT:PSS-Schicht zurückgeführt, was aber durch nachträgliches Ausheizen im Vakuum minimiert werden konnte.

Nach dieser Charakterisierung der grundlegenden Eigenschaften der aktiven Materialien und der löcherselektiven Anode der DIP/C<sub>60</sub>-Solarzellen werden im folgenden Abschnitt die mikroskopischen Effekte einer zusätzlichen, Exzitonen blockierenden Schicht aus Bathophenanthrolin (BPhen) zwischen C<sub>60</sub> und Kathode und ihre Auswirkung auf den Solarzellenwirkungsgrad untersucht.

## 4.2 Exzitonen blockierende Schichten aus Bathophenanthrolin (BPhen)

Das Verhalten organischer Bilagen-Solarzellen ist aufgrund ihrer Dimensionierung, mit Schichtdicken im Bereich von 100 nm, in hohem Maße durch Grenzflächeneffekte geprägt. An Organik/Organik-Grenzflächen kann es beispielsweise durch die geänderte Umgebung der Moleküle oder partiell ungeordnetem Kristallitwachstum zur vermehrten Bildung von Fallen-zuständen kommen. Um einen Exzitonen- oder Ladungstransport zwischen verschiedenen organischen Schichten zu gewährleisten, ist neben der Orientierung der Übergangsdipolmomente für den Förster-Resonanzenergietransfer sowie einem großen Orbitalüberlapp der Moleküle auch die relative Lage der elektronischen Niveaus ausschlaggebend.

Entscheidend für die Effizienz organischer Solarzellen ist in vielerlei Hinsicht außerdem die Organik/Metall-Grenzfläche. Im Fall der untersuchten Solarzellen befindet sich das Fermi-Niveau des verwendeten Kathodenmaterials Silber zwischen dem HOCO und LUCO des Akzeptors C<sub>60</sub>, wodurch Quenching, d. h. strahlungslose Rekombination, von Exzitonen an der Metallgrenzfläche erfolgt. Nach Photolumineszenz-Quenching-Messungen an C<sub>60</sub>-Exzitonen von A. K. Topczak liegt die Quenching-Qualität einer Silbergrenzfläche, d. h. die Wahrscheinlichkeit ein an der Grenzfläche befindliches Exziton auszulöschen, bei nahezu 100 % [110]. Um diese Verlustmechanismen in der Solarzelle effektiv zu unterbinden, wurde von Peumans et al. eine Exzitonen blockierende Lage (EBL) vorgeschlagen, die verhindert, dass Exzitonen die Metallgrenzfläche erreichen [126]. Zusätzlich ist es möglich, dass EBLs das Eindringen der, im Vergleich zu den organischen Molekülen, sehr viel kleineren Metallatome in darunterliegende aktive organische Schichten und die begleitende Clusterbildung verhindern.

Um den steigenden Anforderungen an organische photovoltaische Zellen gerecht zu werden, ist es unumgänglich, die mikroskopische Wirkungsweise von EBLs zu verstehen, weswegen Exzitonen blockierende Schichten aus Bathophenanthrolin (BPhen) näher untersucht wurden. Kombinierte Photolumineszenz- und Photostrommessungen geben Aufschluss über die Natur der Quenching-Prozesse, d. h. ob diese lediglich an der Silber-Kathode oder auch an eingedrungenen Metallclustern innerhalb der aktiven molekularen Schichten stattfinden. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden in Ref. [127] veröffentlicht.

### 4.2.1 Strukturelle Charakterisierung der BPhen-Schicht

Zur Charakterisierung der Auswirkungen einer Exzitonen blockierenden Schicht BPhen auf die Silber/C<sub>60</sub>-Kathodengrenzfläche wurden zuerst strukturelle Untersuchungen mittels der Rasterkraftmikroskopie (AFM) vorgenommen. AFM Scans der Oberfläche von photovoltaischen Zellen der Struktur:

ITO/ PEDOT:PSS (50 nm)/ DIP (30 nm)/ C<sub>60</sub> (35 nm)/ BPhen (0/10/30 nm)/ Ag (0/60 nm)

wurden sowohl auf den Silberkontakten als auch auf den freien Organikflächen jeweils mit 10 nm und 30 nm BPhen sowie ohne BPhen EBL aufgenommen. Diese Scans sind in Abb. 4.6 gezeigt. Für die freie Organikoberfläche ist beim Aufbringen der BPhen-Schicht ein starkes Aufrauen der Oberfläche in fächerhafte Dendritstrukturen zu beobachten, das sich in dem Anstieg der RMS-Oberflächenrauheit von 5,2 nm ohne EBL bis auf 23,3 nm bei einer 30 nm dicken BPhen-Schicht widerspiegelt. Während für 10 nm dicke BPhen-Schichten große freie Flächen zu erkennen sind, welche in ihrer Morphologie mit der C<sub>60</sub>-Schicht identisch sind, sind diese bei der 30 nm dicken EBL nahezu vollständig von den rauen BPhen-Strukturen bedeckt. Dies wird in der Höhenverteilungsfunktion sichtbar, die ebenfalls in Abb. 4.6 (unten) dargestellt ist. Das ursprüngliche Maximum bei 12,2 nm über der minimalen Höhe der C<sub>60</sub>-Oberfläche verschiebt sich aufgrund der zunehmenden Rauheit mit steigender BPhen-Schichtdicke sukzessive zu höheren Werten. Für 10 nm BPhen ist der ursprüngliche Peak aufgrund der von BPhen unbedeckten Flächen noch zum Teil erhalten. Neben der Verschiebung ist eine starke Verbreiterung der Höhenverteilung zu beobachten.

Bei den analogen Messungen auf Silberkontakten ist ein gegensätzliches Verhalten ersichtlich. In diesem Fall wurde ein Rückgang der RMS-Rauheit von 4,0 nm auf 2,0 nm bei Verwendung einer 30 nm dicken BPhen-Schicht gemessen. Der Vergleich der beiden Aufnahmen ohne BPhen deutet darauf hin, dass die Silberoberfläche die darunterliegende Schicht mit einer leichten Glättung nachahmt, die Morphologie der BPhen/Ag-Grenzfläche somit der mit dem AFM zugänglichen Oberfläche des Silbers ähnelt. In den Höhenverteilungsfunktionen der Ag-Oberflächen ist die Verminderung der Rauheit anhand der deutlich geringeren Halbwertsbreite der Kurven mit BPhen-Zwischenschichten zu sehen. Außerdem deutet die Verschiebung der Position des Maximums von 13,5 nm auf 4,0 nm für 30 nm BPhen auf eine Füllung von Lücken in der Akzeptorschicht hin, wodurch möglicherweise Pfade entlang von Korngrenzen, die Silber ansonsten ein erleichtertes Eindringen ermöglichen würden, geschlossen werden. Da für die 10 nm und 30 nm dicke BPhen-Schicht die Höhenverteilungsfunktionen nahezu identisch sind, wird davon ausgegangen, dass die BPhen-Schicht unter dem Silberkontakt, im Gegensatz zur freien Organikfläche, auch bei 10 nm Schichtdicke komplett geschlossen ist. In zusätzlichen XRD-Messungen konnte für keine der gezeigten Schichten eine kristalline Phase des BPhens beobachtet werden.

Das Wachstumsverhalten wird nach diesen Beobachtungen folgendermaßen beschrieben: Beim Aufdampfen der BPhen-Moleküle wächst ein gleichmäßiger, röntgenamorpher Film auf der C<sub>60</sub>-Schicht. Wird diese nicht durch die Silberelektrode bedeckt, bilden die BPhen-Moleküle auf der freien Organikschicht Cluster, deren Formierung vermutlich nach der Entnahme aus der Vakuumkammer durch Luftfeuchtigkeit unterstützt wird, wie bei dem strukturell ähnlichen Material Bathocuproin (BCP) beobachtet wurde [58, 128]. Möglich ist auch eine BPhen-Clusterbildung auf der freien Organikoberfläche bereits im Vakuum. Unterhalb der Kathode wird die Ausbildung der BPhen-Cluster durch eine im Vergleich zum C<sub>60</sub> deutlich stärkere Wechselwirkung mit Silber verhindert. Dies bedeutet eine gute Voraussetzung für eine erhöhte Langzeitstabilität der Solarzellen. Für die Funktionsweise der EBL ist es daher essentiell, die Silberkathoden *in-situ*, unmittelbar nach den organischen Schichten aufzubringen, wie es in dem verwendeten UHV-Multi-Kammersystem möglich ist.

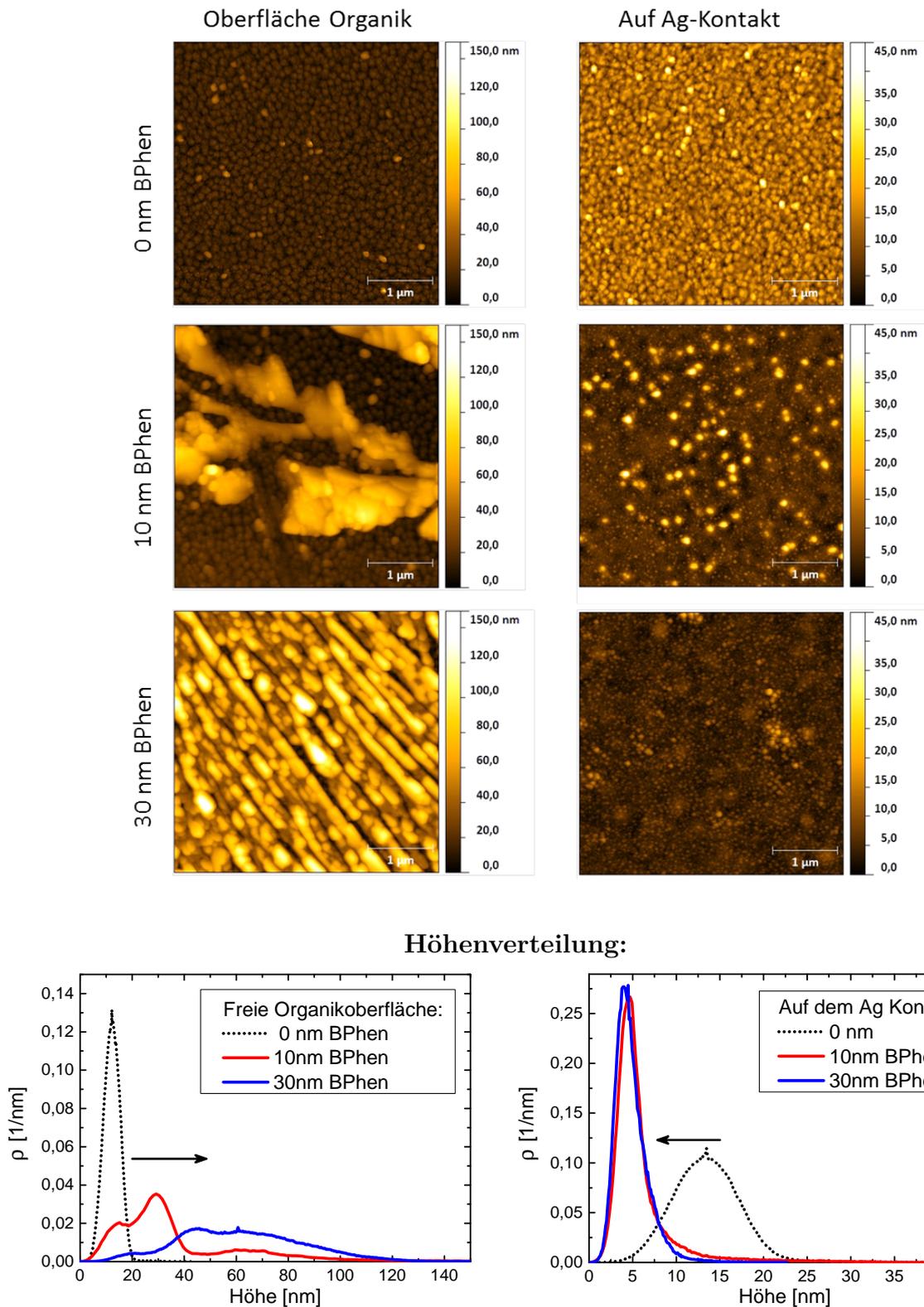


Abbildung 4.6: AFM Aufnahmen der Oberfläche organischer Dünnschichten der Struktur ITO/ PEDOT:PSS (50 nm)/ DIP (30 nm)/ C<sub>60</sub> (35 nm)/ BPhen (0/10/30 nm)/ Ag (0/60 nm) in einem Bereich von jeweils 4 × 4 μm. Zudem sind die zugehörigen Höhenverteilungen auf der Organikoberfläche und dem Ag-Kontakt dargestellt.

### 4.2.2 Auswirkung von BPhen auf die elektrischen Eigenschaften

Zur Untersuchung der BPhen-Schicht wurden photovoltaische Zellen mit variierender EBL-Dicke, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, hergestellt. Der Aufbau der Solarzellen ist in Abb. 4.7 a) schematisch dargestellt. Es wurde bei diesen Zellen ausschließlich die BPhen-Schichtdicke zwischen 0 nm und 50 nm variiert, wobei sich auf jedem Substrat ein Kontakt ohne BPhen als Referenz befand, um die Vergleichbarkeit der Proben sicherzustellen. So zeigt Abb. 4.7 b) den direkten Vergleich von  $j(U)$ -Kennlinien zweier Bilagen-Zellen ohne bzw. mit 5 nm BPhen-EBL, die sich auf dem gleichen Substrat befinden. Aufgrund der dünnen Zwischenschicht wurde die Effizienz der Zelle von 1,1 % auf 2,4 % mehr als verdoppelt, was hauptsächlich auf die Stromerhöhung zurückzuführen ist. Zusätzlich wurde eine leichte Steigerung von  $FF$  und  $U_{oc}$  gemessen. Die Kenndaten sind zur Übersicht in Tab. 4.3 dargestellt. Die starke Stromerhöhung ist insbesondere bemerkenswert, da die LUCO-Position des BPhen unvorteilhaft für einen Elektronentransport von  $C_{60}$  zu Silber ist, wie anhand der Energielevel im Inset von Abb. 4.7 b) abgelesen werden kann.

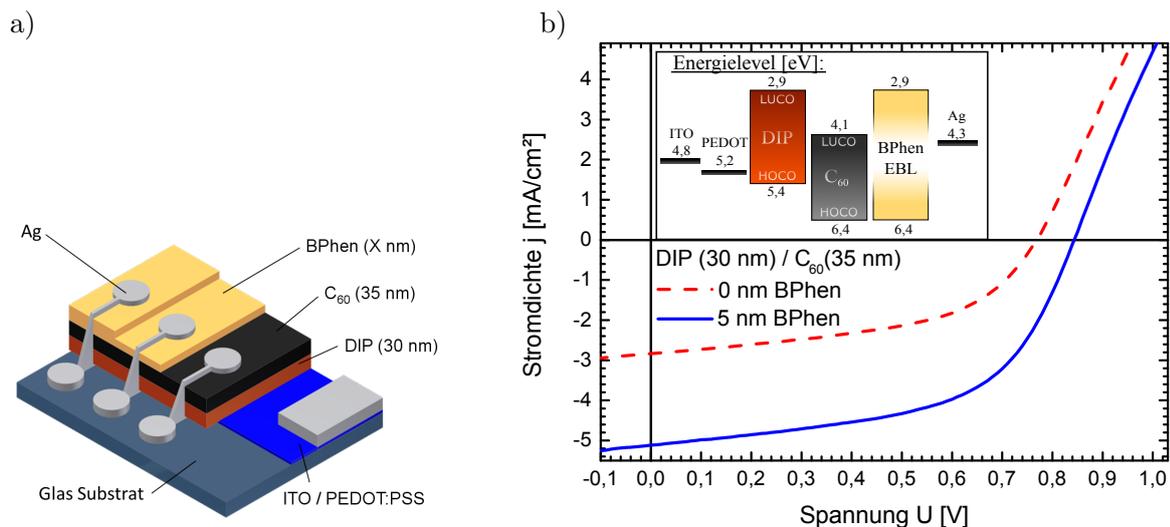


Abbildung 4.7: a) Solarzellenarchitektur: ITO / PEDOT:PSS (50 nm) / DIP (30 nm) /  $C_{60}$  (35 nm) / BPhen (X) / Ag (60 nm) mit variierender BPhen-Schichtdicke X und b)  $j(U)$  Kennlinien einer Solarzelle ohne bzw. mit 5 nm BPhen. Im Inset sind die zu den einzelnen Schichten gehörenden Energieniveaus aufgetragen, wobei mögliche Dipole an den BPhen-Grenzflächen vernachlässigt wurden [14, 95, 107].

	0 nm BPhen	5 nm BPhen
$U_{oc}$ [V]	0,77	0,84
$j_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	2,8	5,1
FF	51 %	56 %
$\eta$	1,1 %	2,4 %

Tabelle 4.3: Kenndaten der photovoltaischen Zellen aus Abb. 4.7 b).

Um die zugrunde liegenden Prozesse der Steigerung der Stromdichte zu untersuchen, wurde die BPhen-Schichtdicke systematisch variiert und die jeweiligen photovoltaischen Kenngrößen analysiert. Dabei ist zu beachten, dass BPhen aufgrund seiner Bandlücke von etwa 3,5 eV als optischer *Spacer* im sichtbaren Bereich zu betrachten ist. Daher müssen, wegen der Reflektionen an dem Silber-Rückkontakt, Interferenzeffekte bzw. die Verschiebung der Interferenzmaxima und -minima relativ zur D/A-Grenzfläche berücksichtigt werden. Dies wurde mit Hilfe von UV-VIS-Messungen an Dünnschichten identischer Schichtfolgen auf Glassubstraten durchgeführt, deren Absorptionsverhalten aufgrund der vergleichbaren Wachstumsbedingungen mit denen der Solarzellen übereinstimmen. Die jeweils ermittelte spektrale Absorption ist für BPhen-Schichtdicken zwischen 0 und 30 nm in Abb. 4.9 b) dargestellt. Zur Berücksichtigung der Interferenzeffekte wurden die Stromdichten der Solarzellen für jede BPhen-Schichtdicke durch die relative Änderung der integrierten Absorption, bezogen auf die entsprechende Zelle ohne BPhen-EBL, korrigiert. Anhand von intensitätsabhängigen Messungen wurde dazu ein linearer Zusammenhang zwischen  $j_{sc}$  und der Beleuchtungsstärke für alle BPhen Schichtdicken sichergestellt. Außerdem liegen die Exzitonendiffusionslängen sowohl in DIP ( $L_D \sim 60$  nm [129]) als auch in C<sub>60</sub> ( $L_D \sim 40$  nm [58]) über den verwendeten Schichtdicken, was den Schluss zulässt, dass der Einfluss von exzitonischen Verlusten während der Migration in den aktiven Schichten gering ist. Daher ist die Normierung der Stromdichte auf die integrale Absorption auch bei einer Verschiebung des Interferenzmaximums hin zu einer größeren Entfernung von der Donator/Akzeptor-Grenzfläche gerechtfertigt. Die Interferenzkorrektur beträgt maximal 15 % der ursprünglichen Stromdichte und ist damit wesentlich geringer als die Änderung der Stromdichte bei Variation der BPhen-Schichtdicke, d. h. der Anteil am Stromzuwachs ist hauptsächlich der Minimierung von Verlustmechanismen und nicht einer erhöhten Absorption zuzuordnen. Die absorptionsnormierten Stromdichten für BPhen-Schichtdicken zwischen 0 nm und 50 nm sind in Abb. 4.8 a) dargestellt.

Es ist ein ausgeprägter linearer Anstieg von  $j_{sc}$  bis zu einem Maximum bei der 5 nm dicken EBL-Schicht zu erkennen. Für BPhen-Schichtdicken zwischen 5 nm und 40 nm fällt die Stromdichte kontinuierlich, für noch dickere EBL-Schichten ist ein deutlicher Einbruch zu beobachten. Dieses Verhalten kann qualitativ mit der unvorteilhaften LUCO-Position des BPhen (2,9 eV) im Vergleich zu der des C<sub>60</sub> (4,1 eV) erklärt werden, die im Inset von Abb. 4.7 b) dargestellt sind. Die Tatsache, dass die Kurzschlussstromdichte auch noch bei Schichtdicken von mehreren zehn Monolagen BPhen mit der der Zelle ohne EBL vergleichbar ist, eröffnet Fragen über die zugrundeliegenden Elektronentransportmechanismen und deren Relation zur Dünnschichtmorphologie.

Daher wurden Messungen der externen Quanteneffizienz (EQE) durchgeführt, die in Abb. 4.9 a) gezeigt sind. Es ist ein drastischer Anstieg der EQE bei Wellenlängen um 450 nm für BPhen-Schichtdicken zwischen 5 nm und 15 nm zu erkennen. Vergleicht man die spektralen Absorptionskoeffizienten von DIP und C<sub>60</sub> in Abb. 4.9 b) mit den EQE-Daten, so ist ersichtlich, dass der Hauptbeitrag der Stromzunahme in der C<sub>60</sub>-Schicht seinen Ursprung hat. Entgegen der Ergebnisse für diese dünnen EBL-Schichtdicken ist beim Verwenden von 30 nm BPhen ein unverhältnismäßig großer Rückgang des C<sub>60</sub>-Beitrages zum spektralen Photostrom bei 450 nm in Relation zum Beitrag durch DIP bei 550 nm zu beobachten. Im Vergleich zur Zelle mit einer nur

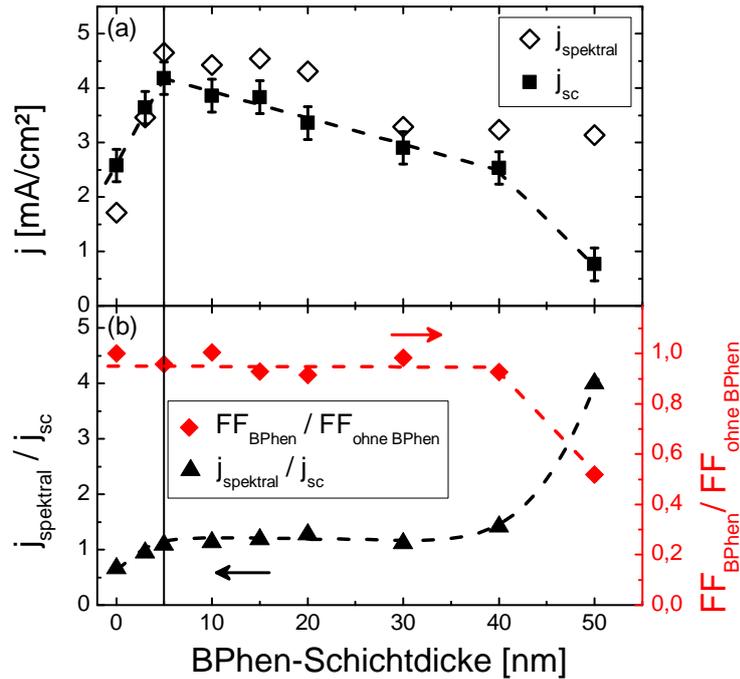


Abbildung 4.8: Kurzschlussstromdichten von DIP (30 nm) / C<sub>60</sub> (35 nm) / BPhen (X) / Ag OPVCs als Funktion der BPhen-Schichtdicke: a) Absorptionsnormierte Kurzschlussstromdichte  $j_{\text{sc}}$  und integrierter spektraler Photostrom  $j_{\text{spektral}}$ . b) Verhältnis von  $j_{\text{sc}}$  und  $j_{\text{spektral}}$  sowie der auf die jeweilige Referenzzelle normierte FF. Gestrichelte Linien dienen der optischen Führung.

5 nm dicken BPhen-Lage nimmt das Verhältnis  $EQE_{C60/DIP} = EQE(450\text{nm})/EQE(550\text{nm})$  für 30 nm BPhen um 15 % von 2,7 auf 2,3 ab, wie in Abb. 4.9 c) zu sehen ist. Ein verändertes Absorptionsverhalten als Ursache kann anhand der UV/VIS-Daten in Abb. 4.9 b) ausgeschlossen werden, da sich das gemessene Verhältnis der Absorption  $A_{C60/DIP} = A(450\text{nm})/A(550\text{nm})$  gegensätzlich verhält (siehe Abb. 4.9 c)). Bei einer Erhöhung der BPhen-Schichtdicke von 5 nm auf 30 nm ist statt einer Reduzierung eine Erhöhung des Verhältnisses um etwa 20 % zu beobachten. Eine exakte Aufspaltung der Anteile von DIP und C<sub>60</sub> ist aufgrund der spektralen Überlagerung allerdings nicht möglich. Während eine allgemeine Verringerung der EQE durch einen beeinträchtigten Elektronentransport über die dickeren BPhen-Schichten erklärt werden kann, gilt das nicht für die Verhältnisänderung zwischen den C<sub>60</sub>- und DIP-Anteilen des spektralen Photostroms. Nach Trennung der jeweiligen Exzitonen an der DIP/C<sub>60</sub>-Grenzfläche ist eine Unterscheidung des Ursprungs der freien Ladungsträger nicht mehr möglich. Allerdings ist durch einen reduzierten Elektronentransport zur Kathode eine starke Erhöhung der Ladungsträgerdichte in der C<sub>60</sub>-Schicht gegeben, wodurch ein Quenching der C<sub>60</sub>-Exzitonen an zusätzlichen Ladungsträgern möglich ist. Das Ausmaß eines solchen Verlustmechanismus wird in Abschnitt 4.4.6 exemplarisch für die DIP-Schicht behandelt.

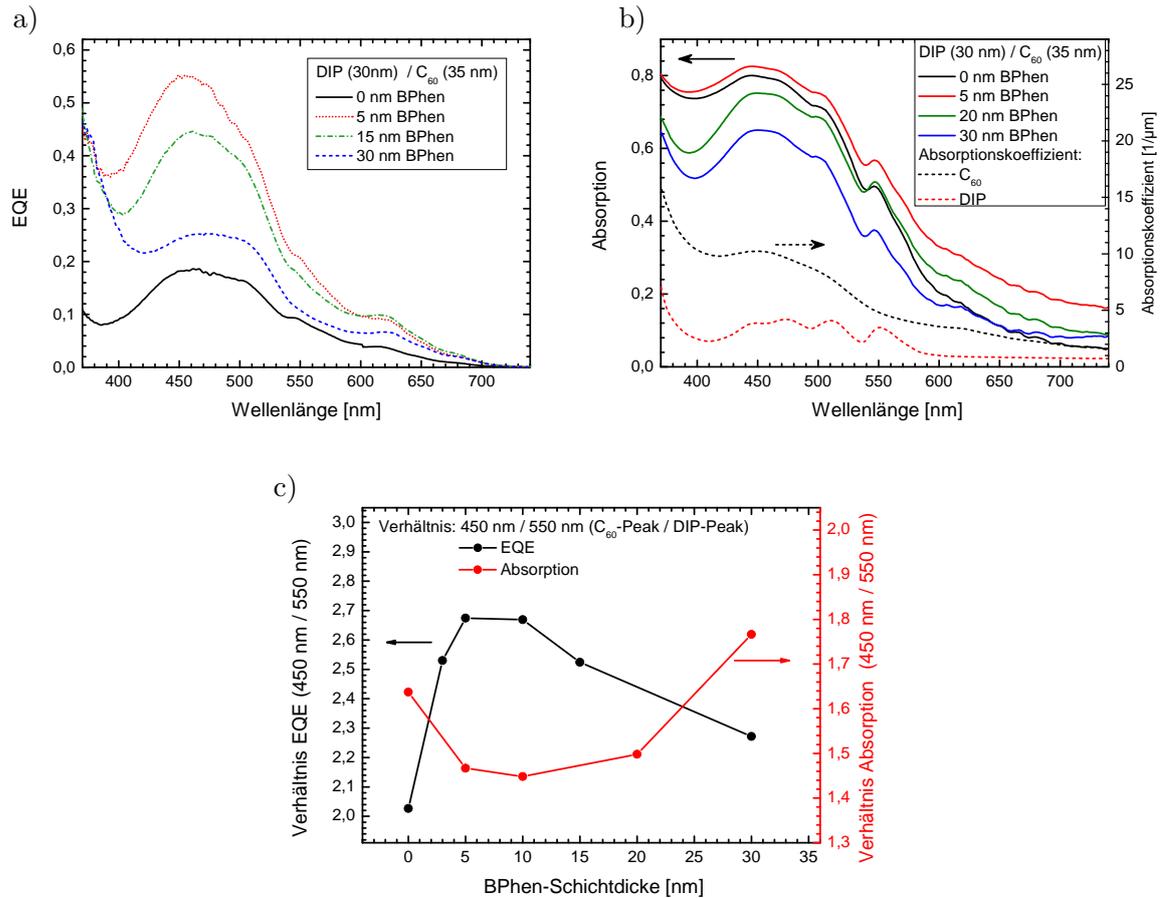


Abbildung 4.9: a) Externe Quanteneffizienz (EQE) von DIP (30 nm) / C<sub>60</sub> (35 nm) / BPhen (X) / Ag OPVCs mit EBL-Schichtdicken zwischen 0 nm und 30 nm und b) Absorption von Dünnschichten identischer Schichtfolge auf Glassubstraten sowie spektrale Absorptionskoeffizienten von C<sub>60</sub>- und DIP-Dünnschichten. c) Verhältnis von EQE bzw. Absorption der Solarzellen und Dünnschichten an der Peak-Position des C<sub>60</sub> (450 nm) und DIP (550 nm) für verschiedene BPhen-Schichtdicken.

Um den Einfluss von Fallzuständen auf den Ladungstransport zu bewerten, wurde die integrierte spektrale Photostromdichte  $j_{spectral}$  (siehe Gl. 3.2) mit  $j_{sc}$  verglichen. Da bei den spektral aufgelösten Photostrommessungen sehr niedrige Lichtintensitäten von etwa  $10^{-2}$  mW/cm<sup>2</sup> vorliegen, sind die Ladungsträgerdichten in der Solarzelle während der Messungen ebenfalls sehr gering. Es ist daher davon auszugehen, dass durch diese Methode Änderungen des Ladungstransports durch die BPhen-Schicht ohne den signifikanten Einfluss von Raumladungszonen untersucht werden. Besonders ist ebenfalls die erhöhte Sensitivität gegenüber Fallzuständen, die bei geringen Ladungsträgerdichten eine verhältnismäßig größere Rolle als bei hohen Dichten spielen. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei verringerten Weißlichtintensitäten zu beobachten, wie sie durch die Verwendung von Neutraldichtfiltern erreicht werden. Allerdings wird durch die Messung bei monochromatischem Licht das Befreien von Ladungsträgern aus Fallenstellen durch nieder- oder hochenergetische Photonen außerhalb des Absorptionsbereichs der aktiven

Materialien ausgeschlossen, weshalb in der folgenden Diskussion die Betrachtung von  $j_{spectral}$  gegenüber  $j_{sc}$  bevorzugt wird. Die, analog zu  $j_{sc}$ , interferenzkorrigierten Stromdichten  $j_{spectral}$  sind in Abhängigkeit der BPhen-Schichtdicke in Abb. 4.8 a) dargestellt. Mit dem anfänglich steilen Anstieg und dem anschließend langsameren Abfall oberhalb von 5 nm BPhen-Schichtdicke ähnelt der Verlauf von  $j_{spectral}$  in weiten Bereichen qualitativ dem von  $j_{sc}$ . Um die Unterschiede der Stromdichten aufzuzeigen, wurde zusätzlich das Verhältnis  $j_{spectral}/j_{sc}$  in Abb. 4.8 b) aufgetragen. Während für BPhen-Schichtdicken zwischen 5 nm und 30 nm das Verhältnis  $j_{spectral}/j_{sc}$  etwa 1 beträgt, ist für Solarzellen ohne EBL ein signifikant niedrigerer Wert von 0,66 zu beobachten. Für EBL-Schichtdicken über 40 nm ist ein Anstieg des Verhältnisses auf 4 zu beobachten, das auf die Entstehung von Raumladungszonen hindeutet. In diesem Bereich ist ebenfalls ein starker Abfall des Füllfaktors zu erkennen, der aufgrund von substratabhängigen Schwankungen (siehe Abschnitt 4.1.4), auf die jeweilige Referenzzelle normiert, in Abb. 4.8 b) dargestellt ist. Während die Füllfaktoren für Zellen mit BPhen-Schichten bis 40 nm Dicke mit denen der Zellen ohne EBL nahezu übereinstimmen, ist für dickere Schichten aufgrund der Raumladungen ein starker Abfall zu beobachten.

### Diskussion

Zuerst wird auf die Erhöhung der offenen Klemmspannung in Abb. 4.7 b) näher eingegangen.  $U_{oc}$  ist nach Gl. 2.33 proportional zum Logarithmus der Ladungsträgerdichten an der Grenzfläche im HOCO des Donators und LUCO des Akzeptors. Geht man näherungsweise von identischen Löcher- und Elektronendichten aus, ergibt sich eine Proportionalität von  $U_{oc} \propto k_B T \ln \left( \frac{n}{N} \right)^2$ , wobei  $n$  die Ladungsträgerdichte und  $N$  die Zustandsdichte beschreiben. Unter der Annahme, dass die Erhöhung der Stromdichte um einen Faktor 1,8 (vgl. Tab. 4.3) bei Verwendung der 5 nm dicken BPhen-EBL einem ebenso großen Anstieg der Ladungsträgerdichte, z. B. durch Verhinderung des Exziton-Quenchings, entspricht, ergibt sich als Änderung der offenen Klemmspannung:  $\Delta U_{oc} = k_B T \ln(1,8)^2 / q = 0,03$  V. Dies erklärt nur etwa 40 % der gemessenen Spannungserhöhung von 0,07 V. Eine Erhöhung der offenen Klemmspannung könnte außerdem aus der Minimierung von Shunts resultieren. Aus der Steigung der beiden  $j(U)$ -Verläufe in Abb. 4.7 b) bei  $U = 0$  V kann der flächenbereinigte parallele Widerstand zu  $R_{p,0nm} = 984 \Omega\text{cm}^2$  bzw.  $R_{p,5nm} = 810 \Omega\text{cm}^2$  berechnet werden. Demnach ist auch eine Erhöhung des Parallelwiderstands nicht der Grund für den zusätzlichen Spannungszuwachs. Als Ursache für die Spannungserhöhung ist eine Änderung möglicher Grenzflächendipole an der  $C_{60}/\text{Ag}$ - bzw.  $C_{60}/\text{BPhen}/\text{Ag}$ -Grenzfläche nicht auszuschließen. Da auch geringe  $U_{oc}$ -Unterschiede für Solarzellen mit bzw. ohne EBL auf einem Substrat beobachtet wurden, besteht zudem die Möglichkeit, dass sich einzelne DIP-Kristallite mit der Ag-Elektrode in Kontakt befinden. Da diese Kristallite als parallel geschaltete Schottky-Diode fungieren, resultiert dies in einer Spannungsverringerung der Gesamtzelle. Die Verwendung der amorphen BPhen-Schicht könnte deshalb einerseits einzelne aus der  $C_{60}$ -Schicht ragende DIP-Kristallite überdecken und andererseits das Eindringen von Sil-

beratomen und die Filamentbildung bis zur DIP-Grenzfläche unterbinden, wodurch jeweils der Kontakt der Kathode zum Donatormaterial verhindert würde.

Die Erhöhung des Kurzschlussstroms für geringe BPhen-Schichtdicken bis 5 nm in Abb. 4.8 a) ist durch das Unterbinden eines direkten Kontaktes der Exzitonen mit der Silberkathode zu erklären, wodurch das nichtstrahlende Auslöschung der Exzitonen verhindert wird. Außerdem ist eine Verringerung des Eindringens von Silber in die aktiven organischen Schichten möglich, die zusätzlich das Quenching reduziert. Dadurch wird insgesamt die Anzahl an Exzitonen, die durch ihre Dissoziation an der DIP/C<sub>60</sub>-Grenzfläche zum Photostrom beitragen, signifikant erhöht. Dies wird durch die EQE-Messungen in Abb. 4.9 a) bestätigt, die eine starke Erhöhung des C<sub>60</sub>-Anteils am Kurzschlussstrom erkennen lassen. Ein wesentlicher Beitrag durch eine Verringerung von Shunts zwischen den Elektroden bei Verwendung der BPhen-Zwischenschicht kann ausgeschlossen werden, da der bereits erwähnte Parallelwiderstand der Zelle mit 5 nm dicker BPhen-Schicht unter dem der Zelle ohne EBL lag. Außerdem betragen die Dunkelströme aller hier betrachteten OPVCs bei negativen Spannungen von -0,5 V weniger als 1 % des jeweiligen Kurzschlussstroms bei einer Sonne (AM1.5).

Der Vergleich der integrierten spektralen Photostromdichte  $j_{spectral}$  mit  $j_{sc}$  in Abb. 4.8 b) deutet, angesichts der Verringerung des Verhältnisses ( $j_{spectral}/j_{sc} < 1$ ) bei EBL-Schichtdicken unter 5 nm, auf höhere Verluste in diesen Zellen bei geringen Lichtleistungen hin. Diese können durch eine erhöhte Fallendichte, insbesondere an der C<sub>60</sub>/Ag- bzw. C<sub>60</sub>/BPhen/Ag-Grenzfläche, erklärt werden, wenn keine oder eine nur 3 nm dicke EBL vorhanden sind. Durch das stetige Füllen der Fallenzustände spielen diese für hohe Beleuchtungsintensitäten eine geringere Rolle, weswegen die daraus resultierenden relativen Verluste bei 1 Sonne (AM1.5G) deutlich vermindert sind ( $j_{spectral}/j_{sc} < 1$ ). Als Ursache für diese Fallenzustände wurde das Eindringen von Silberatomen in die C<sub>60</sub>-Schicht während des Aufdampfens der Kontakte identifiziert [130]. Durch die Bildung von Silberclustern innerhalb der aktiven Schichten führt dies zu ausgeprägtem, nichtstrahlendem Quenching von Exzitonen, das mit den verringerten Stromdichten bei monochromatischer und Weißlichtbeleuchtung übereinstimmt.

Das Eindringen von Silber kann auch das beobachtete Elektronentransportverhalten für BPhen-Schichtdicken über 40 nm erklären. So schlossen bereits Chan et al. für BPhen als auch Rand et al. für BCP auf die Erzeugung zusätzlicher Transportzustände in den EBL-Bandlücken beim Eindringen von Metallen, die den Elektronentransport auch über dickere EBL-Schichtdicken unterstützen. Dies stimmt mit dem linearen  $j_{sc}$  Verhalten für Schichtdicken zwischen 5 nm und 40 nm überein (Abb. 4.8 a)), wogegen für dickere BPhen-Schichten ein deutlich stärkerer Abfall zu beobachten ist. Das Verhältnis  $j_{spectral}/j_{sc}$  steigt in diesem Fall bis auf 4. Der Ladungstransport ist demnach für hohe Ladungsträgerdichten zunehmend limitiert, vermutlich aufgrund von Raumladungsbeschränkungen an der C<sub>60</sub>/BPhen-Grenzschicht, wie sie durch eine unvollständige Silberdurchdringung der EBL zustande kommen können [131]. Die Beobachtungen stimmen mit dem Verhalten des normierten Füllfaktors in Abb. 4.8 b) überein, dessen Abnahme bei BPhen-Schichtdicken über 40 nm ebenfalls auf Raumladungen zurückgeführt werden kann. Nach diesen Ergebnissen stellt sich die Frage, ob der Stromgewinn beim Einfügen einer BPhen EBL lediglich

durch Effekte direkt an bzw. in der Nähe der Metall/Organik-Grenzfläche hervorgerufen wird oder ob zusätzliche Beiträge aus tieferen Regionen der photovoltaischen Zelle eine Rolle spielen. Daher wurden Photolumineszenzmessungen durchgeführt, um Verlustmechanismen durch Silberpenetration in der tiefer liegenden DIP-Schicht zu untersuchen.

### 4.2.3 Photolumineszenz-Messungen zur BPhen-Charakterisierung

Die Photolumineszenz-Messungen (PL-Messungen) wurden mit Hilfe zweier Teilstrahlen gleicher Intensität eines 532 nm Lasers an den photovoltaischen DIP (30 nm) / C<sub>60</sub> (35 nm) / BPhen (0/X) / Ag-Zellen aus dem vorangehenden Abschnitt durchgeführt. Der Aufbau ist in Abschnitt 3.6 beschrieben. Durch diese Methode können die PL einer Zelle mit BPhen und der Referenzzelle ohne Exzitonen blockierende Schicht auf dem identischen Substrat simultan bestimmt und somit mögliche Fehler durch zeitliche Schwankungen des Lasers eliminiert werden. Wie in Abb. 4.9 b) zu sehen, absorbieren sowohl DIP als auch C<sub>60</sub> bei der Anregungswellenlänge des Lasers, d. h. in beiden molekularen Materialien werden Exzitonen erzeugt. Allerdings ist eine Relaxation des S<sub>1</sub>-Zustandes von C<sub>60</sub> in den Grundzustand aufgrund dessen hoher Symmetrie dipolverboten und zusätzlich durch eine schnelle Interkombination in den Triplet-Zustand vermindert [132,133], weshalb Beiträge zur detektierten DIP-PL durch die Akzeptorschicht vernachlässigbar sind. Daher können Auswirkungen der BPhen-EBL, z. B. auf das Eindringen von Silber bis in die Donatorschicht, welches die lokale Exzitonenkonzentration im DIP beeinflussen würde, direkt detektiert werden.

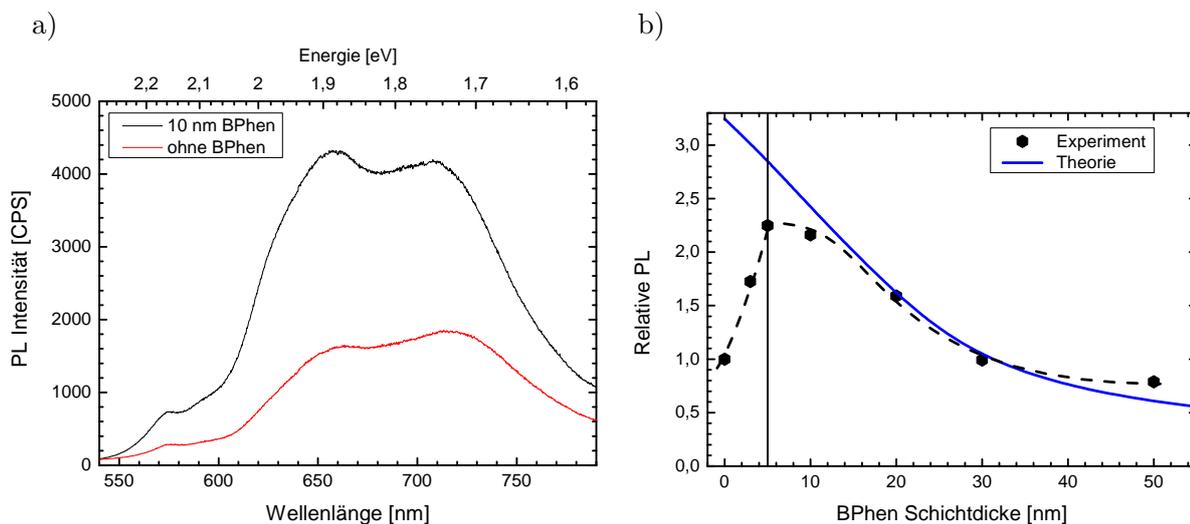


Abbildung 4.10: a) Spektral aufgelöste PL zweier photovoltaischer Zellen mit sowie ohne EBL. b) Relative PL zusammen mit einem theoretischen Modell (blaue Linie), welches Interferenzeffekte, Exzitonendiffusion und -quenching an den Grenzflächen berücksichtigt. Für BPhen-Schichtdicken kleiner 10 nm ist eine starke Diskrepanz zwischen dem theoretischen Modell und der gemessenen PL zu beobachten.

In Abb. 4.10 a) sind beispielhaft die PL-Spektren einer DIP/C<sub>60</sub>-Zelle ohne BPhen sowie mit einer 10 nm dicken EBL dargestellt. Während die Form der beiden Kurven nahezu identisch ist, unterscheiden sie sich gravierend in ihrer Intensität. Durch Verwendung der 10 nm BPhen-EBL ist eine Verdoppelung der PL zu beobachten, wie in der integrierten, gegen die BPhen-Schichtdicke aufgetragenen, relativen PL in Abb. 4.10 b) deutlich wird. Einem steilen Anstieg der PL bis zu einem Maximum bei 5 nm BPhen folgt ein kontinuierlicher Abfall bis 50 nm BPhen-Schichtdicke. Bei letztgenannter wird eine relative PL von 0,8 im Vergleich zur Zelle ohne EBL beobachtet.

Wie schon für die Stromdichten in Abschnitt 4.2.2 müssen für die Diskussion der zugrunde liegenden mikroskopischen Effekte interferenzbedingte Absorptionsänderungen berücksichtigt werden. In diesem Fall ist die Verwendung der integralen Absorption aus den UV-VIS Daten jedoch nicht möglich, da sowohl DIP als auch C<sub>60</sub> bei 532 nm Anregung Photonen absorbieren, aber lediglich DIP zur PL beiträgt. Daher wurde für jeden Solarzellenaufbau mit Hilfe der Transfermatrixmethode das Exzitonengenerationsprofil berechnet. Dies wurde mit dem Programm OPV-SIM durchgeführt, welches von A. Wagenpfahl (Experimentelle Physik VI, Universität Würzburg) zur Verfügung gestellt wurde. Die simulierte räumliche Exzitonengenerationsrate ist in Abb. 4.11 a) dargestellt.

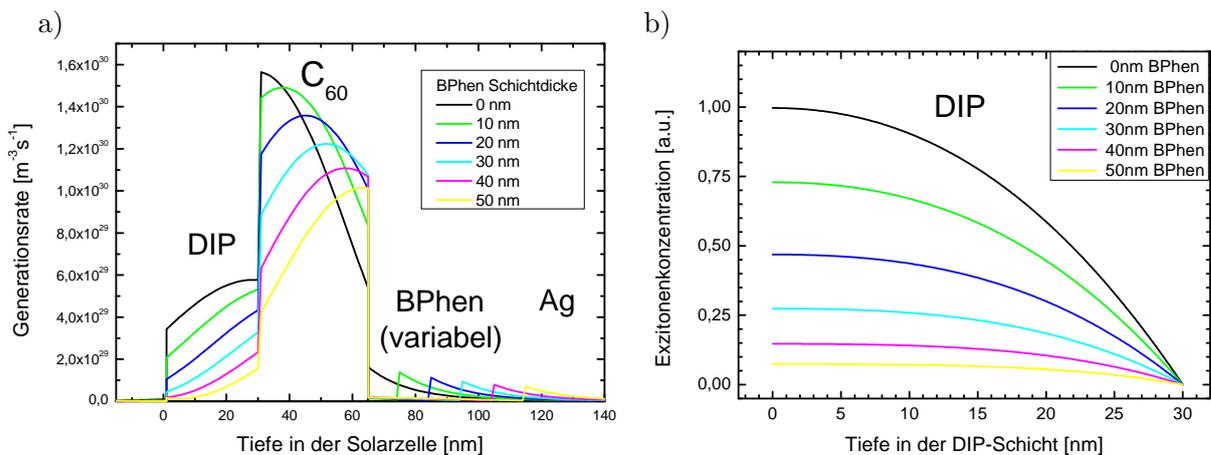


Abbildung 4.11: a) Simulierte, räumlich aufgelöste Exzitonengenerationsrate photovoltaischer Zellen der Struktur ITO / PEDOT:PSS / DIP (30 nm) / C<sub>60</sub> (35 nm) / BPhen (X) / Ag mit variabler BPhen-Schichtdicke für eine monochromatische Anregungswellenlänge von 532 nm. Der Beginn der Donatorschicht wurde als Koordinatenursprung definiert. b) Aus Generationsrate und Exzitonendiffusion bestimmtes Exzitonenkonzentrationsprofil in der DIP-Schicht im stationären Zustand unter den Annahmen: Kein Quenching an der DIP/PEDOT:PSS- und vollständige Dissoziation an der DIP/C<sub>60</sub>-Grenzfläche.

Das Exzitonprofil der DIP-Schicht im stationären Zustand wurde daraufhin durch ein Exzitonendiffusionsmodell bestimmt [58]. Als Randbedingungen wurden kein Quenching an der DIP/PEDOT:PSS- und vollständige Dissoziation an der DIP/C<sub>60</sub>-Grenzfläche angenommen. Außerdem wurde in den Berechnungen eine Exzitonendiffusionslänge  $L_D$  von 100 nm [91] ver-

wendet, wobei sämtliche Werte oberhalb einer DIP-Schichtdicke von 30 nm ähnliche Ergebnisse lieferten. Die erhaltenen Exzitonenkonzentrationen sind in Abb. 4.11 b) in Abhängigkeit von der Tiefe innerhalb der DIP-Schicht aufgetragen. Durch Integration der einzelnen Exzitonenprofile erhält man den theoretischen Verlauf der PL in Abhängigkeit der BPhen-Schichtdicke, welche in Abb. 4.10 b) an die Datenpunkte angepasst ist (blaue Linie). Es ist ersichtlich, dass das theoretische Modell oberhalb von 10 nm BPhen recht gut mit der gemessenen PL übereinstimmt. Für dünnere Schichten ist die PL stark reduziert, was zu signifikanten Abweichungen von der theoretischen Vorhersage führt. Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass es Silberatomen möglich ist, während des Aufdampfens auch durch die 35 nm dicke C<sub>60</sub>-Schicht zu diffundieren, wenn keine genügend dicke BPhen-EBL vorhanden ist. Da in PL-Quenching-Messungen sowohl für DIP/Ag- als auch für DIP/C<sub>60</sub>-Grenzflächen fast vollständiges Exzitonen-Quenching beobachtet wurde [110], ist die Existenz von Silberclustern an der DIP/C<sub>60</sub>-Grenzfläche nicht ausreichend, um das beobachtete Verhalten zu erklären. Vielmehr weist das Verhalten auf eine Diffusion von Silber in die tiefer liegende DIP-Schicht, vermutlich entlang von Korngrenzen, hin, wie es in Abb. 4.12 skizziert ist. Diese Modellvorstellung stimmt mit den in Abschnitt 4.2.2 diskutierten elektronischen Eigenschaften der photovoltaischen Zellen überein, die auf eine erhöhte Fallenzustandsdichte in den organischen Schichten für BPhen-Schichtdicken unter 5 nm zurückzuführen sind.

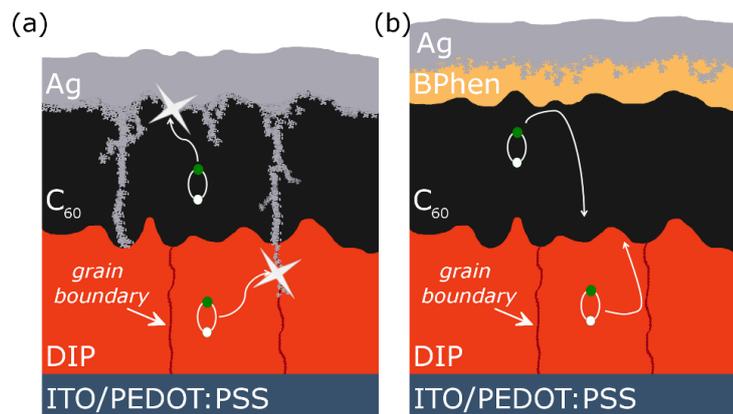


Abbildung 4.12: a) Schematische Darstellung der exzitonischen Quenching-Prozesse aufgrund von Silberpenetration in die photoaktiven Schichten der organischen Solarzelle. b) Durch das Einbringen der Exzitonen blockierenden BPhen-Schicht wird das Eindringen von Silber und damit die nichtstrahlende Rekombination sowohl im Donator als auch Akzeptor minimiert.

### 4.2.4 Zusammenfassung

Durch die Implementierung einer 5 nm dicken Exzitonen blockierenden Schicht aus BPhen konnte der Wirkungsgrad der DIP (30 nm) / C<sub>60</sub> (35 nm) / BPhen (X) / Ag-Solarzellen auf 2,4 % gesteigert und somit mehr als verdoppelt werden. Durch vergleichende elektrische Messungen der Kurzschlussströme bei variabler Beleuchtung wurde ein Einfluss von Fallenzuständen auf den

Ladungstransport in den aktiven Schichten festgestellt, wenn keine oder nur 3 nm dicke BPhen-Lagen verwendet wurden. Für EBL-Schichtdicken über 40 nm ist der Ladungstransport in der BPhen-Schicht beeinträchtigt, da dieser maßgeblich durch Fallenzustände unterstützt wird, welche bei der Metallabscheidung entstehen. Messungen der Photolumineszenz zeigten eine deutliche Verringerung der PL-Intensität der DIP-Schicht für Solarzellen mit BPhen-Schichtdicken kleiner als 5 nm, wohingegen in Simulationen eine Erhöhung der Intensitäten berechnet wurde. Die Diskrepanz wird durch ein Eindringen von Silberatomen und der anschließenden Ausbildung von Clustern in der DIP-Schicht erklärt, welche Exzitonen nichtstrahlend auslöschen können. Die Verwendung der 5 nm BPhen-Schicht verhindert somit das Eindringen des Silbers, wodurch Exzitonen-Quenching an der  $C_{60}/Ag$ -Grenzfläche und in der tiefer gelegenen DIP-Schicht minimiert wird.



## 4.3 Intensitäts- und temperaturabhängiges Verhalten planarer DIP/C<sub>60</sub>-Bilagen-Solarzellen

Solarzellen sind im Betrieb Schwankungen von Lichtintensität und Temperatur ausgesetzt, die großen Einfluss auf deren Funktionsweise und Effizienz besitzen. Durch gezielte Variation dieser Einflüsse können neben dem Verhalten der makroskopischen Größen wie Stromstärke, Spannung und Füllfaktor, die den Gesamtwirkungsgrad bestimmen, auch intrinsische Parameter identifiziert werden, welche Rückschlüsse auf die mikroskopischen Vorgänge in den Zellen ermöglichen. Die simultane Aufnahme spektraler Lumineszenzmessungen, die im Anschluss an dieses Kapitel im Abschnitt 4.4 behandelt wird, ermöglicht ein tiefergehendes Verständnis, um ein zusammenhängendes Bild der auftretenden Prozesse zu erlangen.

### 4.3.1 Intensitätsabhängigkeit

Die Messung der  $j(U)$ -Kennlinien der Solarzelle wurde direkt nach der Herstellung *in-situ* in der UHV Kammer durchgeführt (siehe Abschnitt 3.4), wobei die Lichtleistung des Sonnensimulators mit Hilfe von Neutraldichtefiltern reguliert wurde. Die Kennlinien der Solarzelle der Schichtfolge:

$$\text{ITO} / \text{PEDOT:PSS} / \text{DIP} (30 \text{ nm}) / \text{C}_{60} (35 \text{ nm}) / \text{BPhen} (5 \text{ nm}) / \text{Ag} (70 \text{ nm})$$

sind für verschiedene Lichtleistungsdichten in Abb. 4.13 dargestellt. Für diese Schichtdicken wurden in den vorherigen Abschnitten die besten Effizienzen ermittelt.

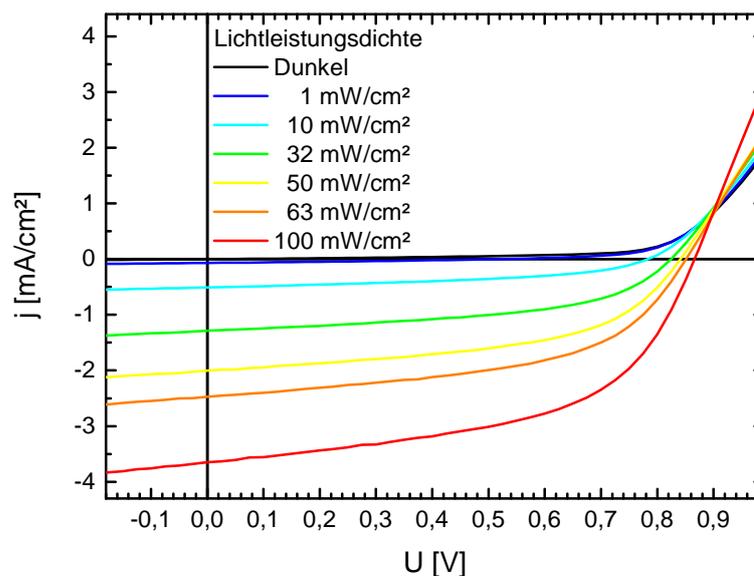


Abbildung 4.13:  $j(U)$ -Kennlinien einer DIP (30 nm) / C<sub>60</sub> (35 nm) / BPhen (5 nm) / Ag-Solarzelle für verschiedene Lichtleistungsdichten des Sonnensimulators.

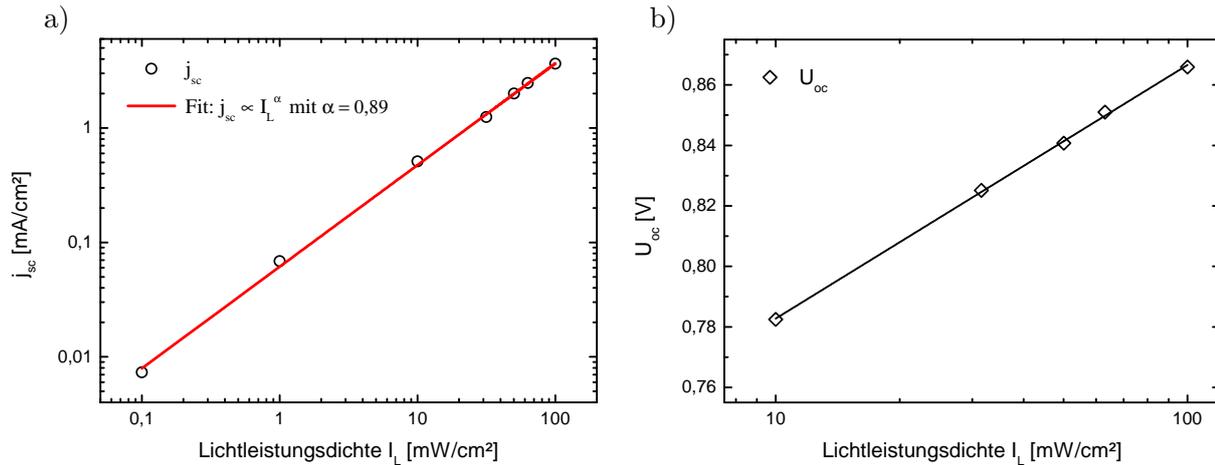


Abbildung 4.14: a) Lichtintensitätsabhängigkeit der Kurzschlussstromdichte und b) der offenen Klemmspannung der Solarzelle aus Abb. 4.13.

Es ist eine Erhöhung von Stromdichte und Spannung mit der Lichtleistungsdichte  $I_L$  zu erkennen. Zur besseren Übersicht sind die Stromdichte sowie der berechnete Füllfaktor und Wirkungsgrad der Zellen beleuchtungsabhängig in Abb. 4.14 dargestellt. In der doppellogarithmischen Auftragung von  $j_{sc}$  in Abb. 4.14 a) ist die nahezu lineare Abhängigkeit der Stromdichte von der Intensität ersichtlich. Eine Anpassung nach  $j_{sc} \propto I_L^\alpha$  ergibt einen Exponenten  $\alpha = 0,89$ . Der Exponent nahe 1 deutet darauf hin, dass bimolekulare Rekombinationsprozesse keinen großen Einfluss besitzen, da für eine Dominanz solcher Prozesse  $\alpha \approx 0,5$  zu erwarten wäre [134]. Während für bimolekulare Rekombination die Abhängigkeit  $R \propto n^2$  zwischen der Rekombinationsrate  $R$  und der Ladungsträgerdichte  $n$  besteht, ist monomolekulare Rekombination durch die Proportionalität  $R \propto n$  bestimmt [135]. Die beiden Rekombinationsmechanismen können somit durch ihre Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte unterschieden werden. Monomolekulare Rekombination entsteht beispielsweise durch geminale Rekombination, d. h. Rekombination eines Elektrons und Lochs an der D/A-Grenzfläche, die dem gleichen Exziton entstammen, sowie durch Rekombination zweier Ladungsträger unter dem Einfluss eines Fallenzustands (Shockley-Read-Hall-Rekombination). Durch das Einfangen eines Ladungsträgers ändert sich die vorher bimolekulare Rekombination  $R \propto n(I_L) \cdot p(I_L)$  in eine monomolekulare Rekombination, die sich für den Fall eines gefangenen Elektrons zu  $R \propto n_{trap} \cdot p(I_L)$  ergibt. Der geringe bimolekulare Anteil in den gemessenen Kennlinien ist durch die räumliche Trennung von Elektronen und Löchern in der Donator- bzw. Akzeptorschicht der planaren Bilagen-Solarzelle zu erklären und ist z. B. auf die Entstehung von Raumladungszonen zurückzuführen [134]. Es ist anzumerken, dass in der Literatur gelegentlich bimolekulare mit nicht-geminaler und monomolekulare mit geminaler Rekombination gleichgesetzt werden, ohne die Rekombinationsordnung zu berücksichtigen. In dieser Arbeit wird stattdessen die Definition gemäß Kirchartz et al. verwendet, die sich auf die Rekombinationsordnung bezieht (monomolekular:  $R \propto n$ , bimolekular:  $R \propto n^2$ ) [135].

Die Änderung von  $U_{oc}$  bei Variation der Lichtleistungsdichte ist in Abb. 4.14 b) für Intensitäten über  $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$  aufgetragen. Unterhalb dieses Wertes ist die Spannung durch den

Einfluss des Parallelwiderstandes stark verringert. Die Auftragung zeigt eine logarithmische  $U_{oc}$ -Abhängigkeit von der Lichtleistungsdichte, die auch für andere organische Solarzellen beobachtet wurde [134, 136, 137]. Für eine lineare Abhängigkeit des Stromes von der Lichtleistungsdichte, wie sie für die Solarzelle in Abb. 4.14 a) ermittelt wurde, kann die offene Klemmspannung durch

$$U_{oc}(I_L, T) \approx \frac{E_{eff}}{q} + n_{id,I} \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0}\right) \quad (4.1)$$

beschrieben werden [137].  $I_0$  ist eine Konstante mit der Einheit der Lichtleistungsdichte, die von der Bandlücke und der Zustandsdichte in den halbleitenden Schichten abhängt. Durch Anpassung von Gl. 4.1 berechnet sich der aus der Beleuchtungsabhängigkeit von  $U_{oc}(I_L)$  ermittelte Idealitätsfaktor  $n_{id,I}$  bei Raumtemperatur zu  $n_{id,I} = 1,46 \pm 0,02$ . Eine Abweichung des Verhaltens von  $n = 1$  wurde zuerst in anorganischen p-n-Übergängen gemessen und auf die Erhöhung der Ladungsträgerrekombination durch Fallen in der Raumladungszone zurückgeführt [138]. Werte bis  $n = 2$ , die auf eine vollständige Rekombination der Ladungsträger an Fallenstellen hinweisen, konnten durch diese Vorgänge nach dem Shockley-Read-Hall (SRH) Formalismus erklärt werden, wohingegen  $n = 1$  einer rein bimolekularen Rekombination entspricht [139, 140].

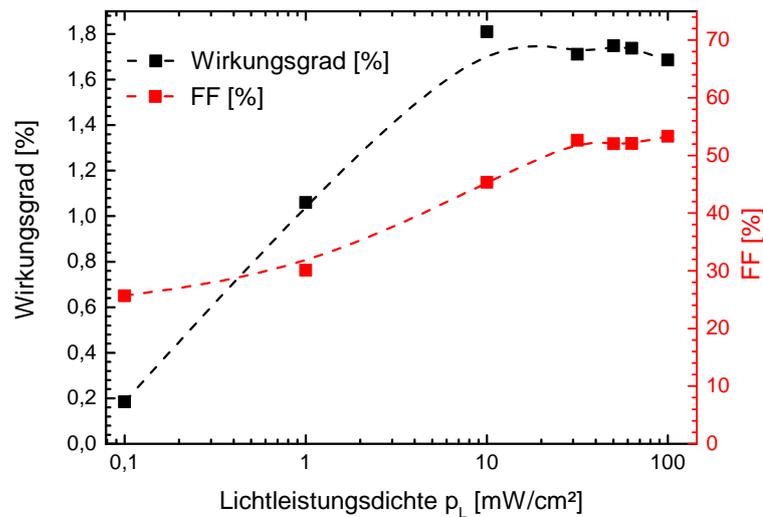


Abbildung 4.15: Wirkungsgrad und Füllfaktor (FF) der Solarzelle in Abhängigkeit der Lichtleistungsdichte des Sonnensimulators. Gestrichelte Linien dienen der optischen Führung.

Ähnlich zu Stromdichte und Spannung steigt auch der Füllfaktor der Solarzellen bei Erhöhung der Lichtleistungsdichte, wie in Abb. 4.15 zu sehen ist. Dies ist insbesondere dem schwindenden Einfluss des Parallelwiderstandes bei höheren Intensitäten geschuldet. Durch diesen erreichen die Kennlinien für Lichtleistungsdichten von  $I_L < 10 \text{ mW/cm}^2$  bereits vor dem Abknicken die offene Klemmspannung  $U_{oc}$ , wie aus Abb. 4.13 ersichtlich ist. Ab  $32 \text{ mW/cm}^2$  ist ein nahezu konstanter Füllfaktor (FF) von 53 % zu beobachten. Der ebenfalls dargestellte Wirkungsgrad erfährt einen enormen Anstieg von 0,19 % bei  $0,1 \text{ mW/cm}^2$  bis zu einem Maximum von 1,81 %

bei  $10 \text{ mW/cm}^2$  Lichtleistungsdichte. Dieser steile Anstieg resultiert insbesondere aus der starken Erhöhung der offenen Klemmspannung und der damit verbundenen Steigerung von  $FF$ . Der anschließende leichte Rückgang von  $\eta$  bis auf  $1,69 \%$  bei einer Sonne (AM1.5G) wird hauptsächlich der nicht-linearen Abhängigkeit von  $j_{sc}$  und  $I_L$  in Abb. 4.14 a) aufgrund des Anteils bimolekularer Rekombination zugeschrieben.

### Diskussion

Auf den ersten Blick steht der große Einfluss bimolekularer Rekombinationsprozesse auf den Idealitätsfaktor von  $n_{id,I} = 1,46 \pm 0,02$  im Gegensatz zur Dominanz monomolekularer Rekombinationsmechanismen aus der Beleuchtungsabhängigkeit von  $j_{sc}$  (Abb. 4.14 a)). Eine Erklärung liegt im Aufbau der Bilagen-Solarzelle. Unter Kurzschlussbedingungen werden Exzitonen an der Grenzfläche getrennt und freie Elektronen und Löcher aufgrund des internen Feldes und der Ladungsträgerdichtegradienten in den beiden molekularen Transportschichten an die jeweiligen Elektroden transportiert. Diese räumliche Trennung der Ladungsträger macht eine bimolekulare Rekombination unwahrscheinlich. Der dominierende, monomolekulare Verlustmechanismus ist somit geminaler Ursache bzw. kann der Rekombination unter Einbeziehung von Fallenzuständen zugeschrieben werden. In Fallen befindliche Ladungsträger können prinzipiell auch zu einem Quenching von Exzitonen führen, das ebenfalls zu einer linearen Abhängigkeit ( $\alpha = 1$ ) von  $j_{sc}$  und  $I_L$  führt und nicht von monomolekularer Ladungsträgerrekombination zu unterscheiden ist. Dieser Einfluss wird in Abschnitt 4.4.6 näher untersucht.

Im Gegensatz zu Kurzschlussbedingungen kompensiert bei *open circuit*-Bedingungen, d. h. bei  $U_{oc}$ , der in Richtung Heterogrenzfläche gerichtete Driftbeitrag den Diffusionsstrom der Ladungsträger. Aus der dadurch stark erhöhten Konzentration der Ladungsträger an der D/A-Grenzfläche resultiert eine relative Zunahme der bimolekularen Rekombination in qualitativer Übereinstimmung mit dem Idealitätsfaktor von  $n_{id,I} = 1,46 \pm 0,02$ .

Ein ähnliches Verhalten wurde auch für polymerbasierte *bulk heterojunction* (BHJ)-Solarzellen detektiert, deren Übergang von bimolekularer (für  $U_{oc}$ ) zu monomolekularer Rekombination (für  $j_{sc}$ ) auf eine Verringerung der Ladungsträgerdichte zurückgeführt wurde, wodurch die Wechselwirkung freier Ladungsträger untereinander unwahrscheinlicher wird [141, 142]. So wurde die mittlere Anzahl von Elektronen und Löchern pro Domäne, bei Domänengrößen im Bereich von  $10^{-17} \text{ cm}^3$ , unter Kurzschlussbedingungen auf  $< 1$  berechnet [141].

### 4.3.2 Temperaturabhängigkeit

Aus der Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Solarzellenparameter können Informationen über den Ladungstransport und die Verlustmechanismen sowie über die inhärenten Eigenschaften der Materialkombination, wie beispielsweise die effektive Bandlücke  $E_{eff}$ , gewonnen werden. Zur Änderung der Temperatur wurde die im vorigen Abschnitt diskutierte planare Solarzelle der Schichtfolge

$$\text{ITO} / \text{PEDOT:PSS} / \text{DIP (30 nm)} / \text{C}_{60} \text{ (35 nm)} / \text{BPhen (5 nm)} / \text{Ag (70 nm)}$$

während der Strom-Spannungsmessungen in einem Glasrohr durch einen erwärmten Stickstoffstrom erhitzt (siehe Abb. 3.6). Die Messungen wurden jeweils zwischen den spannungsabhängigen Photolumineszenzmessungen in Abschnitt 4.4.6 an derselben Solarzelle durchgeführt. Wie in Kapitel 3.6 beschrieben, wurde die Probe, deren Kontakt 2 mm im Durchmesser besitzt, monochromatisch mit einem cw-Laser der Wellenlänge 532 nm bei einer Lichtleistung von 0,23 mW beleuchtet. Dessen Gauss-Profil besitzt eine Halbwertsbreite von etwa einem Millimeter, woraus sich die Leistungsdichte zu etwa 29 mW/cm<sup>2</sup> berechnet. Aufgrund der geringen Schichtdicken und der relativ geringen Querleitfähigkeit der Solarzellen bleiben die generierten Ladungsträger hauptsächlich auf den beleuchteten Bereich lokalisiert. Daher wird die aktive Fläche der Zellen für die Hellkennlinien als die beleuchtete Fläche  $A_{ill} = 0,25 \cdot \pi \text{ mm}^2$  definiert. Dies ist insbesondere dadurch gerechtfertigt, dass die Auswertung auf den vierten Quadranten beschränkt ist, dessen Verhalten durch die Extraktion der generierten Ladungsträger und deren Verteilung bestimmt wird. Im Gegensatz dazu wird für die Dunkelkennlinien der gesamte Metallkontakt von  $A = 1 \cdot \pi \text{ mm}^2$  berücksichtigt. Die in einem Temperaturbereich von 298 K bis 393 K aufgenommenen Hellkennlinien sind in Abb. 4.16 dargestellt. Während sich Füllfaktor und Kurzschlussströme nur wenig ändern, ist eine monotone Abnahme der offenen Klemmspannung  $U_{oc}$  von 0,81 V auf 0,62 V mit steigender Temperatur zu beobachten.

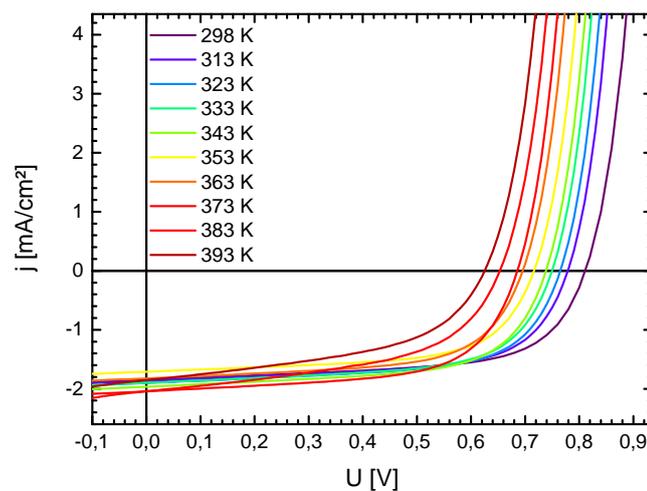


Abbildung 4.16: Änderung der  $j(U)$ -Hellkennlinien für Temperaturen zwischen 298 K und 393 K einer Solarzelle der Schichtfolge: ITO / PEDOT:PSS / DIP (30) / C<sub>60</sub> (35) / BPhen (5) / Ag (70).

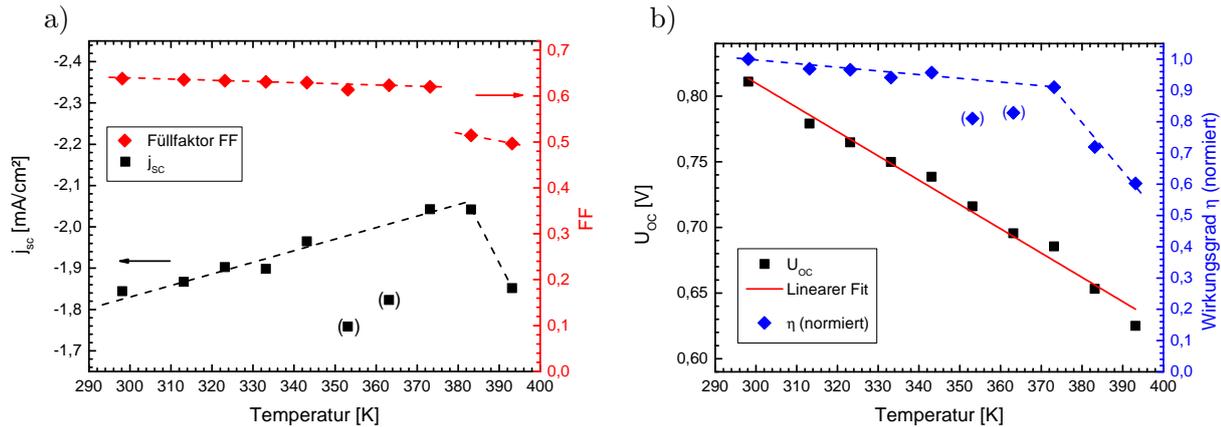


Abbildung 4.17: a) Verhalten der Kurzschlussstromdichte  $j_{sc}$  und des Füllfaktors  $FF$  zwischen 298 K und 293 K und b) Temperaturabhängigkeit der offenen Klemmspannung  $U_{oc}$  und des Wirkungsgrades  $\eta$ . In Klammern befindliche Datenpunkte sind vermutlich aufgrund einer unvollständigen Beleuchtung der Probe verschoben und werden bei der weiteren Datenanalyse nicht berücksichtigt. Gestrichelte Linien dienen der optischen Führung.

Die aus Abb. 4.16 gewonnenen Kenndaten sind in Abhängigkeit der Temperatur in Abb. 4.17 dargestellt. Wie in Abb. 4.17 a) zu sehen ist, bleibt der Füllfaktor im Bereich von 298 K und 373 K nahezu konstant bei Werten von 62 % bis 64 %. Für höhere Temperaturen ist ein Abfall der Füllfaktoren auf etwa 50 % zu sehen, der aus einer erhöhten Steigung der Kennlinien in Abb. 4.16 bei  $U = 0$  V resultiert. Bei den Kurzschlussströmen ist eine Erhöhung des Betrages von  $j_{sc}$  mit steigender Temperatur bis 383 K zu beobachten. Ähnlich zum Füllfaktor ist ein Abfall der Stromdichte bei hohen Temperaturen zu sehen, welcher bei 393 K einer Verringerung von 23 % des Betrags bei 373 K entspricht. Für zwei der Messungen (bei 353 K und 363 K) wurden etwa 10 % niedrigere Kurzschlussstromdichten aus den Kennlinien bestimmt, als aus dem Temperaturtrend zu erwarten wären. Dies resultiert vermutlich aus minimalen Verschiebungen der Probe relativ zum Laserstrahl während der Temperaturänderungen im Stickstoffstrom, weshalb diese Datenpunkte bei der weiteren Betrachtung ausgeschlossen werden. Aufgrund ihrer logarithmischen Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke ist die offene Klemmspannung  $U_{oc}$  nur in sehr geringem Ausmaß von den Abweichungen betroffen. So ist ein linearer Rückgang von  $U_{oc}$  mit steigender Temperatur im Bereich von 298 K bis 393 K zu beobachten. Der Wirkungsgrad  $\eta$  der Solarzelle ist, normiert auf den Wert bei 298 K, in Abb. 4.17 b) dargestellt. Dabei wirkt die im Allgemeinen kontinuierliche Stromzunahme dem linearen Spannungsabfall entgegen, sodass die Solarzelle bei 373 K noch 91 % des Raumtemperaturwirkungsgrades besitzt. Bei noch höheren Temperaturen bewirkt das Einbrechen des Füllfaktors und der Stromdichte bei 393 K eine Reduktion von  $\eta$  um etwa 30 %.

Die in Abb. 4.17 b) beobachtete Reziprozität von  $U_{oc}$  und  $T$  entspricht den Erwartungen nach Gl. 2.33 und wurde bereits für andere Materialsysteme nachgewiesen [143, 144]. Aus der Extrapolation des linearen Fits nach  $T = 0$  K ergibt sich unter Berücksichtigung eines möglichen Grenzflächendipols  $\Delta$ :  $qU_{oc}(0V) = \Delta + E_{eff} = (1,36 \pm 0,03)$  eV. Dieser Wert stimmt gut mit

der von Hörmann et al. ermittelten effektiven Bandlücke  $E_{eff} = 1,42$  eV in DIP/C<sub>60</sub>-Solarzellen überein [145]. Eine Erklärung der geringen Diskrepanz bietet das Auftreten eines Grenzflächen-dipols  $\Delta$  in den Solarzellen, welcher die offene Klemmspannung der photovoltaischen Zellen herabsetzen könnte.

Nach Gl. 2.33 besteht folgender Zusammenhang zwischen der Steigung von  $m = -1,85 \cdot 10^{-3}$  V/K des linearen Fits in Abb. 4.17 b) und den Ladungsträgerdichten im Donator und Akzeptor an der gemeinsamen Grenzfläche:

$$\frac{m}{q} = \frac{\partial U_{oc}}{\partial T} = \frac{k_B}{q} \cdot \ln \left( \frac{n_{D/A} \cdot p_{D/A}}{N_A N_D} \right). \quad (4.2)$$

Unter der Annahme, dass die Besetzungsdichten von Elektronen und Löchern etwa gleich sind folgt:

$$\frac{n_{D/A}}{N_A} \approx \frac{p_{D/A}}{N_D} \Rightarrow \frac{n}{N} = \sqrt{\exp \left( \frac{m}{k_B} \right)} = (2,2 \pm 1,3) \cdot 10^{-5}. \quad (4.3)$$

Der große Fehler ergibt sich aus der exponentiellen Abhängigkeit, weshalb schon kleine Änderungen von  $m$  eine Rolle spielen. Bei schmalen Bändern, wie sie in van-der-Waals-gebundenen Systemen vorliegen, kann die Zustandsdichte  $N$  gleich der Molekular-dichte im Kristall gesetzt werden [23]. Dies ist insofern intuitiv, als dass jedes Molekül einfach positiv oder negativ geladen sein kann. Eine zweifache Aufladung eines Moleküls ist in Hinblick auf die hier betrachteten geringen Besetzungsdichten unwahrscheinlich. Die Zustandsdichte in DIP ist daher  $N \approx 1 \text{ nm}^{-3}$ , die Ladungsträgerdichte an der D/A-Grenzfläche beträgt somit  $n = (2,2 \pm 1,3) \cdot 10^{-5} \text{ nm}^{-3}$  [89].

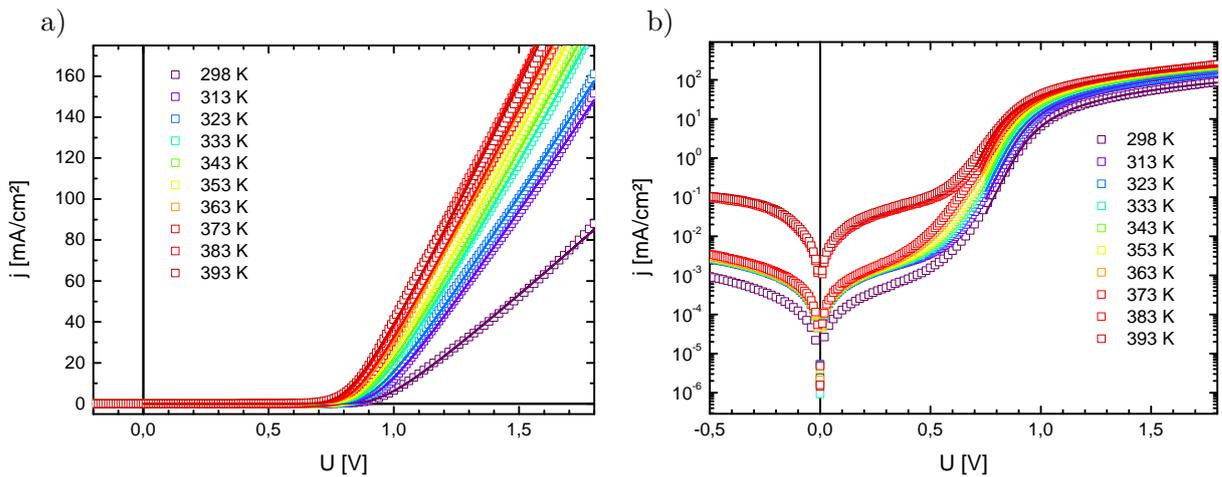


Abbildung 4.18: a)  $j(U)$ -Dunkelkennlinien der Solarzelle aus Abb. 4.16 für Temperaturen zwischen 298 K und 393 K in a) linearer und b) logarithmischer Auftragung. Durchgezogene Linien entsprechen Fits nach Gl. 2.23.

Zusätzlich zu den beleuchteten  $j(U)$ -Kennlinien wurden im selben Temperaturbereich Dunkelkennlinien aufgenommen, die in Abb. 4.18 dargestellt sind. In der linearen Auftragung

(Abb. 4.18 a)) ist das exponentielle Diodenverhalten der Kennlinien zu erkennen. Bei Erhöhung der Temperatur ist eine Injektion von Ladungsträgern bei niedrigeren Spannungen sowie ein steilerer Anstieg der Stromdichte im positiven Spannungsbereich zu beobachten. In der logarithmischen Auftragung in Abb. 4.18 b) ist für höhere Temperaturen außerdem ein Anstieg der Stromdichte bei negativen Spannungen zu erkennen. Dies gilt insbesondere für die Messungen bei 383 K und 393 K, bei denen im Sperrbereich bei  $U = -0,5$  V eine Erhöhung der Stromdichte um mehr als eine Größenordnung von  $0,003$  mA/cm<sup>2</sup> ( $T = 373$  K) auf  $0,1$  mA/cm<sup>2</sup> detektiert wurde. Zur Identifizierung der Ursachen für dieses Verhalten wurde die modifizierte Shockley Gleichung (Gl. 2.23), die bereits erfolgreich für die Beschreibung der Kennlinien organischer photovoltaischer Zellen verwendet wurde [74, 146], an die Dunkelkennlinien bei den verschiedenen Temperaturen angepasst. Um die Anzahl der freien Parameter zu reduzieren, wurde der parallele Widerstand  $R_p$  in der Fit-Funktion vernachlässigt, was aufgrund des kleinen Strombeitrags für den angepassten Bereich der Kennlinien in Abb. 4.18 gerechtfertigt erscheint.  $R_p$  wurde stattdessen anhand der Steigung der Kennlinien um 0 V bestimmt. Die jeweiligen Fitfunktionen sind als durchgezogene Linien in Abb. 4.18 a) und b) eingezeichnet, die ermittelten Parameter der Fit-Funktion sind in Abb. 4.19 a) und b) gezeigt.

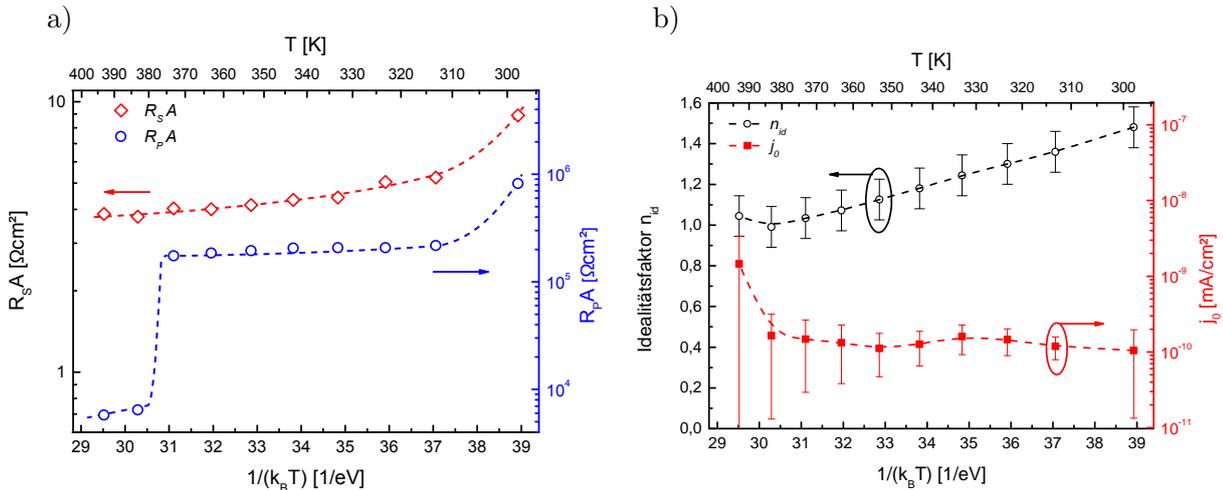


Abbildung 4.19: a) Flächenbereinigter serieller und paralleler Widerstand  $R_s A$  bzw.  $R_p A$ , sowie b) Idealitätsfaktor  $n_{id}$  und Sättigungsstromdichte  $j_0$  der DIP/C<sub>60</sub>-Solarzelle aus Abb. 4.18 in Abhängigkeit der Temperatur.  $R_s A$ ,  $n_{id}$  und  $j_0$  wurden durch Anpassung von Gl. 2.23 an die Dunkelkennlinien bestimmt. Gestrichelte Linien dienen der optischen Führung.

In Abb. 4.19 a) ist bei Erhöhung der Temperatur sowohl für  $R_p A$  als auch  $R_s A$  ein Rückgang zu beobachten. Insbesondere ist bei der ersten Temperaturerhöhung von Raumtemperatur auf 313 K ein starker Rückgang des flächenbereinigten Parallelwiderstands von  $8,4 \cdot 10^5$  Ωcm<sup>2</sup> auf  $2,2 \cdot 10^5$  Ωcm<sup>2</sup> auffällig. Nach einem sehr geringen Abfall bis 373 K ist eine weitere starke Abnahme bei 383 K um mehr als eine Größenordnung auf  $6,4 \cdot 10^3$  Ωcm<sup>2</sup> zu sehen. Während der erste starke Abfall von  $R_p A$  keinen Einfluss auf den Füllfaktor und damit auf den Wirkungsgrad besitzt, resultiert der geringe parallele Widerstand im kΩcm<sup>2</sup>-Bereich oberhalb von 383 K in einer

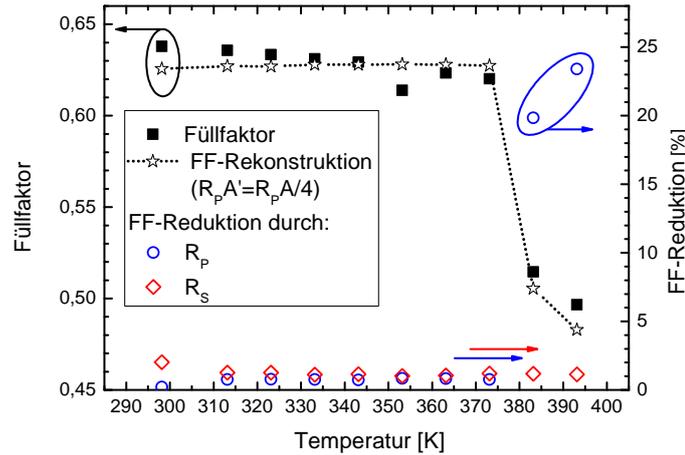


Abbildung 4.20: Rekonstruktion der Temperaturabhängigkeit des Füllfaktors durch den Einfluss von parallelem und seriellem Widerstand (linke Achse), deren Anteil an der Reduktion des Füllfaktors zusätzlich angegeben ist (rechte Achse).

Verringerung des Füllfaktors von 61 % auf 50 %. Im Gegensatz zu  $R_p A$  sind die Änderungen des seriellen Widerstandes sehr gering. Nach einem Abfall von  $8,9 \Omega\text{cm}^2$  auf  $5,2 \Omega\text{cm}^2$  bei 313 K ergibt sich ein kontinuierlicher, sehr schwacher Rückgang von  $R_s A$  bis auf  $3,8 \Omega\text{cm}^2$  bei 393 K. Die seriellen und parallelen Widerstände von Solarzellen sind von großer Bedeutung, da sie den Füllfaktor der Zellen massiv beeinflussen können. Die Beeinflussung des Füllfaktors durch  $R_s$  und  $R_p$  kann durch

$$FF(R_s, R_p) \approx FF(0, \infty) \left( 1 - \frac{j_{sc} R_s A}{U_{oc}} - \frac{U_{oc}}{j_{sc} R_p A'} \right) \quad (4.4)$$

beschrieben werden [147]. In Abb. 4.20 ist die berechnete Füllfaktoränderung mit der Temperatur für die jeweiligen Widerstände der Solarzelle nach Gl. 4.4 abgebildet. Es ist zu beachten, dass sich der parallele Widerstand auf die gesamte Fläche des Kontaktes  $A$  und nicht nur auf die beleuchtete Fläche  $A_{ill}$  auswirkt. Daher beträgt die Fläche, auf die sich  $j_{sc}$  bezieht,  $1/4$  der Fläche, die für  $R_p$  relevant ist. Aus diesem Grund ist auch der Einfluss von *Shunts* auf den Füllfaktor bei den hier durchgeführten Messungen vervierfacht, was einer Verminderung des parallelen Widerstandes bezogen auf  $A_{ill}$  gleichkommt. Für eine Rekonstruktion des Füllfaktors im vierten Quadranten muss der Parallelwiderstand deshalb auf ein Viertel reduziert werden ( $R_p A' = R_p \frac{A}{4}$ ). Durch die separate Auftragung der Anteile von seriellem und parallelem Widerstand an der Füllfaktorreduktion ist ersichtlich, dass der starke Abfall des Füllfaktors oberhalb von 373 K allein auf die Änderung des Parallelwiderstandes zurückgeführt werden kann. Der Einfluss des seriellen Widerstandes ist dagegen mit einer Abnahme von 1 % bis 2 % über den gesamten Temperaturbereich vernachlässigbar.

Der Idealitätsfaktor in Abb. 4.19 b) ist mit  $n_{id} = 1,48 \pm 0,10$  bei Raumtemperatur in Übereinstimmung mit dem Wert, der aus der Intensitätsabhängigkeit von  $U_{oc}$  der Solarzelle ermittelt wurde ( $n_{id,I} = 1,46 \pm 0,02$ ). Durch die Auftragung gegen die thermische Energie in Abb. 4.19 b)

wird bei der Verringerung von  $n_{id}$  mit steigender Temperatur eine direkte Proportionalität  $n_{id} \propto 1/k_B T$  ersichtlich, was den Beobachtungen an Solarzellen aus unterschiedlichen organischen Halbleitermaterialien entspricht [145,148–150]. Vandeval et al. begründen eine Abweichung des Idealitätsfaktors von Eins durch die Tatsache, dass die Effizienz der Rekombination an der D/A-Grenzfläche von der Ladungsträgerdichte abhängig ist und sich deshalb mit der injizierten Stromdichte ändert [144].

Für die Sättigungsstromdichte  $j_0$  wurden, mit Ausnahme des stark fehlerbehafteten Wertes bei 393 K, nahezu konstante Werte um  $(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$  mA/cm<sup>2</sup> ermittelt, die in Abb. 4.19 b) dargestellt sind. Die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsstromdichte  $j_0$  kann für anorganische Solarzellen mit

$$j_0 = j_{00} \exp\left(-\frac{\Delta E}{n_{id} k_B T}\right) \quad (4.5)$$

beschrieben werden [151]. Die Gültigkeit von Gl. 4.5 für organische Solarzellen wurde bereits für verschiedene polymere und molekulare Halbleitermaterialien nachgewiesen, wobei  $\Delta E$  der effektiven Bandlücke  $E_{eff}$  (vgl. Abschnitt 2.2.4) der Solarzellen entsprach [152,153]. Von Hörmann et al. wurde eine Übereinstimmung der Aktivierungsenergie der Sättigungsstromdichte  $\Delta E$  sowohl mit der niedrigsten Energie des strahlenden Übergangs  $E_{CT}$  zwischen LUCO des Akzeptors und HOCO des Donators an der Heterogrenzfläche als auch mit der effektiven Bandlücke  $E_{eff} = |HOCO_D| - |LUCO_A|$  gefunden [145]. In Abb. 4.21 wurde diese anhand der Steigung durch Auftragung von  $n_{id,d} \ln j_0$  gegen  $1/k_B T$  zu  $\Delta E = 1,34 \pm 0,02$  eV bestimmt. Dieser Wert steht in sehr guter Übereinstimmung mit der aus der Extrapolation der offenen Klemmspannung gewonnenen Energie:  $qU_{oc}(T = 0K) = \Delta + E_{Eff} = (1,36 \pm 0,03)$  eV. Hierbei wurde in Gl. 4.5 vor der Anwendung des Logarithmus auf  $j_0$  durch die Einheit von  $j_0$  geteilt.  $j_{00}$  ist die Stromdichte der Majoritätsladungsträger, bei der Drift- und Diffusionsanteil der Ladungsträgerbewegung identisch werden [77].

## Diskussion

Die temperaturabhängige Charakterisierung der  $j(U)$ -Kennlinien und die anschließende Anpassung der Shockley-Gleichung ermöglichen die Ermittlung der intrinsischen Materialparameter und deren Zuordnung zu mikroskopischen Vorgängen in den photovoltaischen Zellen. Die abrupte Reduktion des parallelen Widerstandes  $R_p$  bei Temperaturen über 373 K (Abb. 4.19), die für die Verringerung des FF verantwortlich ist (Abb. 4.20), kann durch die Entstehung von Shunts erklärt werden. Durch die erhöhte thermische Energie wird die Migration von Ag-Atomen in die Solarzelle erleichtert, sodass sich der Parallelwiderstand bei einer Temperatur über 373 K durch die Bildung mikroskopischer, leitfähiger Pfade aus Metallclustern zwischen den Elektroden verringern kann. Diese Effekte scheinen durch die angelegten Spannungen begünstigt zu werden, da

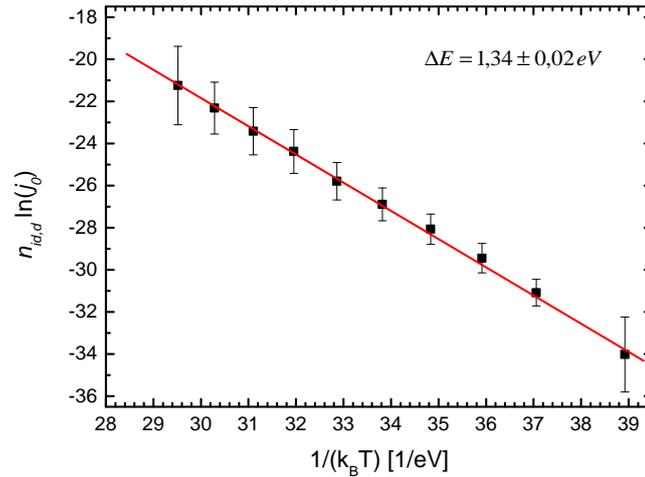


Abbildung 4.21: Auftragung von  $n_{id,d} \ln(j_0)$  gegen  $1/(k_B T)$  zur Ermittlung der Aktivierungsenergie  $\Delta E$  der Sättigungsspannung.

die Solarzelle zuvor für drei Stunden bei 398 K in der Vakuumkammer ohne degradative Effekte ausgeheizt wurde. Hierzu wurde in organischen Leuchtdioden das Phänomen der Migration von Metallatomen in die aktiven Halbleiterschichten beobachtet, die durch eine angelegte Gleichspannung verstärkt wird (Elektromigration), was diese Interpretation unterstützt [154, 155]. Im Gegensatz dazu konnte von Dürr et al. an Goldschichten auf DIP-Lagen mittels Röntgenbeugung und Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie auch ohne angelegte Spannung ein Eindringen der Metallatome ab 373 K ermittelt werden [156]. Vermutlich ist die höhere thermische Stabilität der Solarzellen, die sich in einer Abnahme des Wirkungsgrades bei 373 K von weniger als 10 % im Vergleich zum Raumtemperaturwert zeigt, auf die schützende BPhen-Schicht zurückzuführen (vgl. Abschnitt 4.2).

Die Änderungen des seriellen Widerstandes sind in dem betrachteten Temperaturbereich gering. Starke Änderungen wurden dagegen bei Tieftemperaturmessungen der  $j(U)$ -Kennlinien von DIP/C<sub>60</sub>-Solarzellen in Ref. [157] unterhalb von 270 K ermittelt, wobei die flächenkorrigierten Widerstände mehr als  $R_s A = 100 \Omega \text{cm}^2$  bei 130 K erreichten. Aus dem exponentiellen Anstieg von  $R_s$  mit sinkender Temperatur unterhalb von 270 K, der auf die Änderung der Ladungsträgerbeweglichkeit zurückgeführt wurde, konnte J. Kraus einen thermisch aktivierten Transport nach  $\mu \propto 1/R_s \propto \exp(-E_{a,R_s}/k_B T)$  mit einer Aktivierungsenergie von  $E_{a,R_s}^{Lit} \approx 0,21 \text{ eV}$  bestimmen, während sie für höhere Temperaturen bis 350 K nahezu konstante flächenkorrigierte serielle Widerstände zwischen  $4 \Omega \text{cm}^2$  und  $10 \Omega \text{cm}^2$  ermittelte. Diese geringen Änderungen im Bereich oberhalb von Raumtemperatur sind in Übereinstimmung mit den seriellen Widerständen in Abb. 4.19 a). Ein Fit dieser Widerstände nach  $R_s \propto \exp(E_{a,R_s}/k_B T)$  für  $T > 313 \text{ K}$  ergibt eine Aktivierungsenergie von  $E_{a,R_s} \approx 47 \pm 5 \text{ meV}$ . Sie ist etwa doppelt so groß wie die thermische Energie  $k_B T$  bei Raumtemperatur und könnte aus einem thermisch aktivierten Ladungstransport über die Kristallitgrenzen innerhalb der Schichten resultieren. Die Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit mit der Temperatur liefert eine mögliche Erklärung für den Anstieg der Stromdichte in Abb. 4.17 a). Allerdings ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der

Stromdichte bei Annahme eines thermisch aktivierten Transports nach  $j_{sc} \propto \exp(-E_{a,jsc}/k_B T)$  eine deutlich geringere Aktivierungsenergie von  $E_{a,jsc} = 13 \pm 1$  meV. Die Abnahme des seriellen Widerstandes mit steigender Temperatur ist daher nicht allein ausschlaggebend für die beobachtete Erhöhung der Stromdichte. Zusätzliche Effekte auf die Stromdichte können auch durch einen verbesserten Exzitonentransport zur D/A-Grenzfläche erklärt werden. So konnte von Topczak et al. ein thermisch aktivierter Exzitonentransport in DIP-Schichten mit einer schichtdickenabhängigen Aktivierungsenergie von  $E_{a,DIP} = 12 - 21$  meV für  $d_{DIP} = 30 - 290$  nm ermittelt werden, deren Variation auf den Gradienten des Exzitonendichteprofiles zurückgeführt wurde [129]. In C<sub>60</sub>-Dünnschichten wurde zwischen 80 K und 300 K für den Exzitonentransport eine Aktivierungsenergie von  $E_{a,C60} = 25 \pm 15$  meV berechnet, welche mit einem *self-trapping* der Exzitonen durch die Relaxation der Moleküle erklärt wurde, die für C<sub>60</sub>-Einkristalle eine Energie im Bereich von 12 meV besitzt [158, 159]. Aufgrund der ähnlichen Aktivierungsenergien wird davon ausgegangen, dass das Temperaturverhalten von  $j_{sc}$  zwischen 297 K und 383 K durch den Exzitonentransport dominiert wird.

Die Übereinstimmung von  $qU_{oc}(0V) = \Delta + E_{eff} = 1,36 \pm 0,03$  eV mit der, aus den Dunkelkennlinien gewonnenen, Aktivierungsenergie der Sättigungsstromdichte von  $\Delta E = 1,34 \pm 0,02$  eV verdeutlicht den gleichen Ursprung der beiden Energiewerte, wie von Hörmann et al. diskutiert [145]. Die beiden Werte liegen etwa 0,07 eV unterhalb derer, die in Ref. [145] für DIP/C<sub>60</sub>-Solarzellen ermittelt wurden. Die Abweichung von den hier erlangten Werten kann der Präsenz eines effektiven Grenzflächendipols  $\Delta = 0,07 \pm 0,03$  eV zugeschrieben werden, der sowohl  $U_{oc}$  als auch  $\Delta E$  in den zugehörigen Dunkelkennlinien reduziert. Sie liegen damit noch im Bereich der mit Hilfe von Ultraviolett- und inverser Photoelektronenspektroskopie bestimmten effektiven Bandlücke von DIP/C<sub>60</sub>-Solarzellen von  $E_{eff} = |HOCO_D| - |LUCO_A| = 1,40 \pm 0,15$  eV [160].

Aus der Anpassung der Dunkelkennlinien konnte bei Raumtemperatur ein Idealitätsfaktor von  $n_{id} = 1,48 \pm 0,10$  ermittelt werden, der mit  $n_{id,I} = 1,46 \pm 0,02$  aus dem Verlauf der Beleuchtungsabhängigkeit der Spannung übereinstimmt. Das Temperaturverhalten des Idealitätsfaktors  $n_{id}$  in Abb. 4.19 b) steht in Übereinstimmung mit der Abnahme dieser Größe bei Temperaturhöhung, wie sie für verschiedene organische Materialien beobachtet wurde [148–150]. Nach Harada et al. kann in ungeordneten Systemen ein solches Verhalten durch eine Abweichung von der Einstein-Relation erklärt werden [148]. Die in dieser Arbeit hergestellten Dünnschichtsolarzellen besitzen jedoch eine recht hohe kristalline Ordnung, weshalb diese Interpretation zumindest angezweifelt werden darf. Kirchartz et al. beschreiben stattdessen den Einfluss von *tail states* in der Zustandsdichte auf den Idealitätsfaktor, die sowohl für ungeordnete als auch für geordnete Systeme von Bedeutung sind [135]. Neben Fallenzuständen an Korngrenzen führt demnach die thermisch induzierte Fluktuation der molekularen Ordnung und der elektrostatischen Umgebung selbst in defektfreien organischen Schichten zu Zuständen unterhalb der Transportenergie. Diese können zur Ladungsträgerrekombination beitragen, welche nach dem in Abschnitt 4.3.1 erwähnten Shockley-Read-Hall (SRH) Formalismus beschrieben werden kann. Bei Raumtemperatur sind demnach sowohl bimolekulare ( $n_{id} = 1$ ) als auch monomolekulare ( $n_{id} = 2$ ), fallenunterstützte Rekombinationsprozesse von Bedeutung. Die Abnahme von  $n_{id}$  in Abb. 4.19 b)

mit steigender Temperatur kann durch die effektive thermisch aktivierte Entleerung der besetzten Fallenzustände erklärt werden, sodass über 370 K bimolekulare Rekombinationsprozesse vorherrschend sind.

### 4.3.3 Zusammenfassung

Die Charakterisierung der ITO / PEDOT:PSS / DIP (30 nm) / C<sub>60</sub> (35 nm) / BPhen (5 nm) / Ag-Solarzelle bei Variation der Lichtleistungsdichte  $I_L$  weist eine Proportionalität  $j_{sc} \propto I_L^\alpha$  mit  $\alpha = 0,89$  auf, die auf einen geringen Einfluss bimolekularer Rekombinationsmechanismen schließen lässt. Aus  $U_{oc}(I_L)$  wurde der Idealitätsfaktor zu  $n_{id,I} = 1,46 \pm 0,02$  bestimmt, der aus dem zunehmenden Einfluss bimolekularer Rekombinationsprozesse resultiert. Diese Diskrepanz entsteht aus der räumlichen Trennung von Elektronen und Löchern in der Bilagen-Struktur sowie den unterschiedlichen Ladungsträgerdichten bei  $j_{sc}$  und  $U_{oc}$ . Während die Ladungsträger unter Kurzschlussbedingungen aufgrund des internen Feldes zu den Elektroden bewegt werden, wird die Ladungsträgerdichte bei  $U_{oc}$  an der D/A-Grenzfläche stark erhöht, sodass die bimolekulare Rekombination für diesen Fall ansteigt.

Die temperaturabhängigen Messungen wurden unter monochromatischer Laserbeleuchtung (532 nm) durchgeführt. Die Ladungsträgerdichte bei offener Klemmspannung im Bereich der D/A-Grenzfläche der Solarzelle wurde für die verwendete Laserleistungsdichte von 29 mW/cm<sup>2</sup> zu  $n = (2,2 \pm 1,3) \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$  berechnet. Bei Erhöhung der Temperatur zeigte sich eine hohe Stabilität der Bauteile bis etwa 373 K, mit einer geringen Abnahme des Wirkungsgrades um 10 % bezüglich des RT-Werts. Die effektive Bandlücke  $E_{eff}$  wurde zu  $E_{eff} = 1,36 \pm 0,03 \text{ eV}$  bestimmt, wobei der Vergleich mit der Literatur das Auftreten eines schwachen Grenzflächendipols  $\Delta = 0,07 \pm 0,03 \text{ eV}$  nahelegt.  $E_{eff}$  ist in guter Übereinstimmung mit der Aktivierungsenergie der Sättigungsstromdichte der Dunkelkennlinien  $\Delta E = 1,34 \pm 0,02 \text{ eV}$ , was den gemeinsamen Ursprung dieser beiden Parameter unterstreicht. Die Temperaturabhängigkeit der seriellen flächenkorrigierten Widerstände in den Dunkelkennlinien, die zwischen 3,8 Ωcm<sup>2</sup> und 8,9 Ωcm<sup>2</sup> betragen, wurde einem thermisch aktivierten Ladungstransport mit einer Aktivierungsenergie von  $E_{a,RS} = 47 \pm 5 \text{ meV}$  zugeschrieben. Die Kurzschlussstromdichte besitzt eine noch geringere Aktivierungsenergie von  $E_{a,jsc} = 13 \pm 1 \text{ meV}$ , die auf den Exzitonentransport in den organischen Halbleitern zurückgeführt wird. Die Bestimmung des Idealitätsfaktors aus der Beleuchtungsabhängigkeit und den Fits der Dunkelkennlinien ergab bei Raumtemperatur nahezu identische Werte von  $n_{id,I} = 1,46 \pm 0,02$  bzw.  $n_{id} = 1,48 \pm 0,10$ . Es konnte für  $n_{id}$  die Proportionalität  $n_{id} \propto 1/k_B T$  bestätigt werden, die durch eine effektive Abnahme monomolekularer, fallenunterstützter Rekombinationsprozesse mit steigender Temperatur erklärt werden kann. Während bei Raumtemperatur sowohl bimolekulare ( $n_{id} = 1$ ) als auch monomolekulare ( $n_{id} = 2$ ) Rekombination vorliegt, sind oberhalb von 370 K bimolekulare Rekombinationsprozesse vorherrschend.



## 4.4 Spektroskopische Untersuchung von Rekombinationsverlusten

Messungen der Lumineszenz organischer Solarzellen ermöglichen Aufschlüsse über die Rekombinationsmechanismen von Exzitonen und Ladungsträgern, die in den aktiven Schichten bzw. an deren Grenzflächen auftreten. Die spektrale Untersuchung der emittierten Strahlung ermöglicht daher einen direkten Einblick in photophysikalische Prozesse, welche zum Verlust exzitonischer Anregungen oder bereits getrennter Ladungsträger führen. Um die energetischen Verhältnisse dieser zugrundeliegenden Verlustmechanismen zu untersuchen, wurden temperaturabhängige Messungen der spektralen Photolumineszenz (PL) und Elektrolumineszenz (EL) an planaren Solarzellen der Schichtfolge:

$$\text{ITO} / \text{PEDOT:PSS} / \text{DIP} (30 \text{ nm}) / \text{C}_{60} (35 \text{ nm}) / \text{BPhen} (5 \text{ nm}) / \text{Ag} (70 \text{ nm})$$

durchgeführt. Diese Solarzellenarchitektur hat sich aufgrund ihrer Reproduzierbarkeit und Effizienz als prototypische Standardzelle in dieser Arbeit etabliert. Der für die Messungen verwendete Versuchsaufbau ist in Abschnitt 3.6 beschrieben.

### 4.4.1 Photolumineszenz (PL) von DIP

In Abb. 4.22 a) sind die Photolumineszenzspektren der zuvor beschriebenen DIP/C<sub>60</sub>-Solarzelle zusammen mit den Spektren von DIP- und C<sub>60</sub>/BPhen/Ag-Dünnschichten auf Glas aufgetragen. Wegen unterschiedlicher Messbedingungen sind die Intensitäten normiert und in willkürlichen Einheiten dargestellt. Da BPhen bei der Laserwellenlänge von 532 nm nicht absorbiert, entsprechen die PL-Linien der C<sub>60</sub>/BPhen/Ag-Dünnschicht denen einer reinen C<sub>60</sub>-Schicht. Dies wird durch die Übereinstimmung mit C<sub>60</sub>-PL-Spektren aus der Literatur bestätigt [161]. Bei Tieftemperaturmessungen konnten die einzelnen Peaks dort aufgelöst und einem Hauptmaximum bei 1,68 eV sowie schwächeren Übergängen bei 1,50 eV, 1,60 eV und 1,77 eV zugeordnet werden. Wie in Abschnitt 4.2.3 diskutiert, ist die Relaxation des S<sub>1</sub>-Zustandes von C<sub>60</sub> in den Grundzustand dipolverboten und die PL aufgrund der effektiven Interkombination zum Triplet-Zustand zusätzlich stark vermindert [132]. Das PL-Spektrum der Solarzelle ist daher durch die Lumineszenz der DIP-Schicht bestimmt, wie es auch an dem sehr geringen Intensitätsbeitrag des C<sub>60</sub> in Abb. 4.22 a) zu erkennen ist. Die charakteristischen Hauptmaxima der Solarzelle entsprechen den Messungen von Zhang et al. an DIP-Dünnschichten, die Emissionsbanden bei Energien von 1,81 eV, 1,97 eV und 2,14 eV beobachteten [162]. Obwohl die Emissionsspektren in erster Linie von den individuellen Moleküleigenschaften abhängen, sind beim Vergleich der DIP-Dünnschicht mit der Solarzelle Unterschiede der Intensitäten der einzelnen Übergänge auffällig. Diese werden durch Interferenzerscheinungen aufgrund der reflektierenden Silberkathode sowie durch unterschiedliche Wechselwirkungen der DIP-Moleküle mit ihrer Umgebung hervorgerufen. Letzteres ist durch Unterschiede der Wachstumsbedingungen auf dem ITO/PEDOT:PSS-Substrat bei der Solarzelle bzw. dem Glassubstrat bei der Dünnschicht gegeben, der in einer Disparität der Morphologien resultiert. So konnte in XRD-Messungen (nicht gezeigt) eine größere Kristallit-

#### 4. Experimentelle Ergebnisse

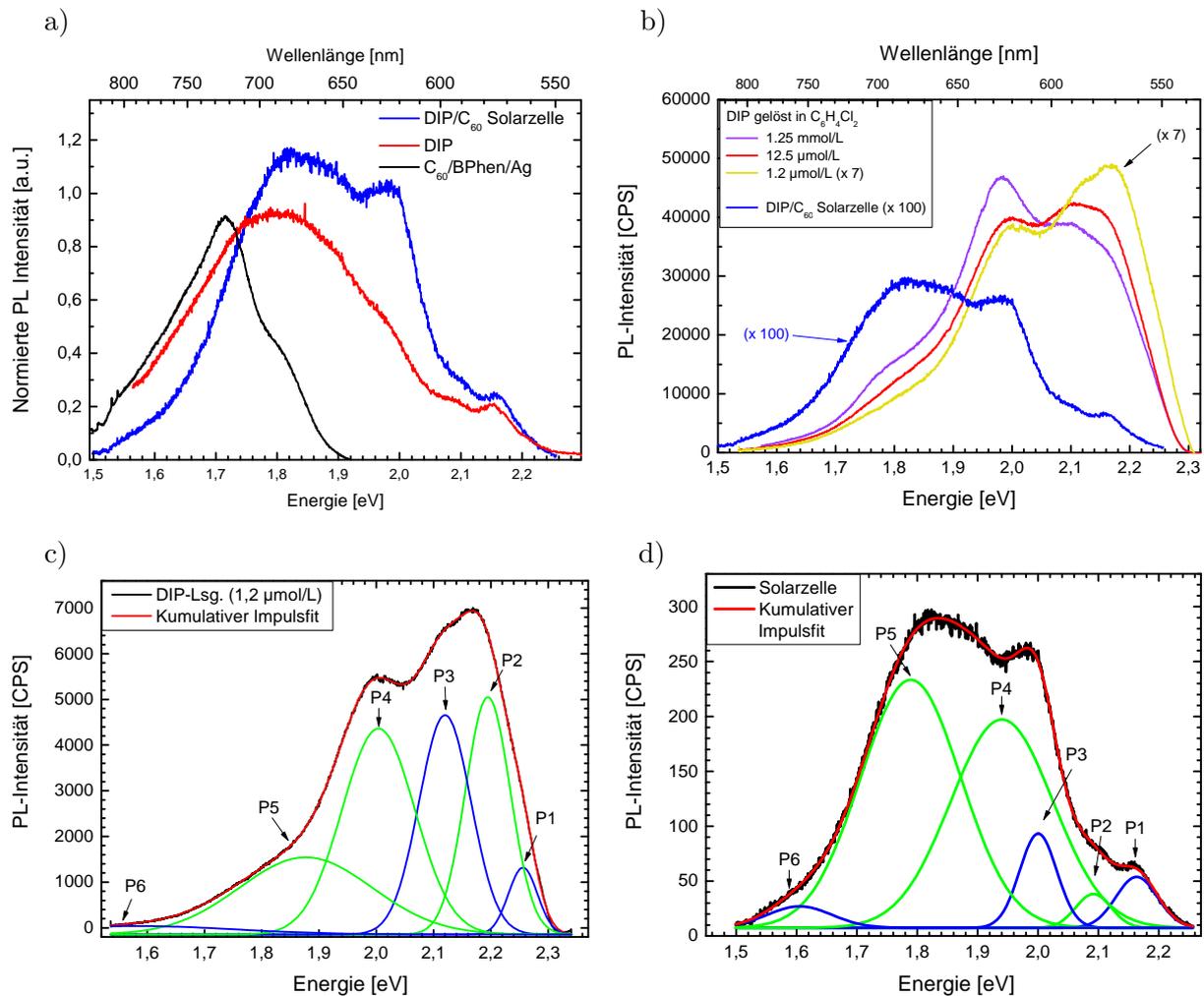


Abbildung 4.22: a) PL-Spektren einer planaren DIP(30 nm)/C<sub>60</sub>(35 nm)/BPhen/Ag-Solarzelle im Vergleich zu DIP- und C<sub>60</sub>/BPhen/Ag-Dünnschichten. b) Entwicklung der spektralen PL bei zunehmender Verdünnung einer Dichlorbenzol-DIP-Lösung in Relation zu der Solarzelle aus a). c) Anpassung der PL-Spektren der 1,2 µmol/L DIP-Lösung bzw. d) der Solarzelle durch jeweils sechs Gauß-Kurven.

ausdehnung in den auf Glassubstraten gewachsenen DIP-Schichten festgestellt werden.

Der Einfluss der Wechselwirkung der DIP-Moleküle untereinander auf das PL-Spektrum ist anhand der in Dichlorbenzol gelösten DIP-Moleküle unterschiedlicher Konzentration in Abb. 4.22 b) zu erkennen. Dazu wurden Lösungen mit Konzentrationen zwischen 1,2 µmol/L und 1,25 mmol/L hergestellt und in einer Küvette vermessen. Das erhaltene Spektrum wurde durch die PL einer nur mit Dichlorbenzol gefüllten Küvette korrigiert, wobei die Korrektur lediglich etwa 5 % des Messsignals betrug. Zur besseren Vergleichbarkeit der energetischen Veränderungen ist das Spektrum der stärksten Verdünnung um den Faktor 7 erhöht dargestellt. Die Photolumineszenzspektren des gelösten DIPs sowie der Solarzelle können mit jeweils sechs Gauß-Kurven rekonstruiert werden, welche die elektronischen Übergänge in verschiedene vibronische Subniveaus darstellen. Dies ist exemplarisch für die 1,2 µmol/L DIP-Lösung und die Solarzelle in Abb. 4.22 c) und d) gezeigt. Die Farben der einzelnen Gaußkurven kennzeichnen

Peak	DIP-Lsg. (1,2 $\mu\text{mol/L}$ ):			DIP-Lsg. (1,25 mmol/L):		
	$E$ [eV]	FWHM [meV]	$I_{rel}$ [%]	$E$ [eV]	FWHM [meV]	$I_{rel}$ [%]
1	$2,26 \pm 0,01$	$60 \pm 1$	4	$2,24 \pm 0,01$	$60 \pm 3$	2
2	$2,20 \pm 0,01$	$92 \pm 4$	21	$2,17 \pm 0,01$	$99 \pm 5$	18
3	$2,12 \pm 0,01$	$107 \pm 4$	23	$2,10 \pm 0,01$	$95 \pm 2$	16
4	$2,00 \pm 0,01$	$150 \pm 4$	30	$1,99 \pm 0,01$	$140 \pm 1$	38
5	$1,88 \pm 0,01$	$273 \pm 42$	20	$1,84 \pm 0,01$	$224 \pm 3$	25
6	$1,58 \pm 0,19$	$400 \pm 587$	2	$1,61 \pm 0,01$	$99 \pm 5$	1

Solarzelle			
Peak	$E$ [eV]	FWHM [meV]	$I_{rel}$ [%]
1	$2,16 \pm 0,01$	$81 \pm 3$	4
2	$2,09 \pm 0,01$	$69 \pm 15$	2
3	$2,00 \pm 0,01$	$73 \pm 6$	7
4	$1,94 \pm 0,01$	$200 \pm 41$	40
5	$1,79 \pm 0,02$	$195 \pm 13$	47
6	$1,61 \pm 0,01$	$126 \pm 6$	3

Tabelle 4.4: Energie  $E$ , Halbwertsbreite FWHM und relative Intensität  $I_{rel}$  der elektronischen PL-Übergänge zweier DIP-Lösungen sowie der Solarzelle aus Abb. 4.22 b), bestimmt durch Anpassung mehrerer Gauß-Funktionen.

Übergänge aus zwei unterschiedlichen Zuständen mit ihrer jeweiligen vibronischen Progression, was in Abschnitt 4.4.2 ausführlich diskutiert wird. Die Peakpositionen wurden so aus den Fits mit Standardabweichungen von weniger als 20 meV ermittelt, mit Ausnahme von Peak 6 der 1,2  $\mu\text{mol/L}$  DIP-Lösung, der aufgrund seiner geringen Höhe schwer vom Untergrund zu unterscheiden ist. Die erhaltenen Energien, die Halbwertsbreiten und die relativen Intensitäten der Übergänge sind in Tab. 4.4 zusammengefasst. Es ist zu bemerken, dass es möglich war, verschiedene konvergierende Fits an die jeweiligen Probenspektren anzupassen. Die verwendeten Anpassungen wurden aufgrund der geringsten berechneten Standardabweichungen sowie ihrer Konsistenz bei den unterschiedlichen Proben in Abb. 4.22 b) gewählt.

Nach der Kasha-Regel (vgl. Abschnitt 2.1.3) erfolgt die Emission aus dem vibronischen Grundzustand des  $S_1$ -Zustands in die verschiedenen Schwingungsniveaus des  $S_0$ -Grundzustands. Der energetisch höchste Übergang der 1,2  $\mu\text{mol/L}$  DIP-Lösung bei  $E = 2,26$  eV entspricht daher dem Übergang  $S_{1-0} \rightarrow S_{0-0}$  und die Peaks bei niedrigeren Energien den Übergängen in die jeweils nächsthöheren vibronischen Subniveaus des Grundzustandes. Ausgehend von der 1,2  $\mu\text{mol/L}$  DIP-Lösung hin zu einer Konzentration von 1,25 mmol/L ist eine geringe Rotverschiebung der einzelnen Übergänge um etwa  $\Delta E = 0,02$  eV und zusätzlich eine relative Erhöhung der niederenergetischen Übergänge zu beobachten. Dies wird einer stärkeren Wechselwirkung der DIP-Moleküle untereinander zugeschrieben, die durch die Bildung von Aggregaten in höherkonzentrierten Lösungen ermöglicht wird. Betrachtet man das Solarzellenspektrum, so ist im Vergleich zu der 1,2  $\mu\text{mol/L}$  DIP-Lösung neben einer Rotverschiebung von etwa  $\Delta E = 0,1$  eV der einzelnen Peaks eine weitere Intensitätserhöhung der niederenergetischen Übergänge zu beobachten.

Zur besseren Übersicht ist die Absorption in den  $S_1$ -Zustand für die  $1,2 \mu\text{mol/L}$  DIP-Lösung und für eine DIP-Dünnschicht zusammen mit der jeweiligen PL von Lösung und Solarzelle in Abb. 4.23 dargestellt. Da die DIP-Dünnschicht auf Glas aufgewachsen wurde, das wie PEDOT:PSS eine geringe Wechselwirkung mit den DIP-Molekülen zeigt, entspricht dessen Absorptionsspektrum im wesentlichen dem der DIP-Schicht in der Solarzelle (vgl. Abschnitt 4.1.2). Die starke, überlagerte Absorption der  $C_{60}$ -Schicht der Solarzelle kann auf diese Weise für den Vergleich mit der DIP-PL umgangen werden.

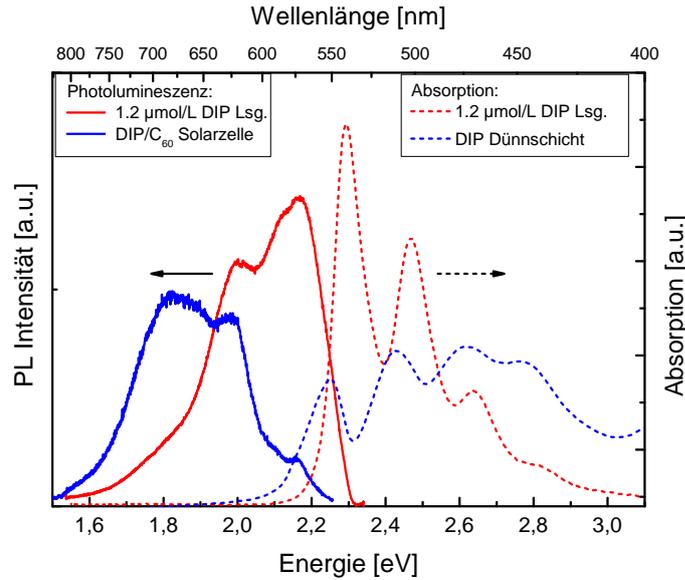


Abbildung 4.23: PL- und Absorptionsspektren einer DIP-Lösung der Konzentration  $1,2 \mu\text{mol/L}$  sowie einer DIP/ $C_{60}$ -Solarzelle. Aus dem Abstand der Übergänge in den jeweiligen vibronischen  $S_1$ - bzw.  $S_0$ -Grundzustand wurde eine Stokes-Verschiebung von  $\Delta E_{s,Lsg} = 44 \text{ meV}$  für die Lösung und  $\Delta E_{s,OPV} = 76 \text{ meV}$  für die Solarzelle ermittelt.

Durch den Vergleich von PL- und Absorptionsspektren ist die Bestimmung der Stokes-Verschiebung  $\Delta E_s$  in Lösung und Dünnschicht möglich. Aus dem Abstand der Energien der PL in den vibronischen Grundzustand (Tab. 4.4) und der deutlich sichtbaren Absorptionsübergänge in den vibronischen  $S_1$ -Grundzustand ergibt sich für die Lösung eine Stokes-Verschiebung von  $\Delta E_{s,Lsg} = 44 \text{ meV}$  und für die Solarzelle von  $\Delta E_{s,OPV} = 76 \text{ meV}$ . Beide Werte sind um etwa 30 % geringer als in Ref. [115] veröffentlicht, die relative Änderung von Lösung und Dünnschicht stimmt aber überein. Vermutlich ist die Abweichung auf die etwa zwei Größenordnungen höhere Konzentration der DIP-Lösung in Ref. [115] bzw. auf ein besser geordnetes Wachstum der nur 20 nm dicken DIP-Dünnschicht auf einem Si-Substrat zurückzuführen, welches eine deutlich geringere Rauheit als Glas und insbesondere die PEDOT:PSS-Oberfläche besitzt.

Die Zuordnung der einzelnen Übergänge erweist sich aufgrund der unterschiedlichen mikroskopischen Ursprünge als schwierig. So konnte die aus Ellipsometriemessungen ermittelte Absorption von DIP-Dünnschichten mit Hilfe eines Modells angepasst werden, welches superpositionierte exzitonische Zustände mit Frenkel- und CT-Charakter berücksichtigt [113]. Außerdem können

Fallenzustände an Korngrenzen zu weiteren elektronischen Übergängen geringerer Energie führen. Da die Einheitszellen der DIP-Dünnschichten jeweils zwei DIP-Moleküle enthalten, verdoppelt sich die Anzahl der Übergänge durch die Davydov-Aufspaltung (siehe Abschnitt 2.1.4). Allerdings besitzt in den DIP-Schichten nach Heinemeyer et al. eine der beiden Davydov-Komponenten, aufgrund der nahezu parallelen Ausrichtung der langen Molekülachsen beider Moleküle innerhalb der Einheitszelle, nur eine sehr schwache Dipolkopplungsstärke. Wegen dem daraus resultierenden Anteil von  $1,5 \cdot 10^{-4}$  an der Gesamtintensität der Übergänge in das erste Absorptionsband können die Übergänge dieser Davydov-Komponente in den Spektren vernachlässigt werden [113].

Die DIP-Konzentration der 1,25 mmol/L Lösung war bei den PL-Messungen groß genug, um die gesamte eingestrahlte Laserintensität in der durchleuchteten Strecke von 4,5 mm der Küvette zu absorbieren, wie UV-VIS-Messungen bei 532 nm Anregungswellenlänge bestätigten. Für die Solarzelle wurde eine Absorption von 35 % bei der Laserwellenlänge ermittelt, wobei nach einem Vergleich der simulierten Exzitonengeneration von DIP und  $C_{60}$  in Abb. 4.11 a) etwa 30 % davon auf die 30 nm dicke DIP-Schicht entfällt. Die niedrigere Absorption ist jedoch nicht ausreichend, die um mehr als zwei Größenordnungen geringere PL-Intensität der Solarzelle im Vergleich zur 1,25 mmol/L DIP-Lösung in Abb. 4.22 b) zu erklären. Diese Verminderung, die auf einem strahlungslosen Quenching-Prozess beruhen muss, kann durch die Exzitonendissoziation an der Grenzfläche zu  $C_{60}$  erklärt werden, welche Voraussetzung für eine hohe Ladungsträgergeneration der Solarzelle ist. Änderungen der Photolumineszenz von Solarzellen, wie sie beispielsweise bei Variation der Morphologie oder der Temperatur auftreten können, lassen daher Rückschlüsse auf den Exzitonentransport zur Donator/Akzeptor-Grenzfläche zu. Dies wird in den folgenden Abschnitten näher behandelt.

#### 4.4.2 Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz

Zur Messung der PL bei unterschiedlichen Temperaturen wurde die Solarzelle, wie in Abschnitt 3.6 beschrieben, in einem Stickstoffstrom zwischen 298 K und 393 K geheizt. Die gemessenen PL-Spektren sind, vom jeweiligen Untergrund bei ausgeschaltetem Laser bereinigt, in Abb. 4.24 abgebildet. Es ist eine kontinuierliche Abnahme der Gesamtphotolumineszenz zu beobachten, die sich insbesondere in den niederenergetischen Übergängen unterhalb von 2,0 eV zeigt. Die Abnahme der PL mit steigender Temperatur kann beispielsweise durch einen thermisch angeregten Transport der Exzitonen erklärt werden. Bei erhöhten Temperaturen ist die Wahrscheinlichkeit demnach höher, dass die Exzitonen die D/A-Grenzfläche der Solarzelle erreichen und dort dissoziieren. Allerdings ist für Peak 1 bei 2,16 eV eine Erhöhung der PL mit steigender Temperatur zu beobachten.

Daher wurden die PL-Spektren in Abb. 4.24 analog zum vorangehenden Kapitel jeweils mit Hilfe von sechs gauß-förmigen Anpassungsfunktionen gefittet (nicht gezeigt), wodurch die Temperaturabhängigkeit der einzelnen elektronischen Übergänge zugänglich wird. Die energetischen Positionen der Gauß-Funktionen sind in Abb. 4.25 a) als Funktion der Temperatur dargestellt.

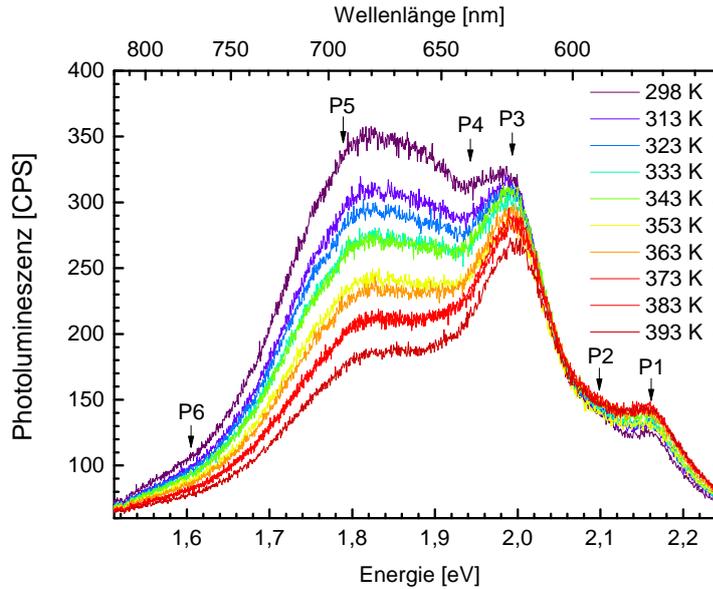


Abbildung 4.24: PL-Spektren einer planaren DIP (30 nm) / C<sub>60</sub>(35 nm)-Solarzelle für Temperaturen zwischen 298 K und 393 K.

Für die Übergänge höherer Energie (Peak 1 bis Peak 4) ist keine signifikante Energieänderung mit der Temperatur zu beobachten. Lediglich für Peak 5 ergibt sich eine leichte temperaturbedingte Energieerhöhung während bei Peak 6 ein Sprung in der gefitteten Peakposition ermittelt wurde. Letzteres könnte auf die Existenz eines zusätzlichen, siebten Peaks hinweisen, der bei höheren Temperaturen an Stärke gewinnt. Aufgrund der Breiten von Peak 5 und Peak 6 resultiert allerdings eine gegenseitige Abhängigkeit der beiden Gauß-Funktionen voneinander, die zu Fehlern in der Bestimmung der Peakposition führen kann.

Die Änderung der Intensität der jeweiligen Übergänge bei Variation der Temperatur ist in Abb. 4.25 b) gezeigt. Während bei Temperaturerhöhung für Peak 1, 3 und 6 eine Zunahme der Intensität zu beobachten ist, sinkt diese für Peak 2, 4 und 5. Durch die logarithmische Auftragung der integrierten Peak-Intensitäten in Abb. 4.25 b) gegen  $1/k_B T$ , ist eine thermisch aktivierte Änderung der PL ersichtlich, die durch die Fit-Funktion  $I_{PL} \propto e^{E_a/k_B T}$  beschrieben werden kann. Die daraus ermittelte Aktivierungsenergie  $E_a$  ist für die jeweiligen Peaks in Abb. 4.25 c) aufgetragen. Für die Peaks 2, 4 und 5 sind positive Werte von  $E_a$  zu beobachten, die für die Verminderung der PL-Gesamtintensität bei Temperaturerhöhung verantwortlich sind. So beträgt die Aktivierungsenergie 33 meV für Peak 2 und etwa 100 meV für Peak 4 und 5. Der energetische Abstand dieser Peaks von  $\Delta E_{4,2} = E_{P2} - E_{P4} = 152$  meV und  $\Delta E_{5,4} = 151$  meV stimmt hinreichend gut mit der energetisch niedrigsten und gleichzeitig ausgeprägtesten vibronischen *breathing* Mode ( $1283 \text{ cm}^{-1} = 159$  meV) überein, die mit Hilfe von resonanten Raman-Messungen an DIP-Dünnschichten auf SiO<sub>2</sub> gemessen wurde [114].

Die übrigen Peaks erfahren dagegen eine Intensitätszunahme bei Temperaturerhöhung, die sich in einer Aktivierungsenergie bei etwa -100 meV zeigt (Abb. 4.25 c)). Während der energetische Abstand von Peak 1 und 3 bei Raumtemperatur  $\Delta E_{3,1} = 163$  meV beträgt und sich somit im

Bereich der verschiedenen vibronischen *breathing* Moden bei 159 – 200 meV (1283 – 1611 cm<sup>-1</sup>) befindet, berechnet sich der Energieunterschied zu Peak 6 zu  $\Delta E_{6,3} = 395 \text{ meV} \approx 2 \cdot 198 \text{ meV}$ .

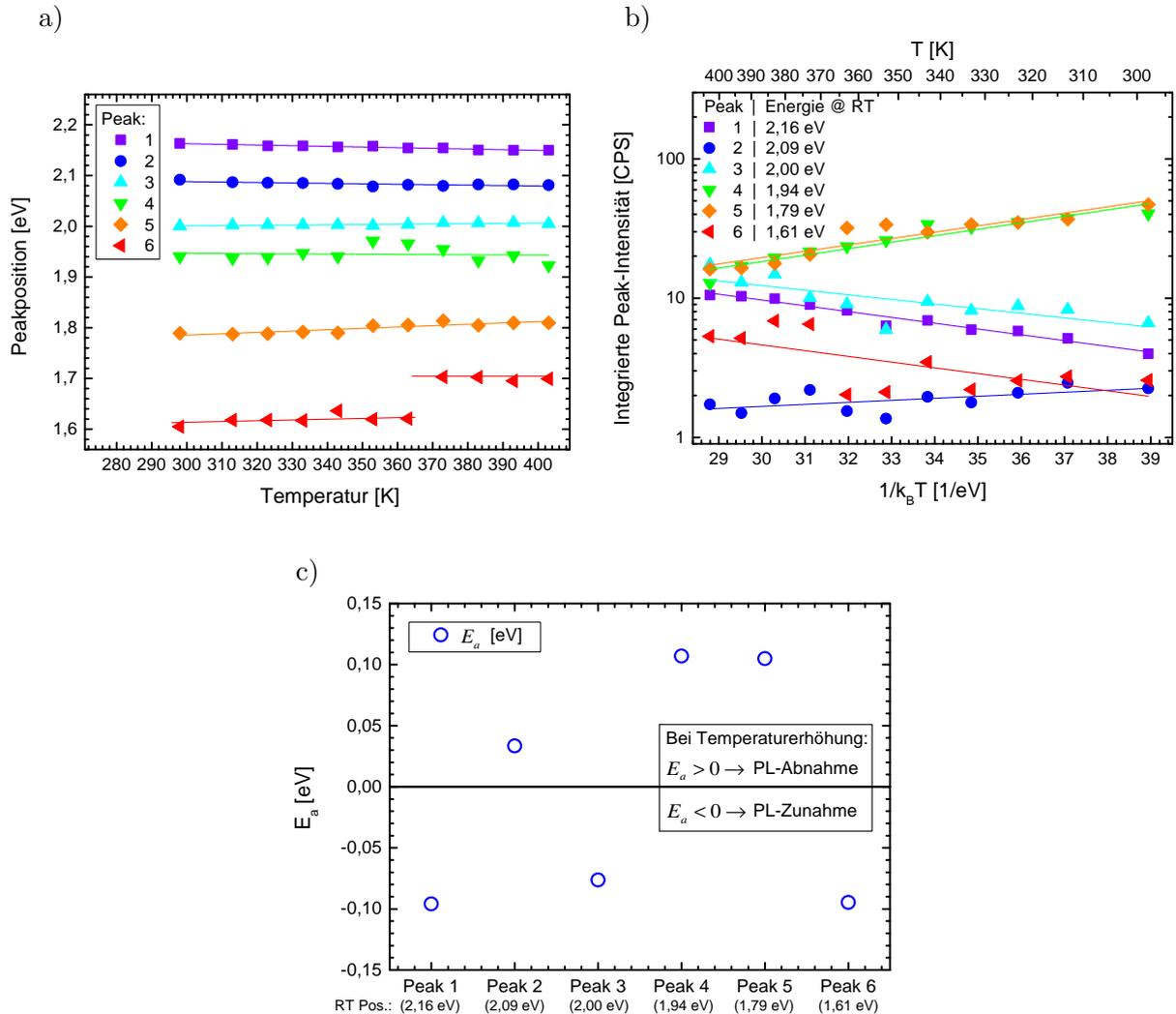


Abbildung 4.25: a) Peakposition und b) integrierte Intensität der sechs Gauß-Kurven zur Rekonstruktion der PL-Spektren in Abb. 4.24. c) Aktivierungsenergie eines Prozesses, der für  $E_a > 0$  zu einer Verringerung der PL bei Temperaturerhöhung führt und für  $E_a < 0$  eine Erhöhung der PL kennzeichnet. Die Werte wurden durch einen Arrhenius-Fit der Peak-Intensitäten in b) nach  $I_{PL} \propto e^{E_a/k_B T}$  ermittelt.

## Diskussion

Die unterschiedliche Intensitätsentwicklung der sechs verschiedenen, an die PL angepassten Gauß-Kurven mit der Temperatur lässt Interpretationen auf die Herkunft der einzelnen Übergänge zu. Da die Intensitäten der Peaks 2, 4 und 5 jeweils mit steigender Temperatur abnehmen und sie einen, im Rahmen der Fitgenauigkeit, äquidistanten energetischen Abstand von  $(150 \pm 10) \text{ meV}$  besitzen, können sie dem elektronischen Übergang eines exzitonischen Zustands und seiner vibronischen Progression zugeordnet werden. Der Abstand stimmt gut mit der vi-

bronischen Mode  $1283\text{ cm}^{-1} = 159\text{ meV}$  (*breathing* Mode) überein, die mit Hilfe von Raman-Messungen durch Scholz et al. in DIP-Dünnschichten ermittelt wurde [114].

Die energetischen Abstände der mit der Temperatur an Intensität zunehmenden Peaks 1, 3 und 6, d. h.  $\Delta E_{3,1} = 163\text{ meV}$  und  $\Delta E_{6,3} = 395\text{ meV} \approx 2 \cdot 198\text{ meV}$  liegen im Bereich höherenergetischer *breathing* Moden, unter der Annahme eines spektral nicht aufgelösten Überganges zwischen Peak 3 und Peak 6. Die nicht äquidistanten Energiedifferenzen, die auf die Präsenz zweier exzitoni-scher Zustände und ihrer vibronischen Progression hindeuten, könnten auch aufgrund von nicht berücksichtigten Übergängen bei der theoretischen Anpassung durch Gauß-Kurven entstehen. Die Breite der Spektren dieser Messungen lässt jedoch keine genaueren Aussagen zu.

Eine mögliche Interpretation der beobachteten Temperaturabhängigkeiten der Übergänge ist in Abb. 4.26 veranschaulicht und wird im Folgenden diskutiert. Das Modell basiert auf der Rate  $k_{PL}$  der PL aus dem angeregten elektronischen Zustand  $S_1$  sowie auf der Existenz eines zugehörigen Fallenzustands  $S_1^t$ , beispielsweise an einer Kristallitgrenzfläche, aus dem die Exzitonen mit der Rate  $k_{PL}^t$  strahlend rekombinieren. Der  $S_1$ -Zustand ist zur Veranschaulichung der räumlichen Ausdehnung der DIP-Schicht zweifach dargestellt.

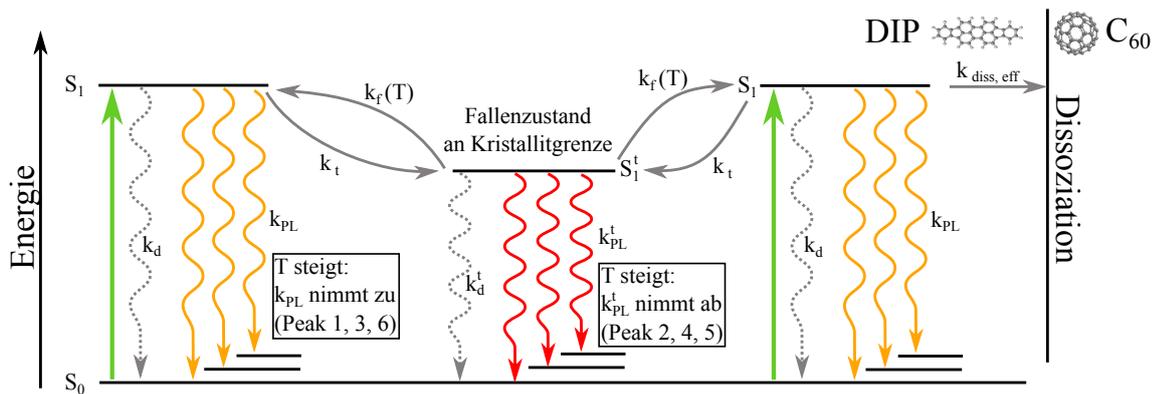


Abbildung 4.26: Modell zur Interpretation des beobachteten Temperaturverhaltens der PL in Abb. 4.24, welches den angeregten DIP-Zustand  $S_1$  sowie den an einer Kristallitgrenze befindlichen Fallenzustand  $S_1^t$  beinhaltet.

Der Ursprung von Fallenzuständen kann durch die Lokalisierung des Exzitons auf tieferen Zuständen von molekularen Dimeren in der Einheitszelle (*self-trapping*) erfolgen, wie es experimentell bei  $\alpha$ -Perylen nachgewiesen wurde [163]. Kürzlich durchgeführte Berechnungen zeigen, dass diese Prozesse meist mit einer Translation oder Rotation der beiden Monomere zueinander verbunden sind, die durch eine effektive Reaktionskoordinate beschrieben werden können [83]. Auf den zugehörigen Potentialflächen der jeweiligen Zustände können Exzitonen bei Variation der Koordinate an einer sogenannten konischen Durchschneidung (*conical intersection*, CI), bei der sich die beteiligten Potentialflächen schneiden, in einen tieferliegenden Zustand übergehen, welcher bei anschließender Relaxation der Moleküle einem Fallenzustand entspricht. Die angeregten exzitoni-schen Zustände zeigen im Bereich der konischen Durchschneidung sowohl Frenkel- als auch CT-Charakter, deren Anteile bei Veränderung der Reaktionskoordinate variieren [84]. Simulationen von molekularen Bewegungen im DIP-Gitter weisen jedoch starke sterische Ein-

schränkungen auf, weshalb das Erreichen der konischen Durchschneidung für den angeregten Zustand energetisch ungünstig und daher nicht möglich ist [84]. Als Konsequenz folgt eine große Exzitonendiffusionslänge, die experimentell verifiziert wurde [91, 129]. Allerdings ist diese Einschränkung an Korngrenzen aufgehoben. Berechnungen zeigen, dass für einen solchen Fall nur eine geringe oder sogar keine Energiebarrieren mehr zu überwinden sind, um eine konische Durchschneidung der Potentialflächen der angeregten Dimer-Zustände zu erreichen [84]. Außerdem kann durch die Aufhebung der sterischen Einschränkungen an den Kristallitgrenzen eine Relaxation durch Verformungen des angeregten Moleküls stattfinden, die innerhalb eines Kristallits nicht möglich ist, wodurch ebenfalls ein *self-trapping* des Exzitons erfolgt. Die Erhöhung der Exzitonendiffusionslänge mit steigender Kristallinität von DIP-Schichten wird daher auf die Unterbindung dieser Mechanismen zurückgeführt.

Der Einfluss derartiger Fallenzustände auf die PL und deren Temperaturverhalten wird nach Abb. 4.26 folgendermaßen interpretiert: Nach Absorption in den  $S_1$ -Zustand formieren sich Exzitonen, die mit der effektiven Rate  $k_{diss,eff}$  an die DIP/C<sub>60</sub>-Grenzfläche diffundieren und dort getrennt werden. Treffen sie bei ihrer Diffusion durch die kristalline DIP-Schicht auf eine Kristallitgrenze, können sie mit der Rate  $k_t$  in den Zustand  $S_1^t$  übergehen, was einem Einfangen des Exzitons entspricht. Durch eine thermische Aktivierung können die Exzitonen mit der Rate  $k_f$  aus diesem Fallenzustand befreit werden. Neben der strahlenden Rekombination aus den beiden angeregten Zuständen unter Aussendung der PL mit den Raten  $k_{PL}$  bzw.  $k_{PL}^t$  sind auch nicht-strahlende Rekombinationsmechanismen der Raten  $k_d$  bzw.  $k_d^t$  möglich. So wurde von Topczak et al. in DIP-Dünnschichten eine Verringerung der PL bei Erhöhung der Temperatur festgestellt, die einer Zunahme nichtstrahlender Rekombination durch inelastische Exziton-Phonon-Streuung zugeschrieben wurde [129]. Dieser Effekt war in den von Topczak et al. auf Glas hergestellten hochkristallinen Hetero-Schichten ausschlaggebend für eine Verminderung der PL bei tiefen Temperaturen durch eine Erhöhung der Exzitonendiffusion an die Grenzfläche, entgegen der Beobachtungen in Abb. 4.24. Gleichzeitig wiesen sie jedoch darauf hin, dass die Exzitonendiffusionslänge grundsätzlich mit der DIP-Kristallitgröße korreliert und somit von den Prozessen an den Kristallitgrenzen limitiert wird [59, 129]. Diese gewinnen durch das DIP-Wachstum auf der rauen PEDOT-PSS-Lage in den Solarzellen und den resultierenden Kristallitgrößen von etwa 20 nm (siehe Tab. 4.1) im Vergleich zu den Schichten auf Glas mit Kristallitgrößen, die bis 60 nm der jeweiligen Schichtdicke entsprachen, an Bedeutung. Im Fall ungeordneter Schichten, wie sie bei Polymeren vorliegen, führt die starke Unordnung zu einer sehr großen Fallendichte, welche sich in einer thermisch aktivierten Besetzung exzitonischer Zustände zeigt [164–166].

Die Herkunft der Peaks 2, 4 und 5 wird daher auf die strahlende Rekombination der Rate  $k_{PL}^t$  aus Fallenzuständen  $S_1^t$  an DIP-Kristallitgrenzen mit ihrer vibronischen Progression zurückgeführt. Die thermische Aktivierung von etwa 100 meV der PL dieser Peaks (siehe Abb. 4.25 c)) resultiert aus einer Entleerung der Fallenzustände in den Zustand  $S_1$ , woraus dessen Besetzung und damit die PL-Rate  $k_{PL}$  (Peaks 1, 3, 6) mit einer entsprechenden Aktivierungsenergie von etwa -100 meV erhöht wird. Die geringere Aktivierungsenergie aus den Fits von Peak 2 ist vermutlich der Überlagerung mit den Gaußkurven der benachbarten Peaks geschuldet, deren Intensität diesen jeweils um eine Größenordnung übertreffen. Die Zuordnung der Peaks ist

ebenfalls in Übereinstimmung mit den energetischen Positionen der Übergänge, da die Energie des aus dem Fallenzustand  $S_1^t$  strahlenden Peaks 2 etwa 70 meV unterhalb des Peaks 1 aus dem freien  $S_1$ -Zustand beträgt. Aus den Werten der Aktivierungsenergie und den Peakpositionen wird die Fallentiefe des  $S_1^t$ -Zustandes zu  $(85 \pm 15)$  meV bestimmt. Die Abnahme der integrierten Photolumineszenz bei Temperaturerhöhung resultiert aus der Zunahme der nichtstrahlenden Rekombination durch Exziton-Phonon-Streuung sowie einer Reduzierung gefangener Exzitonen im  $S_1^t$ -Zustand.

### 4.4.3 Elektrolumineszenz (EL)

Zusätzlich zu den PL-Messungen wurden Spektren der Elektrolumineszenz (EL), wie in Abschnitt 3.6 beschrieben, aufgenommen. Diese sind für Temperaturen zwischen 298 K und 373 K in Abb. 4.27 dargestellt. Die zugehörigen  $j(U)$ -Kennlinien sind als Dunkelkennlinie in Abb. 4.18 gezeigt. Wie auch die PL im vorangehenden Abschnitt, ist die EL durch die Dominanz des DIP-Spektrums geprägt. Ein ausgeprägter Einfluss des  $C_{60}$ , dessen PL-Hauptmaximum bei 1,7 eV liegt, ist nicht zu erkennen. Ebenso konnte keine Emission aus einem CT-Zustand der DIP/ $C_{60}$ -Heterogrenzfläche detektiert werden. In Messungen von J. Kraus wurde dessen Energie zu 1,5 eV bestimmt [157]. Dies konnte durch die Herstellung von BHJ-Solarzellen erreicht werden, bei denen der Anteil der DIP/ $C_{60}$ -Grenzfläche gegenüber dem planarer Solarzellen stark erhöht ist. In diesen Zellen dominierte die energetisch geringe CT-EL für niedrige Spannungen nahe  $U_{oc}$ , während für höhere Spannungen die Lumineszenz der DIP-Moleküle überwog.

Die Spannungsabhängigkeit der EL-Spektren in planaren DIP/ $C_{60}$ -Solarzellen ist für angelegte Spannungen zwischen  $U = 1,0$  V und 1,8 V in Abb. 4.27 a) für 298 K und in Abb. 4.27 c) für 373 K zu sehen. Zur Verdeutlichung der unterschiedlichen, relativen Entwicklung einzelner Übergänge sind die Spektren zusätzlich jeweils auf die Gesamtintensität normiert in Abb. 4.27 b) bzw. in Abb. 4.27 d) gezeigt. Die Peakpositionen sind in Tab. 4.4 zusammengefasst und entsprechen in etwa denen der PL-Studien.

Bei Erhöhung der Spannung ist bei Raumtemperatur eine relative Verminderung des Peaks P5 bei 1,8 eV zu beobachten, während für die höherenergetischen Übergänge P1 und P3 ein Intensitätszuwachs gemessen wurde. Das gleiche Verhalten ist auch für erhöhte Temperaturen bei 373 K zu sehen. Die Peaks P2, P4 und P6 scheinen nahezu unverändert zu bleiben. Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der EL-Spektren bei konstanter Stromdichte in Abb. 4.27 e), so ist eine Abnahme der Intensität über das gesamte Spektrum ersichtlich. Durch die Normierung auf die Gesamtintensität in Abb. 4.27 f) ist eine relative Erhöhung von P1 und P3 wie schon bei der Spannungserhöhung ersichtlich, während die relative Intensität von P4 abnimmt.

Analog zu Abschnitt 4.4.2 wurden jeweils sechs Gauß-Funktionen an die Spektren gefittet, um die Beeinflussung der einzelnen Übergänge zu untersuchen. Aufgrund der unterschiedlichen Ladungsträgerinjektion bei den entsprechenden Spannungen wird der Anteil der jeweiligen Kurvenfläche am Spektrum, welche der EL des spezifischen Überganges zugeordnet wird, verglichen.

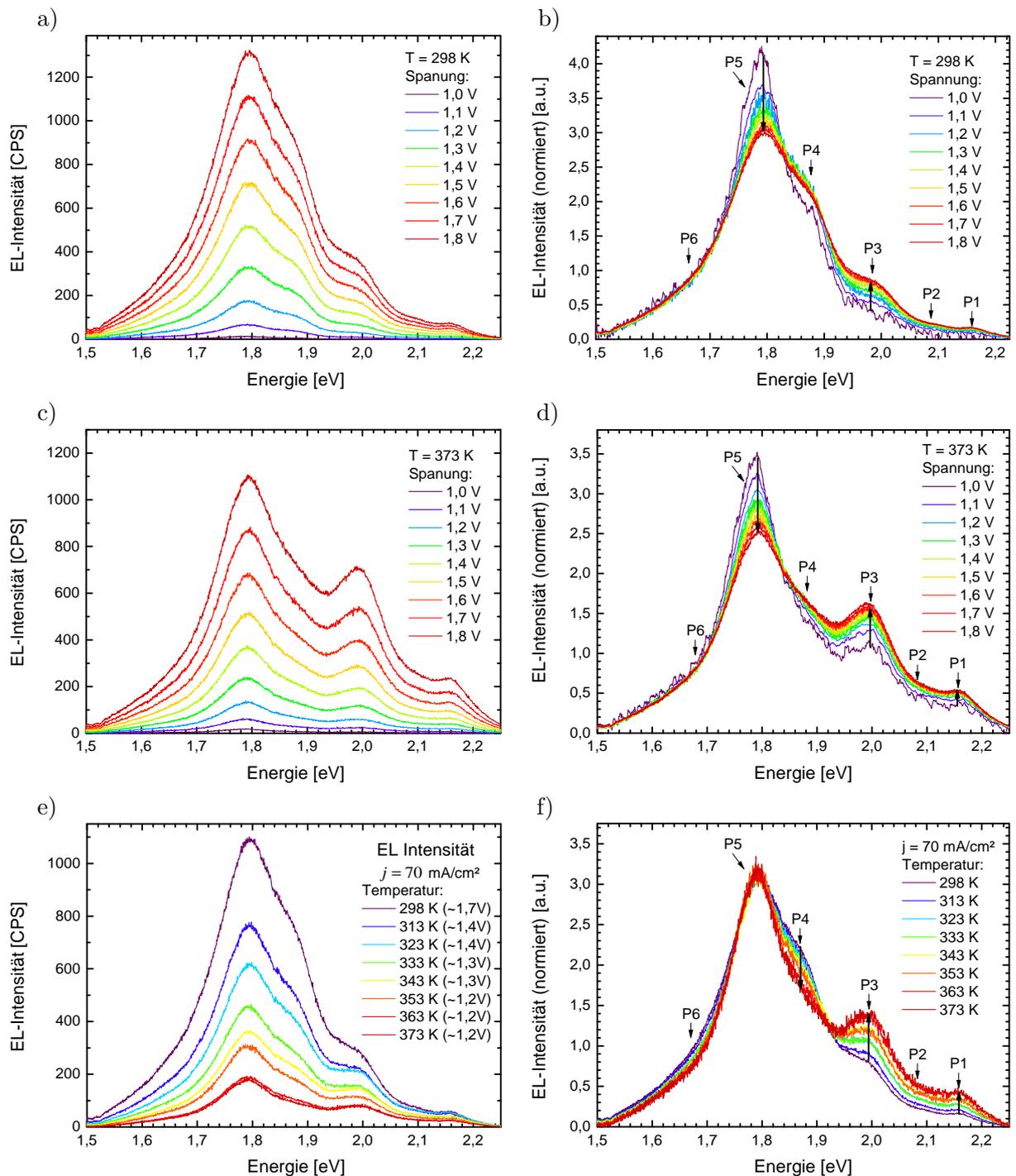


Abbildung 4.27: a) Absolute Elektrolumineszenzspektren der DIP/C<sub>60</sub>-Solarzellen für verschiedene angelegte Spannungen bei einer Temperatur von 298 K bzw. c) 373 K sowie jeweils auf die integrierte Gesamtintensität normiert, b) bzw. d). e) Vergleich der EL-Spektren für Temperaturen zwischen 298 K und 373 K bei einer konstanten Stromdichte von 70 mA/cm<sup>2</sup>, und f) Identifizierung der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten einzelner elektronischer Übergänge durch Normierung auf die Gesamtintensität der Spektren analog zu b) und d).

Der zunehmende ( $\uparrow$ ), abnehmende ( $\downarrow$ ) oder konstante ( $\rightarrow$ ) Anteil an der EL ist in Tabelle 4.5 mit den PL-Änderungen aus Abschnitt 4.4.2 für die jeweiligen Peaks zusammengefasst.

Peak	Temperaturerhöhung		Spannungserhöhung		Zustand
	Energie [eV]	PL	EL	EL	
1	2,16	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$S_1$
2	2,09	$\downarrow$	$\rightarrow$	$\rightarrow$	$S_1^t$
3	2,00	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$S_1$
4	1,94	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$S_1^t$
5	1,79	$\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$S_1^t$
6	1,61	$\uparrow$	$\rightarrow$	$\downarrow$	$S_1$

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der mit Hilfe von Gauß-Fits identifizierten Intensitätsveränderungen einzelner Übergänge in PL- und EL-Messungen bei Temperatur- bzw. Spannungserhöhung. Die angegebenen Energien der Peaks wurden durch die PL-Messung bei Raumtemperatur bestimmt. Aufgrund der variierenden Ladungsträgerinjektion sind für die EL die relativen Änderungen der Peakintensitäten, normiert auf die Gesamtintensität, angegeben. Zusätzlich sind die zugeordneten Zustände  $S_1$  bzw.  $S_1^t$  angegeben, aus denen der Übergang jeweils mit seiner vibronischen Progression in den  $S_0$ -Zustand erfolgt (vgl. Abb. 4.26).

Die Verringerung der EL bei konstanter Stromdichte und Erhöhung der Temperatur zeigt sich in der EL-Effizienz  $\eta_{EL} = I_{EL}/j$ , die sich durch Division der integrierten EL-Intensität durch die Stromstärke berechnet. Sie ist in Abb. 4.28 a) zu sehen. In dem untersuchten Temperaturbereich erfolgt stets, nach einem linearen Anstieg bei Erhöhung der Stromdichte, eine Sättigung der Effizienz. Diese Sättigung tritt für höhere Temperaturen bei niedrigeren EL-Intensitäten ein. Die Effizienz der strahlenden Rekombination nimmt, wie schon bei den PL-Messungen, mit steigender Temperatur ab. Dies ist für konstante Stromdichten in Abb. 4.28 b) dargestellt, wobei  $\eta_{EL}$  bei 50 bzw. 85 mA/cm<sup>2</sup> jeweils aus den linearen Bereichen in Abb. 4.28 a) entnommen wurde. Aus der Steigung der linearen Fits in der Arrhenius-Darstellung erhält man eine Aktivierungsenergie von  $E_{a,EL} = 300 \pm 20$  meV.

## Diskussion

Die relative Intensitätsänderung der EL-Spektren mit der Temperatur ist insbesondere für die höherenergetischen Übergänge (Peak 1 - Peak 3) in Übereinstimmung mit den PL-Spektren im vorangehenden Abschnitt (siehe Tab. 4.5). So zeigte Peak 2 auch bei der PL die geringste Änderung und verlief nahezu konstant. Im Gegensatz zu den PL-Messungen ergeben die Fits der EL-Spektren eine Erhöhung der Fläche des Peaks 4, die allerdings auf einer Vergrößerung der Halbwertsbreite und nicht der Peakhöhe beruht, wie in Abb. 4.27 f) zu sehen ist. Möglicherweise wird dies durch unberücksichtigte Übergänge hervorgerufen, die aufgrund der Peakbreiten nicht aufgelöst werden können. Ein ähnliches Verhalten wie bei der Temperaturerhöhung zeigt sich auch in der Spannungsabhängigkeit. Die Unterschiede bei Peak 5 und 6 resultieren aus einer deutlichen Verbreiterung von Peak 5 im Gauß-Fit, wodurch auch die Flächen der benachbarten Peaks

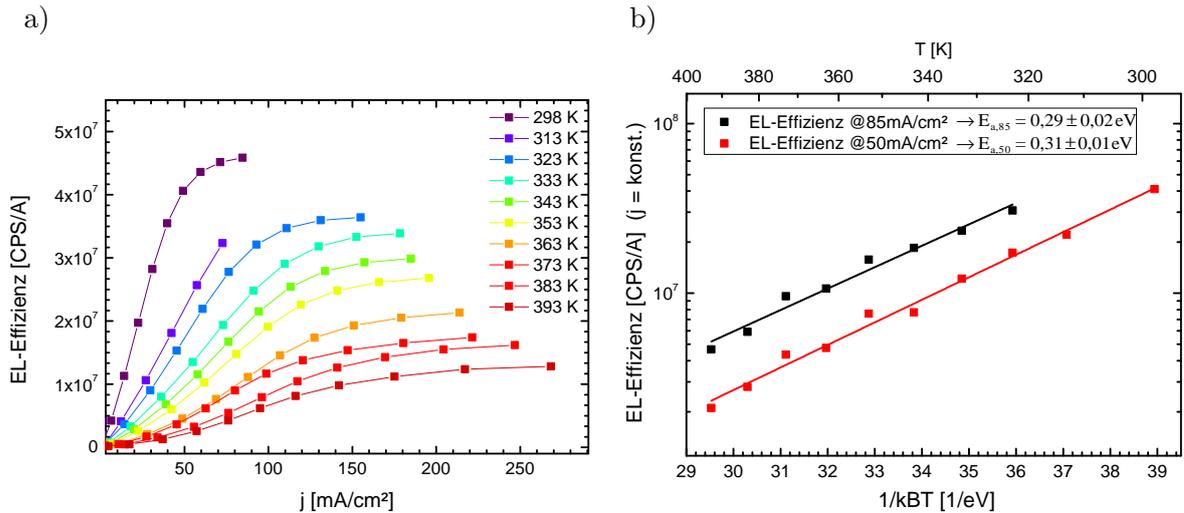


Abbildung 4.28: a) EL-Effizienz  $\eta_{EL}$ , d. h. integrierte EL-Intensität bezogen auf die Stromdichte, in Abhängigkeit von  $j$  für Temperaturen zwischen 298 K und 393 K. b) EL-Effizienz bei konstanten Stromdichten im linearen Bereich von a) als Funktion der Temperatur.

beeinflusst werden. Insgesamt bestätigen diese experimentellen Befunde die in Abschnitt 4.4.2 beschriebene Interpretation des Temperaturverhaltens der Exzitonen in der DIP-Schicht.

Bei Raumtemperatur und niedrigen Spannungen dominiert die strahlende Rekombination von Exzitonen, die durch *self-trapping*-Prozesse an Korngrenzen lokalisiert sind (Fallenzustand  $S_1^t$ ), wie in Ref. [84] vorgeschlagen wurde. Bei Erhöhung der Temperatur können mehr Exzitonen die Fallenzustände verlassen, wodurch in den Spektren die PL aus dem Zustand  $S_1$  (Peak 1 mit seiner vibronischen Progression) relativ an Intensität gewinnt. Ein ähnliches Verhalten ist für erhöhte Spannungen zu beobachten. Eine mögliche Erklärung liefert der Poole-Frenkel-Effekt, durch den die benötigte Energie zum Verlassen des Fallenzustands aufgrund des zusätzlichen E-Feldes reduziert wird. Nach Gl. 2.14 ergibt sich die Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit vom elektrischen Feld zu  $\mu \propto e^{\beta\sqrt{E}}$ , wobei die Besetzung der Fallenstellen und folglich die EL aus diesen mit  $1/\mu$  skalieren sollte. Eine solche Abhängigkeit konnte in der Spannungsabhängigkeit der EL nicht gefunden werden, weshalb der Einfluss des Poole-Frenkel-Effekts in dem untersuchten Spannungsbereich vernachlässigbar scheint. Die Spannungsabhängigkeit der EL-Spektren wird stattdessen einer Änderung der effektiven Ladungsträgerdichte zugeschrieben. Demnach findet, aufgrund der begrenzten Anzahl an exzitonischen Fallenzuständen, bei Erhöhung der Ladungsträgerdichte und damit der Exzitonendichte eine relative Erhöhung der Rekombination aus dem freien  $S_1$ -Zustand statt.

Der Rekombinationsmechanismus, der für die Entstehung der Elektrolumineszenz verantwortlich ist, lässt sich durch einen Vergleich mit den PL-Spektren in Abschnitt 4.4.2 erschließen. Aufgrund der ähnlichen Form der Spektren sowie des vergleichbaren Temperaturverhaltens folgt, dass durch die Coulomb-Anziehung der Ladungsträger innerhalb der DIP-Schicht Exzitonen gebildet werden, die innerhalb ihrer Lebenszeit strahlend rekombinieren können. Die lineare Abhängigkeit der EL-Effizienz von der Stromdichte für geringe Spannungen in

Abb. 4.28 a) ist mit einer quadratischen Abhängigkeit der EL-Intensität von  $j$  gleichzusetzen:  $\eta_{EL} = I_{EL}/j \propto j \rightarrow I_{EL} \propto j^2 \propto n \cdot p$ . Es ist daher in diesem Bereich von der Dominanz bimolekularer Prozesse auszugehen, welche für die Entstehung der Exzitonen verantwortlich sind. Die Aktivierungsenergie der EL-Effizienz  $E_{a,EL} = 300 \pm 20$  meV (siehe Abb. 4.28 b)) liegt deutlich über der, aus den PL-Daten ermittelten, Fallentiefe des  $S_1^t$ -Zustands von  $85 \pm 15$  meV.  $E_{a,EL}$  könnte deshalb aus dem Einfluss elektronischer Fallenstellen auf den Lochtransport in der DIP-Schicht resultieren. So wurde im Zusammenhang mit Transistoren auf DIP-Basis beim Löchertransport in der (ab)-Ebene von Fallentiefen bis 170 meV berichtet [112], während entlang der  $c'$ -Richtung von DIP-Einkristallen Fallentiefen von  $E_t = 310$  meV durch die Flugzeitmethode ermittelt wurden [167]. Eine Erklärung für die gemessene Aktivierungsenergie  $E_{a,EL}$  würde demnach die Bildung von Exzitonen aus gefangenen Löchern und freien Elektronen in der DIP-Schicht liefern. Der lineare Anstieg in Abb. 4.28 a) bis zu einer Stromdichte von etwa  $j = 50$  mA/cm<sup>2</sup> kann mit einer monoton zunehmenden Füllung der Fallenzuständen erklärt werden, was zu einer  $j$ -Abhängigkeit der Dichten sowohl von freien als auch von gefangenen Ladungsträgern und damit zu einem ausgeprägten bimolekularen Rekombinationsverhalten führt. Das Sättigungsverhalten oberhalb von  $j = 50$  mA/cm<sup>2</sup> entspricht nach dieser Interpretation dem Grenzfall vollständig gefüllter Fallen, wodurch die Erzeugung von Exzitonen durch den Einfluss gefangener Ladungsträger in eine monomolekulare Ordnung übergeht. Dies ist in Übereinstimmung mit dem beobachteten Temperaturverhalten in Abb. 4.28 a), das für höhere Temperaturen, d. h. einem geringeren effektiven Anteil gefüllter Fallen, niedrigere EL-Effizienzen und zusätzlich ein Einsetzen der Sättigung bei höheren Stromdichten aufweist. Setzt man die Besetzungsdichte  $\frac{n}{N} = (2, 2 \pm 1, 3) \cdot 10^{-5}$  an der D/A-Grenzfläche der beleuchteten Solarzelle bei  $U_{oc}$  mit der zugehörigen Kurzschlussstromdichte  $j_{sc} \approx 2$  mA/cm<sup>2</sup> gleich (vgl. Abschnitt 4.3.2) und extrapoliert auf  $j = 50$  mA/cm<sup>2</sup>, was gemäß Abb. 4.28 a) den Beginn der Sättigung bei Raumtemperatur darstellt, erhält man für diese Stromdichte als Abschätzung eine Besetzungsdichte von  $\frac{n}{N} = 5, 5 \cdot 10^{-4}$ . Da bei Raumtemperatur nach Gl. 2.41 für eine Fallentiefe von  $E_t = 300$  meV der Großteil der Ladungsträger gefangen ist ( $n \approx n_t$ ), kann man aus dem Einsetzen der Sättigung nach obiger Interpretation ( $n_t \approx N_t$ ) die relative Fallendichte zu  $\frac{N_{t,h}}{N} = 5, 5 \cdot 10^{-4}$  abschätzen. Diese ist im Bereich der in DIP-Einkristallen ermittelten Fallendichte für Löcher  $\frac{N_{t,h,Kristall}}{N} = 2 \cdot 10^{-4}$  bei einer monoenergetischen Fallentiefe von  $E_t^{Kristall} = 310$  meV [167]. Diese Abschätzungen unterstützen die obige Interpretation der relevanten mikroskopischen Prozesse zur Entstehung der EL.

#### 4.4.4 Beeinflussung der PL durch morphologische Variation

Da die Photolumineszenzspektren durch die exzitonenischen Zustände der aktiven Schichten definiert werden, ist auch eine Beeinflussung durch morphologische Änderungen zu erwarten. Bei gezielter struktureller Variationen der DIP-Schicht gibt die Messung der PL Aufschluss über geänderte energetische Verhältnisse und deren Auswirkungen auf den Exzitonentransport in der

Solarzelle. Um das Wachstum der DIP-Schicht zu beeinflussen, wurden daher Solarzellen der Schichtfolge

$$\text{ITO} / \text{HTL} / \text{DIP (30 nm)} / \text{C}_{60} \text{ (35 nm)} / \text{BPhen (5 nm)} / \text{Ag (70 nm)}$$

hergestellt, wobei für die löcherleitende Schicht (HTL) entweder PEDOT:PSS oder Molybdänoxid ( $\text{MoO}_3$ ) eingesetzt wurde. Wie PEDOT:PSS besitzt  $\text{MoO}_3$  eine schwache Wechselwirkung mit DIP, sodass die organischen Moleküle ebenfalls nahezu senkrecht stehend in der  $\sigma$ -Phase aufwachsen. Zusätzlich zu der HTL-Variation wurde die Morphologie der Zellen durch Veränderung der Substrattemperatur während der Sublimation der aktiven Materialien beeinflusst. Dies ist in den XRD-Spektren in Abb. 4.29 zu sehen, die, wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, durch Röntgenreflektometrie in der Bragg-Brentano-Geometrie aufgenommen wurden. Die Spektren sind logarithmisch aufgetragen, wobei die einzelnen Intensitäten zur besseren Übersicht gegeneinander verschoben wurden.

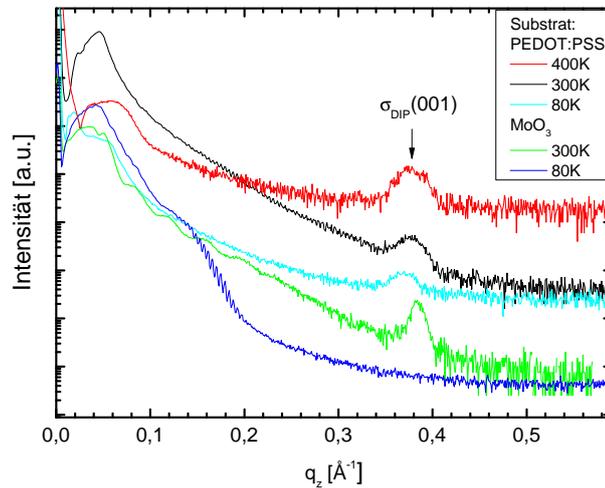


Abbildung 4.29: Bei Raumtemperatur aufgenommene XRD-Spektren von DIP (30 nm) /  $\text{C}_{60}$  (35 nm) / BPhen (5 nm) / Ag-Solarzellen, die auf PEDOT:PSS- bzw.  $\text{MoO}_3$ -Substrat bei unterschiedlichen Substrattemperaturen sublimiert wurden.

Nach der Scherrer-Formel (Gl. 3.7) können aus der Halbwertsbreite der  $\sigma_{DIP}(001)$ -Peaks die DIP-Kristallithöhen berechnet werden. Sie sind in Tab. 4.6 für die verschiedenen Solarzellen zusammengefasst. Für die Solarzellen mit PEDOT:PSS-Schicht wurden konstante DIP-Höhen senkrecht zum Substrat beobachtet, die bei  $21 \pm 2$  nm lagen. Trotz der identischen Kristallithöhen in  $z$ -Richtung, ist eine deutliche Variation der lateralen Kristallitausdehnung mit der Substrattemperatur zu erwarten, wie sie von Gruber et al. beobachtet wurde [168].

Ein deutlich geändertes Wachstumsverhalten ist bei Verwendung des  $\text{MoO}_3$ -Substrats zu erkennen. Bei Raumtemperatur bilden sich größere Kristallite als auf PEDOT:PSS, die eine mittlere Höhe von 43 nm erreichen. Aufgrund der großen Ausdehnung, im Vergleich zur mittleren Schichtdicke von 30 nm, ist von einer Entnetzung der Oberfläche durch die DIP-Moleküle auszugehen. Kühlt man das Substrat während der Adsorption der Organik auf 80 K, so wächst die DIP-

#### 4. Experimentelle Ergebnisse

Schicht röntgenamorph auf, wie an dem Ausbleiben des DIP-Bragg-Peaks im XRD-Spektrum (Abb. 4.29) ersichtlich wird.

Substrat	PEDOT:PSS			MoO <sub>3</sub>	
Temperatur [K]	80	300	400	80	300
DIP-Kristallhöhe [nm]	23	23	20	–	43

Tabelle 4.6: Aus Abb. 4.29 gewonnene Kristallhöhen der DIP-Schichten auf PEDOT:PSS- bzw. MoO<sub>3</sub>-Substrat, welche unterschiedlichen Substrattemperaturen während des Sublimationsvorgangs ausgesetzt waren.

Die PL-Spektren dieser sich in ihrer DIP-Morphologie stark unterscheidenden Solarzellen sind in Abb. 4.30 a) und b) dargestellt. Um den Einfluss der DIP/C<sub>60</sub>-Grenzfläche zu untersuchen, wurde zusätzlich eine Solarzelle untersucht, die eine 45 nm dicke DIP:C<sub>60</sub>-Mischschicht enthält. Die Gesamtschichtdicke der Solarzelle wurde allerdings konstant gehalten, um eine Vergleichbarkeit der Absorption zu gewährleisten. Ebenso wurden bei der Detektion der gezeigten Zellen jeweils identische Blendeneinstellungen des Spektrometers gewählt, sodass der Vergleich der absoluten PL-Intensität Rückschlüsse auf den Exzitonentransport bzw. das Quenching zulässt. Das PL-Spektrum der Mischschicht-Solarzelle ist ebenfalls in Abb. 4.30 b) gezeigt.

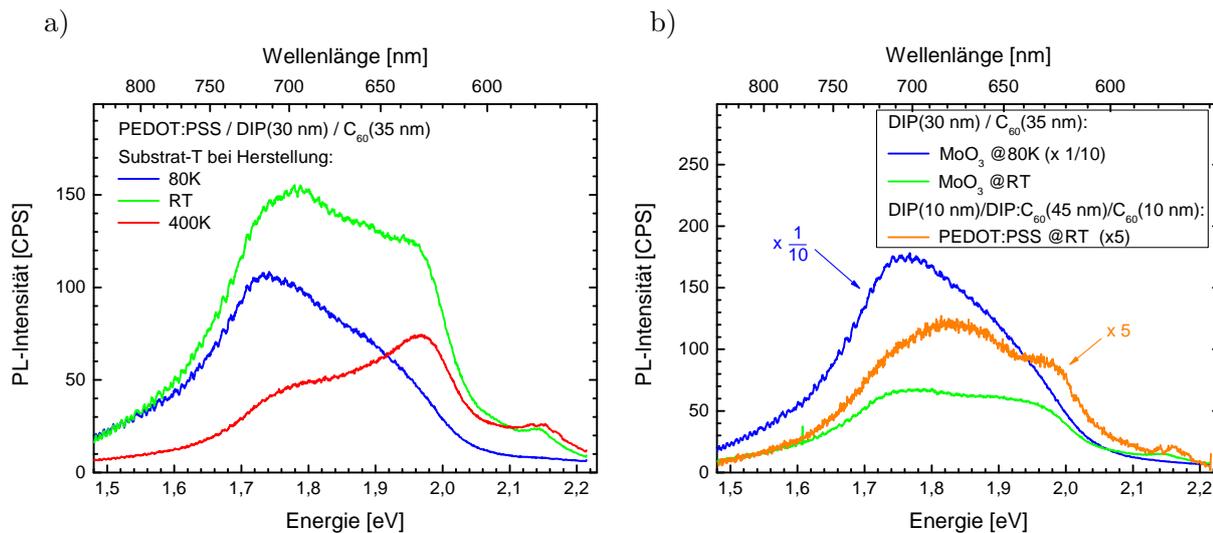


Abbildung 4.30: PL-Spektren verschiedener DIP/C<sub>60</sub>-Solarzellen, die auf a) PEDOT:PSS- bzw. b) MoO<sub>3</sub>-Substrat bei unterschiedlichen Substrattemperaturen aufgedampft wurden. Zusätzlich ist die PL einer auf PEDOT:PSS gewachsenen Solarzelle mit einer 45 nm dicken DIP:C<sub>60</sub>-Mischschicht dargestellt. Deren PL wurde zur besseren Übersicht mit dem Faktor 5 multipliziert, während die Intensität der 80 K-Probe durch den Faktor 10 dividiert wurde.

Beim Vergleich der PL-Spektren der auf PEDOT:PSS gewachsenen Solarzellen in Abb. 4.30 a) ist eine starke Änderung der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Übergänge als Funktion der Substrattemperatur zu beobachten. Während die gekühlte Probe ihr PL-Maximum bei etwa 1,73 eV besitzt, ist die höchste Intensität der geheizten Probe bei etwa 1,97 eV zu sehen. Das Spektrum der Raumtemperaturprobe (RT) ist in einem Bereich dazwischen angesiedelt. Auffäl-

lig ist das Fehlen des Peaks bei 2,15 eV der 80 K-Probe. Die Zuordnung der einzelnen Übergänge zu Fallenzuständen, die das in den vorherigen Abschnitten diskutierte *self-trapping* unterstützen können, konnte durch Anfitzen der Gauß-Funktionen nicht erzielt werden. Dies lag an diskontinuierlichen Intensitätsänderungen einzelner Peaks bei Morphologieänderung der drei Solarzellen von hoher (400 K-Probe) zu geringer Kristallinität (80 K-Probe). Vermutlich entstehen bei Verringerung der Kristallqualität eine Vielzahl unterschiedlicher Fallenzustände, die einen direkten Vergleich der Solarzellen erschweren. Es ist allerdings eine allgemeine Intensitätsverschiebung der Spektren zu niedrigeren Energien zu beobachten, die aus der erhöhten Lumineszenz aus Fallenzuständen resultieren könnte. Die Rotverschiebung bei sinkender Kristallinität der DIP-Schicht ist in Übereinstimmung mit einem erleichterten Erreichen der konischen Durchschneidung und dem daraus resultierenden *self-trapping*, wenn die nötige Energie für Translationsbewegungen der DIP-Moleküle durch die erhöhte Anzahl an Korngrenzen bzw. dem Fehlen kristalliner Bereiche in der amorphen Schicht reduziert wird [84]. Das Ausbleiben des energetisch höchsten Peaks bei 2,15 eV bei der amorphen Schicht deutet ebenfalls darauf hin, dass die Rekombination der Exzitonen verstärkt an den energetisch niedrigeren Fallen erfolgt.

Die Spektren der auf MoO<sub>3</sub> gewachsenen Solarzellen in Abb. 4.30 b) sind jeweils mit den bei gleicher Temperatur aufgedampften PEDOT:PSS-Zellen komparabel, trotz stark unterschiedlicher Kristallithöhen (siehe Tab. 4.6). Die lokale Ordnung der DIP-Moleküle, welche die PL-Spektren beeinflusst, ist daher auf beiden Substraten vergleichbar. Ebenso ähnelt das Spektrum der Mischschicht-Solarzelle in Abb. 4.30 b) dem der Raumtemperaturproben. Die Vermischung von Donator und Akzeptor hat daher keinen signifikanten Einfluss auf die elektronischen Übergänge und deren relatives Intensitätsverhältnis im untersuchten Spektralbereich. Beim Vergleich der Gesamtintensitäten der Photolumineszenz ist die deutlich geringere PL der Mischschicht in Abb. 4.30 b) im Vergleich zur planaren Raumtemperatur-Solarzelle auffällig. Sie wird durch eine effektivere Exzitonendissoziation aufgrund der vergrößerten D/A-Grenzfläche und insbesondere den kürzeren mittleren Abständen zwischen DIP- und C<sub>60</sub>-Molekülen hervorgerufen. Vermutlich ist daher der Anteil des gemischten Bereichs der Solarzelle an der PL vernachlässigbar, weshalb hauptsächlich die 10 nm dicke reine DIP-Schicht zum PL-Spektrum beiträgt.

Im Gegensatz dazu steht die um einen Faktor 10 erhöhte Intensität der 80 K MoO<sub>3</sub>-Probe. Bei dieser Solarzelle ist die DIP-Schicht amorph, was eine zufällige Orientierung der DIP-Moleküle und eine damit verbundene erhöhte Absorption im Vergleich zu nahezu senkrecht stehenden DIP-Molekülen mit sich bringt. Dies liegt an der statistischen Ausrichtung des S<sub>1</sub>-Übergangsdipolmoments, welches entlang der langen Molekülachse orientiert ist (vgl. Abschnitt 4.1.2). In UV-VIS-Messungen (nicht gezeigt) konnte dies auch in einer Absorptionzunahme von 71 % bei der Laserwellenlänge von 532 nm bestätigt werden. Die 10fache Intensitätserhöhung kann damit allerdings nicht erklärt werden. Der Hauptgrund für die PL-Erhöhung ist in der zusätzlich verminderten Exzitonendiffusionslänge der amorphen DIP-Schicht zu suchen, welche die Dissoziation an der D/A-Grenzfläche vermindert. So wurde von A. K. Topczak in amorphen DIP-Schichten, die auf gekühlten Glassubstraten gewachsen wurden, eine Exzitonendiffusionslänge im Bereich der Molekülgröße gemessen, was einem *trapping* der Exzitonen entspricht [169]. Die Erhöhung der Absorption führte daher nicht zu einer Stromerhöhung in

den photovoltaischen Zellen. Ebenso führte die vergrößerte D/A-Grenzfläche der Mischschicht zu einer gesteigerten Rekombination, was sich negativ auf den Füllfaktor der Zellen auswirkt. Die höchsten Wirkungsgrade konnten daher mit der bei Raumtemperatur auf PEDOT:PSS hergestellten Solarzelle erreicht werden, deren Kenndaten ausführlich in Abschnitt 4.3 diskutiert wurden.

### 4.4.5 Mikrometernaufgelöste Photo- und Elektrolumineszenzmessungen

#### 4.4.5.1 Mikro-PL

Die bisher gezeigten PL-Spektren wurden jeweils über eine Fläche von etwa  $1 \text{ mm}^2$  gemittelt aufgenommen. Durch die stark lokalisierte Messung der Mikro-PL ist eine höhere spektrale Auflösung der Lumineszenz möglich, da die detektierten DIP-Moleküle einer geringeren Variation der Morphologie der Umgebung ausgesetzt sind, wodurch die inhomogene Linienbreite der elektronischen Übergänge sinkt. Zusätzlich kann die lokale Änderung der PL, insbesondere am Rand der Kathodenfläche, untersucht werden. Der für die Messungen verwendete Versuchsaufbau ist in Abschnitt 3.6 beschrieben. Die Solarzelle:

$$\text{ITO} / \text{PEDOT:PSS} / \text{DIP (30 nm)} / \text{C}_{60} \text{ (35 nm)} / \text{BPhen (5 nm)} / \text{Ag (70 nm)}$$

wurde analog zu den vorhergehenden Lumineszenzmessungen mit einem  $532 \text{ nm}$  Laser durch die Glas/ITO-Seite beleuchtet und die durch dieselbe Elektrode emittierte PL detektiert. Durch die Fokussierung des Lasers und der emittierten PL mit einem Objektiv wird eine laterale Auflösung von  $1,5 \pm 0,5 \text{ }\mu\text{m}$  erreicht, was dem Strahldurchmesser des Lasers auf der Probe entspricht. Ein großer Unterschied zu den vorherigen PL-Messungen ergibt sich deshalb in der deutlich höheren Photonendichte: Während die Lichtleistungsdichte des Lasers bei der PL-Messung  $I_{L, PL} = 0,3 \text{ mW/mm}^2$  betrug, wurde auf der geringen Bestrahlungsfläche der Mikro-PL etwa  $I_{L, \mu\text{-PL}} = 4 \cdot 10^6 \text{ mW/mm}^2$  erreicht.

In Abb. 4.31 a) ist die Variation der PL-Intensität der Solarzelle am Rand des kreisrunden Ag-Kontaktes in einem Bereich von  $300 \times 300 \text{ }\mu\text{m}^2$  in einem 3D-Plot dargestellt. In Abb. 4.31 b) sind in einem Profilschnitt der PL-Intensitäten von Abb. 4.31 a) bei  $X = 0 \text{ }\mu\text{m}$  die Y-Positionen dargestellt, an denen spektroskopische Messungen mit einem Gitter der Konstante  $300 \text{ L/mm}$  (G300) bzw. einem hochauflösenden Gitter mit  $1500 \text{ L/mm}$  (G1500) durchgeführt wurden. Im Bereich des Kathodenkontaktes ist eine sehr hohe PL-Intensität zu sehen, welche etwa das 20fache der Intensität neben dem Kontakt beträgt.

Der durch den Ag-Kontakt der Solarzelle definierte Bereich wird anhand der Elektrolumineszenz in Abb. 4.37 bei  $U = 4 \text{ V}$  bestimmt, da die Lumineszenz aufgrund der makroskopisch schlechten Querleitfähigkeit der organischen Schichten ausschließlich im Bereich der lateralen Ausdehnung der Kathode stattfindet. Bei  $X = 0 \text{ }\mu\text{m}$  erstreckt sich der EL-Abfall von  $Y = 7 \text{ }\mu\text{m}$  bis  $Y = -11 \text{ }\mu\text{m}$ , was als Bereich der graduellen Schichtdickenabnahme der Silberkathode an-

gesehen werden kann. Da die Hälfte der EL-Intensität bei  $Y = 0 \mu\text{m}$  gemessen wurde, wird dies als Rand der Top-Elektrode definiert. Außerdem wurden bei dieser Position starke Änderungen der Raman-Spektren beobachtet, die in Abschnitt 4.4.5.2 diskutiert werden.

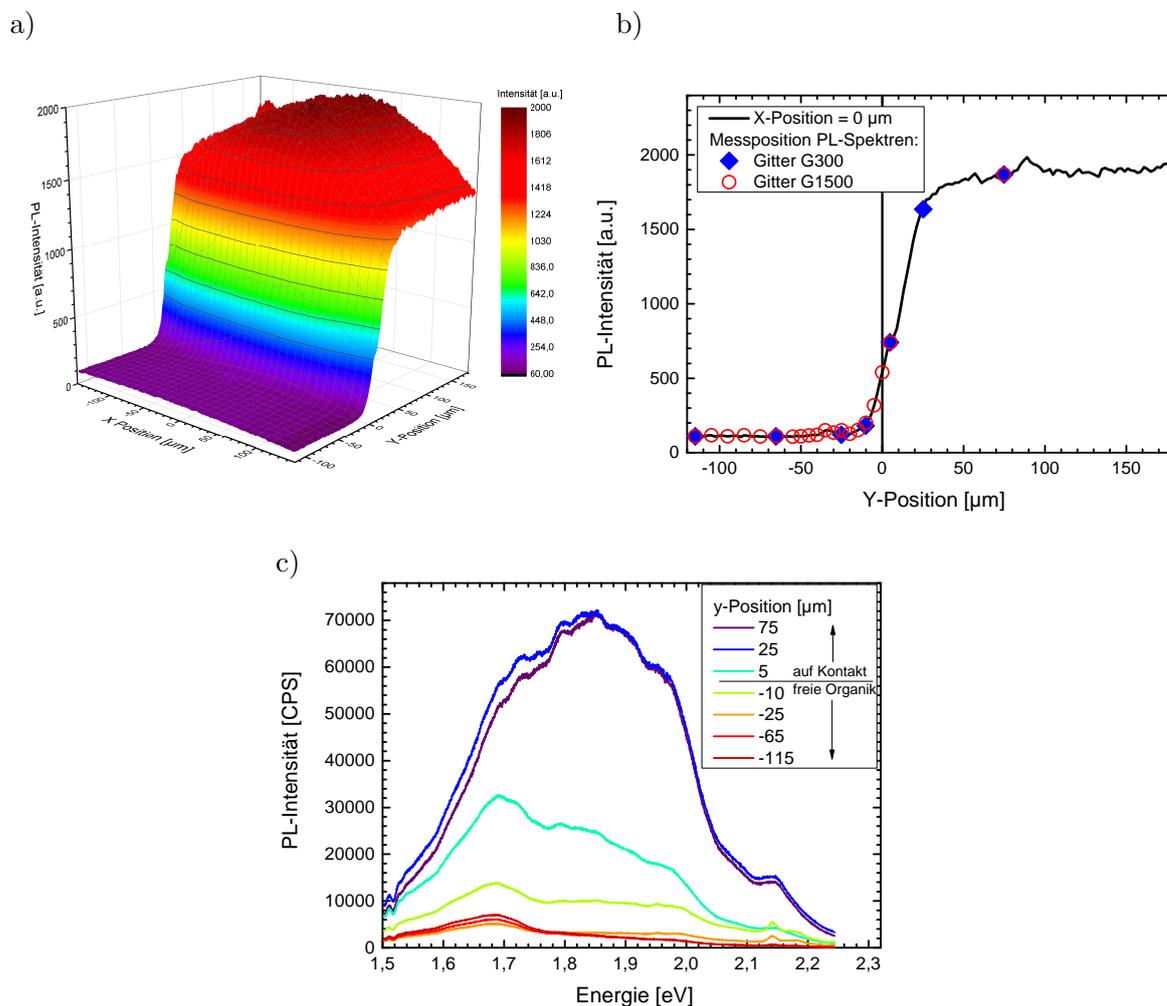


Abbildung 4.31: a) Intensitäten eines Mikro-PL-Scans einer DIP/ $\text{C}_{60}$ -Solarzelle in einem Bereich von  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$  mittels einer APD in 3D-Auftragung. b) Profil der PL-Intensität bei  $X = 0 \mu\text{m}$  mit den Positionen, an denen spektrale Messungen durchgeführt wurden. c) Mikro-PL-Spektren an verschiedenen Y-Positionen bei  $X = 0 \mu\text{m}$  (blaue Rauten in b)) mit Hilfe des G300-Gitters im Bereich von 1,5 – 2,25 eV zur Analyse des Einflusses des Metallkontaktes.

Die PL-Spektren wurden bei  $X = 0$  für variable Y-Werte aufgenommen und sind für das Gitter G300, das einen größeren Spektralbereich als G1500 abdeckt, in Abb. 4.31 c) dargestellt. Wie schon bei dem APD-Scan der Solarzelle ist ein starker Abfall der Intensität bei niedrigeren Y-Werten zu sehen. Zusätzlich verändert sich das Verhältnis von DIP- und  $\text{C}_{60}$ -Anteil an den PL-Spektren. Der Vergleich mit den Dünnschichtspektren der Materialien in Abb. 4.22 a) macht deutlich, dass die absolute PL der DIP-Moleküle mit sinkender Y-Koordinate abnimmt und der  $\text{C}_{60}$ -Anteil ansteigt. Gleichzeitig ist für die Spektren der freien Organikoberfläche in der Nähe des Metallkontaktes ( $Y = -10 \mu\text{m}$  und  $Y = -25 \mu\text{m}$ ) eine Erhöhung der Intensität in Form

eines scharfen Peaks in der Nähe des DIP-Peaks bei 2,14 eV zu erkennen. Dies kann auf die Detektion ausgeprägter Raman-Moden zurückgeführt werden, die mit Hilfe des G1500 Gitters aufgelöst werden können und in Abschnitt 4.4.5.2 beschrieben werden.

### Diskussion

Der starke Abfall der PL am Rande des Silberkontaktes um einen Faktor von etwa 19 kann durch eine Kombination mehrerer Effekte erklärt werden:

Zunächst ist etwa eine Verdoppelung der detektierten PL auf dem Silberkontakt aufgrund der Reflexion der emittierten Photonen auf der Rückseite zu erwarten. Außerdem entsteht durch die Reflexion des Laserlichts eine interferenzbedingte Erhöhung der DIP-Absorption unter dem Kontakt. Dieser Verstärkungsfaktor wird anhand des Vergleichs einer Absorption nach Lambert-Beer bei freier Organikoberfläche und dem Interferenzprofil in Abb. 4.11 a) auf kleiner als 2 abgeschätzt. Die beiden Effekte sind jedoch nicht ausreichend, um den großen Intensitätsunterschied richtig wiederzugeben.

Ein möglicher zusätzlicher Faktor ist in erhöhten Ladungsträgerdichten neben den Kontakten zu finden, die dort ein stärkeres Exzitonen-Quenching bewirken würden (siehe Abschnitt 4.4.6). Wie in Abb. 4.32 a) schematisch für Positionen auf der Metallkathode dargestellt, verteilen sich bei Beleuchtung die an der D/A-Grenzfläche erzeugten Elektronen auf der gesamten Fläche des Silberkontakts von etwa 3 mm<sup>2</sup>. Durch die sich aufbauende offene Klemmspannung, die trotz der geringen beleuchteten Fläche von etwa 1 μm<sup>2</sup>  $U_{oc} = 0,38$  V betrug, gelangen die Ladungsträger in den dunklen Bereichen der Solarzelle in die aktiven Schichten, wo sie an der D/A-Grenzfläche rekombinieren können. Die bei dieser Spannung durch die gesamte Zelle fließende Dunkelstromdichte (mit Ausnahme des beleuchteten Bereichs von 1 μm<sup>2</sup>) beträgt nach Abb. 4.18 bei Raumtemperatur etwa  $7,3 \cdot 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>. Dieser interne Stromfluss limitiert im Bereich des Metallkontaktes die Ladungsträgerdichte in den aktiven Schichten, da er aufgrund der exponentiellen Form der  $j(U)$ -Kennlinie umso stärker wächst, je höher die Ladungsträgerdichte ansteigt.

Im Bereich der freien Oberfläche (Abb. 4.32 b)), d. h. bei geringer PL in Abb. 4.31 c), ist diese Verringerung der Ladungsträgerdichte durch den Stromfluss im nicht beleuchteten Bereich der Solarzelle aufgrund der geringen Querleitfähigkeit der organischen Materialien deutlich niedriger. Die daraus resultierenden größeren Ladungsträgerdichten führen zu einer erhöhten Exzitonen-Quenching-Rate, die zusammen mit den zuvor beschriebenen Unterschieden in Absorption und räumlich detektierbarer Emission die deutlich geringere PL neben dem Ag-Kontakt erklärt. Diese Überlegungen gelten für die in C<sub>60</sub> befindlichen Elektronen, während sich die in DIP vorliegenden Löcher in beiden Fällen auf der ITO-Elektrode verteilen können. Allerdings findet im Gleichgewichtsfall bei den Messungen neben dem Kontakt aufgrund der fehlenden Rekombination in den unbeleuchteten Bereichen der Solarzelle und der kontinuierlichen Laserbestrahlung auch in der DIP-Schicht eine starke Erhöhung der Ladungsträgerdichte statt.

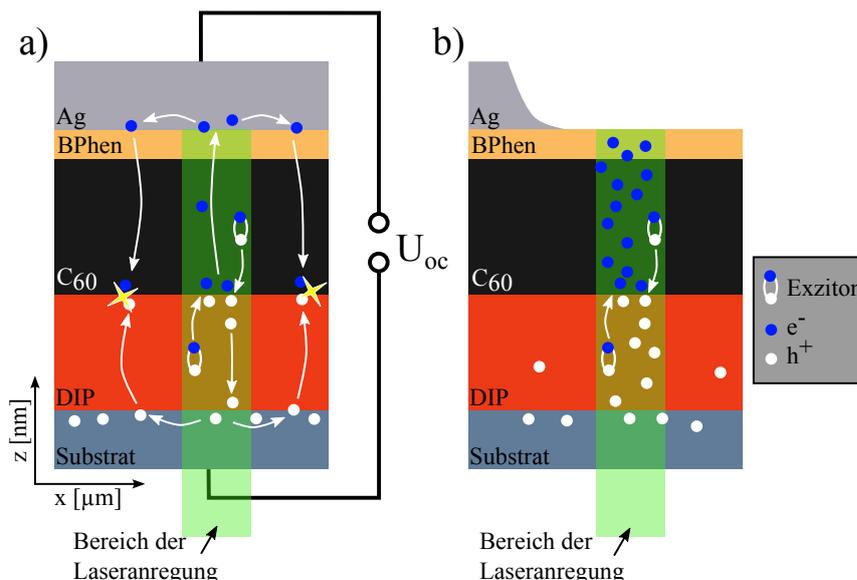


Abbildung 4.32: Schematische Darstellung der Prozesse, die zu den unterschiedlichen Spektren führen. Während die Ladungsträger bei Anregung und Messung auf dem Metallkontakt a) abfließen und in dunklen Bereichen der Solarzelle rekombinieren können, ist dies bei fehlender Ag-Schicht aufgrund der geringen Querleitfähigkeit der organischen Schichten nicht möglich b), weshalb die Ladungsträgerdichte in diesen stark erhöht ist.

Die unterschiedliche PL-Abnahme der DIP- und C<sub>60</sub>-Anteile bei zunehmender Entfernung vom Kontakt (Verringerung der Y-Koordinate), die in den Spektren in Abb. 4.31 c) zu sehen ist, kann einerseits dadurch erklärt werden, dass das Ausmaß der Absorptionserhöhung durch Interferenz bei C<sub>60</sub> im Vergleich zu DIP möglicherweise niedriger ausfällt. Dies wäre durch die Position der C<sub>60</sub>-Schicht nahe der Metallelektrode und damit einem Knotenpunkt des Interferenzprofils gegeben. Außerdem könnte eine niedrigere Ladungsträger-Exziton-Wechselwirkung des C<sub>60</sub> ebenfalls zu einer relativen Erhöhung der C<sub>60</sub>-PL im Solarzellenspektrum bei Entfernung von der Elektrode führen. Eine weitere Ursache für die unterschiedliche PL-Abnahme von DIP und C<sub>60</sub> wäre in der Ankopplung an lokale Plasmonen gegeben, welche durch die Bildung von Silberclustern entstehen könnten. Da die Ag-Kontakte durch die Verwendung einer Maske während des Sublimationsvorgangs definiert werden, ergibt sich ein gradueller Abfall der Silberschichtdicke am Rand der Elektrode. Beim Wachstum dünner Silberschichten, die wenige Nanometer betragen, wurde auf anorganischen und organischen Substraten aufgrund des Volmer-Weber-Wachstums eine ausgeprägte Bildung von Clustern beobachtet, welche bis zu einer bestimmten Größe auf organischen Substraten diffundieren können [170–173]. Diese Cluster können als Nanopartikel agieren, bei denen durch die kollektive Anregung freier Elektronen lokalisierte Plasmonen entstehen, deren energetisches Spektrum und Abstrahlwinkel stark von der Größe und Geometrie dieser Partikel abhängt [173, 174]. Aufgrund der Nähe zur Oberfläche wäre die Ankopplung an die kurzreichweitigen plasmonischen Felder (im Bereich einiger 10 nm [162]) für C<sub>60</sub>-Moleküle im Vergleich zu den DIP-Molekülen deutlich stärker, wodurch die relative Erhöhung der C<sub>60</sub>-PL erklärt werden kann.

## 4.4.5.2 Mikro-Raman

Zur Untersuchung der Entwicklung des ausgeprägten Peaks bei 2,14 eV in Abb. 4.31 c) wurden, mit zunehmendem Abstand zur Elektrode, hochauflösende PL-Spektren mit dem Gitter G1500 aufgenommen, die in Abb. 4.33 gegenübergestellt sind. Ausgehend von der PL-Messung auf dem Silberkontakt bei  $Y = 75 \mu\text{m}$  ist bei zunehmender Entfernung zur Elektrode (Verringerung der Y-Koordinate) zunächst ein starker Abfall der Intensität über den gesamten Spektralbereich zu beobachten (vgl. Abb. 4.31). Ab dem Rand des Kontaktes bei  $Y = 0 \mu\text{m}$  tritt allerdings eine Erhöhung einzelner Peaks auf, die aufgrund ihrer geringen Halbwertsbreite von etwa 4 – 5 meV und ihrer energetischen Position als Raman-Moden identifiziert werden können. Da die Raman-Linien durch inelastische Streuung des Laserlichts entstehen, entsprechen sie meist den Energien vibronischer Anregungen des Grundzustands der Moleküle. Die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  der Raman-Verschiebung berechnet sich aus der Energie des verwendeten Laserlichtes ( $E_{\text{Laser}} = 2,331 \text{ eV}$ ) und der Energie des detektierten PL-Peaks  $E$  mit Hilfe des Planckschen Wirkungsquantums  $h$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$  zu:

$$\tilde{\nu} = \frac{E_{\text{Raman}}}{hc} = \frac{E_{\text{Laser}} - E}{hc}. \quad (4.6)$$

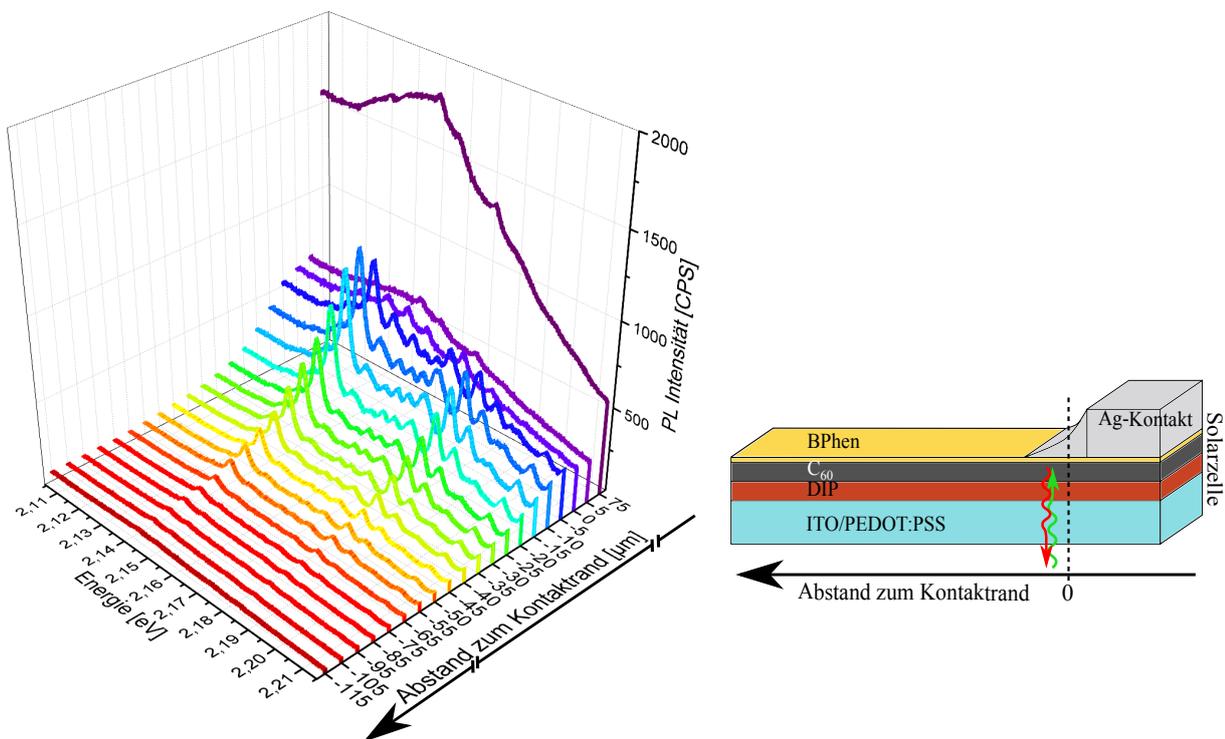


Abbildung 4.33: Entwicklung der DIP-PL (Untergrund) und der Raman-Moden (scharfe Peaks) der organischen Moleküle bei Variation des Abstands zum Rand des Ag-Kontakts. Am Rand des Metallkontaktes ( $Y \leq 0 \mu\text{m}$ ) ist eine starke Überhöhung der Raman-Intensität zu beobachten.

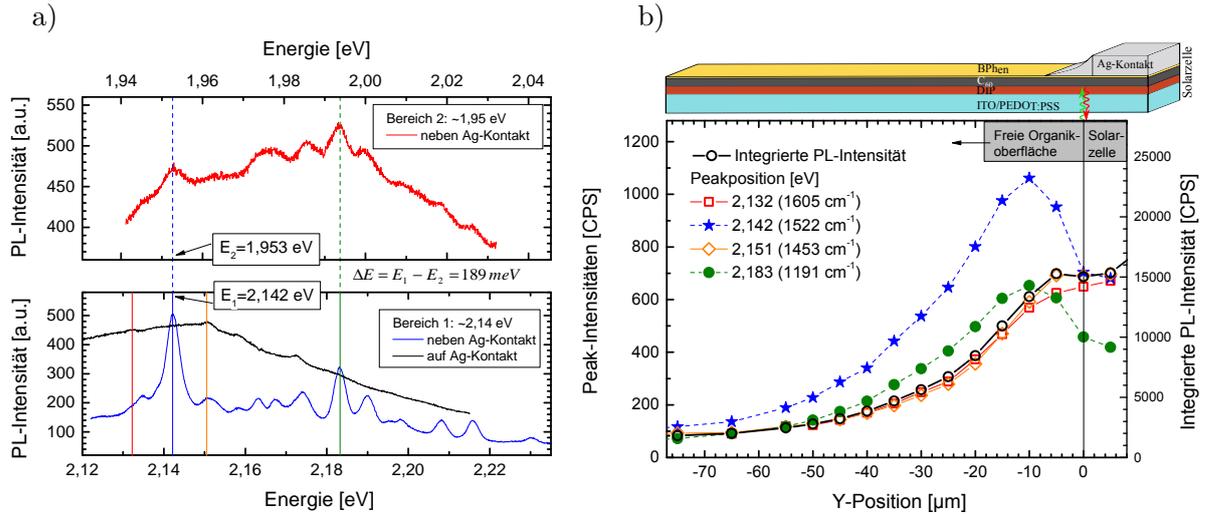


Abbildung 4.34: a) Auftragung eines hochauflösten Spektrums um  $E = 1,95 \text{ eV}$  neben dem Ag-Kontakt (oben) sowie zweier Spektren (unten) um  $E = 2,14 \text{ eV}$  auf ( $Y = 75 \mu\text{m}$ ) und neben dem Kontakt ( $Y = -25 \mu\text{m}$ ). Durch die Verschiebung der einzelnen Peakpositionen der Spektren neben dem Kontakt kann eine Energie der vibronischen Mode von  $\Delta E = (189 \pm 1) \text{ meV}$  bzw. der Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = (1524 \pm 8) \text{ cm}^{-1}$  ermittelt werden. b) Verlauf ausgewählter Peakintensitäten, die in a) farblich mit durchgezogenen senkrechten Linien markiert sind, unter Variation des Abstands zum Kontakt.

In Abb. 4.34 a) sind unten zwei ausgewählte Spektren auf dem Metallkontakt der Solarzelle ( $Y = 75 \mu\text{m}$ , schwarz) und neben dem Kontakt ( $Y = -25 \mu\text{m}$ , blau) dargestellt. Wie in der 3D-Darstellung in Abb. 4.33 ist deutlich das Auftreten zusätzlicher, definierter Peaks neben dem Metallkontakt zu sehen, die auf dem Silberkontakt nicht zu erkennen waren. In den Mikro-PL-Spektren in Abb. 4.31 c), die mit dem G300-Gitter geringerer Auflösung aufgenommen wurden, ist für die Positionen am Rand des Metallkontaktes ( $Y = -10 \mu\text{m}$  und  $Y = -25 \mu\text{m}$ ) bei  $E = 1,95 \text{ eV}$  ebenfalls das Auftreten eines zusätzlichen scharfen Peaks zu sehen. Es wurde daher bei gleicher Anregung auch an dieser Position eine hochauflösende Messung mit dem G1500-Gitter durchgeführt, die in Abb. 4.34 a) (oben, rot) mit den Spektren um  $E = 2,14 \text{ eV}$  verglichen wird. Dazu ist die Abszissenachse des Peaks bei  $E = 1,95 \text{ eV}$  (oben) bei gleicher Skalierung so verschoben, dass eine Übereinstimmung der Spektren erreicht wird, die trotz der leicht verbreiterten Peaks des niederenergetischen Spektrums anhand mehrerer Peaks deutlich zu erkennen ist. Die Verschiebung zwischen den Peaks im hoch- und niederenergetischen Spektrum, die zu  $\Delta E = (189 \pm 1) \text{ meV}$  bzw.  $\tilde{\nu} = (1524 \pm 8) \text{ cm}^{-1}$  berechnet wird, kann der zusätzlichen Anregung einer vibronischen Mode zugeschrieben werden. Die Peaks im Raman-Spektrum um  $E = 1,95 \text{ eV}$  (rot) entstehen daher jeweils durch die Summe zweier vibronischer Moden (Raman-Streuung zweiter Ordnung), wobei eine stets die Wellenzahl  $\tilde{\nu} = (1524 \pm 8) \text{ cm}^{-1}$  besitzt. Diese entspricht dem intensivsten Peak bei  $E = 2,142 \text{ eV}$  ( $1522 \text{ cm}^{-1}$ ) der blauen Kurve. Die gleichzeitige Anregung zweier unterschiedlicher vibronischer DIP-Moden wurde bereits von Scholz et al. in resonanten Raman-Spektren beobachtet [114]. Die Intensitäten dieser Raman-Streuung

zweiter Ordnung war dabei meist im Bereich von  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  der Intensitäten der jeweiligen Summanden. Für tiefergehende Erläuterungen zu den involvierten Prozessen der Raman-Streuung zweiter Ordnung sei auf die Literatur verwiesen [175]. In den Spektren in Abb. 4.34 a) ist die zweifache vibronische Anregung allerdings nur bei den Peaks zu sehen, die ausschließlich neben dem Metallkontakt auftreten. Wie in der späteren Diskussion erläutert, werden diese Peaks geladenen DIP-Molekülen zugeordnet.

Wie in Abb. 4.34 b) zu sehen, ist ein unterschiedlicher Intensitätsverlauf der einzelnen Peaks zu beobachten, was in der Auftragung der Intensität vier ausgewählter Peaks in Abhängigkeit der Entfernung zum Kontaktrand bzw. der Y-Position deutlich wird. Die beiden, bereits auf dem Kontakt bei  $Y = 75 \mu\text{m}$  detektierbaren Peaks bei 2,132 eV ( $1606 \text{ cm}^{-1}$ ) bzw. und 2,151 eV ( $1453 \text{ cm}^{-1}$ ), die in Abb. 4.34 a) durch eine rote bzw. orangene Linie kenntlich gemacht sind, folgen dem Verlauf der integrierten PL-Intensität (schwarz). So ist bei Entfernung vom Ag-Kontakt eine nahezu exponentielle Verringerung der PL zu beobachten, welche auf die Abnahme der Silberschichtdicke zurückgeführt wird. Für die ebenfalls dargestellten Peaks bei 2,142 eV ( $1522 \text{ cm}^{-1}$ , blau) und 2,183 eV ( $1191 \text{ cm}^{-1}$ , grün), die auf dem Kontakt nicht zu erkennen waren, ergibt sich ein abweichendes Verhalten: Außerhalb des Elektrodenbereichs steigt die Peak-Intensität um etwa 50 % bis zu einem Maximum bei  $Y = -10 \mu\text{m}$  an, gefolgt von einem exponentiellen Abfall. Für die übrigen Peaks ergibt sich ein jeweils analoges Verhalten, das teils etwas schwächer ausgeprägt ist.

Um den jeweiligen Peak-Ursprung zu ermitteln, wurden zunächst Mikro-Raman-Spektren einzelner Dünnschichten der Materialien aufgenommen, die in der Solarzelle Verwendung finden. Zusätzlich wurden auf die jeweiligen organischen Schichten analog zu den Solarzellen Silberkontakte aufgedampft, um den Einfluss des Metalls zu untersuchen. Die so erlangten Spektren von Solarzelle und Dünnschichten sind in Abb. 4.35 dargestellt. Vergleicht man das Spektrum der Solarzelle auf dem Ag-Kontakt ( $Y = 75 \mu\text{m}$ ) in Abb. 4.35 a) mit dem DIP-Spektrum und den DIP-Raman-Linien von R. Scholz in Abb. 4.35 b), so können diese als die vier intensivsten DIP-Raman-Linien identifiziert werden [114]. Sie sind durch schwarze senkrechte Linien bei  $1277 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1394 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1453 \text{ cm}^{-1}$  und  $1606 \text{ cm}^{-1}$  markiert. Neben dem Solarzellenkontakt ( $Y = -10 \mu\text{m}$ ) ist in Abb. 4.35 a) eine Abnahme des PL-Untergrundes zu sehen, wohingegen die bereits erwähnten, deutlich verstärkten Raman-Moden auftreten, die vorher nicht detektiert wurden. Diese neu auftretenden Peaks sind ebenfalls in weiter Entfernung vom Kontakt ( $Y = -115 \mu\text{m}$ ) zu beobachten, wobei das Spektrum um den Faktor 10 erhöht dargestellt ist. Insbesondere betrifft dies die stark ausgeprägten Maxima bei  $1522 \text{ cm}^{-1}$  und  $1191 \text{ cm}^{-1}$ . Diese konnten in den Spektren der reinen DIP-Schicht in Abb. 4.35 b) nicht nachgewiesen werden. Analog zu den Messungen an der Solarzelle konnte in der DIP-Dünnschicht ebenfalls eine starke Erhöhung der Raman-Intensität am Rand des Silberkontakts beobachtet werden, welche die Zunahme der PL noch übertrifft. Gleiches gilt für das Spektrum der  $\text{C}_{60}$ -Dünnschicht in Abb. 4.35 c). Am Rand des Metallkontaktes ist eine starke Erhöhung der Raman-Peaks zu beobachten, wobei die Energie der Moden ortsunabhängig ist. Sie stimmen außerdem gut mit den publizierten Raman-Moden von  $\text{C}_{60}$ -Dünnschichten überein, die durch die *Pentagon-Pinch-Mode* um  $1458 \text{ cm}^{-1}$  dominiert werden [176,177]. Das Raman-Spektrum der BPhen-Dünnschicht ist in Abb. 4.35 d) dargestellt.

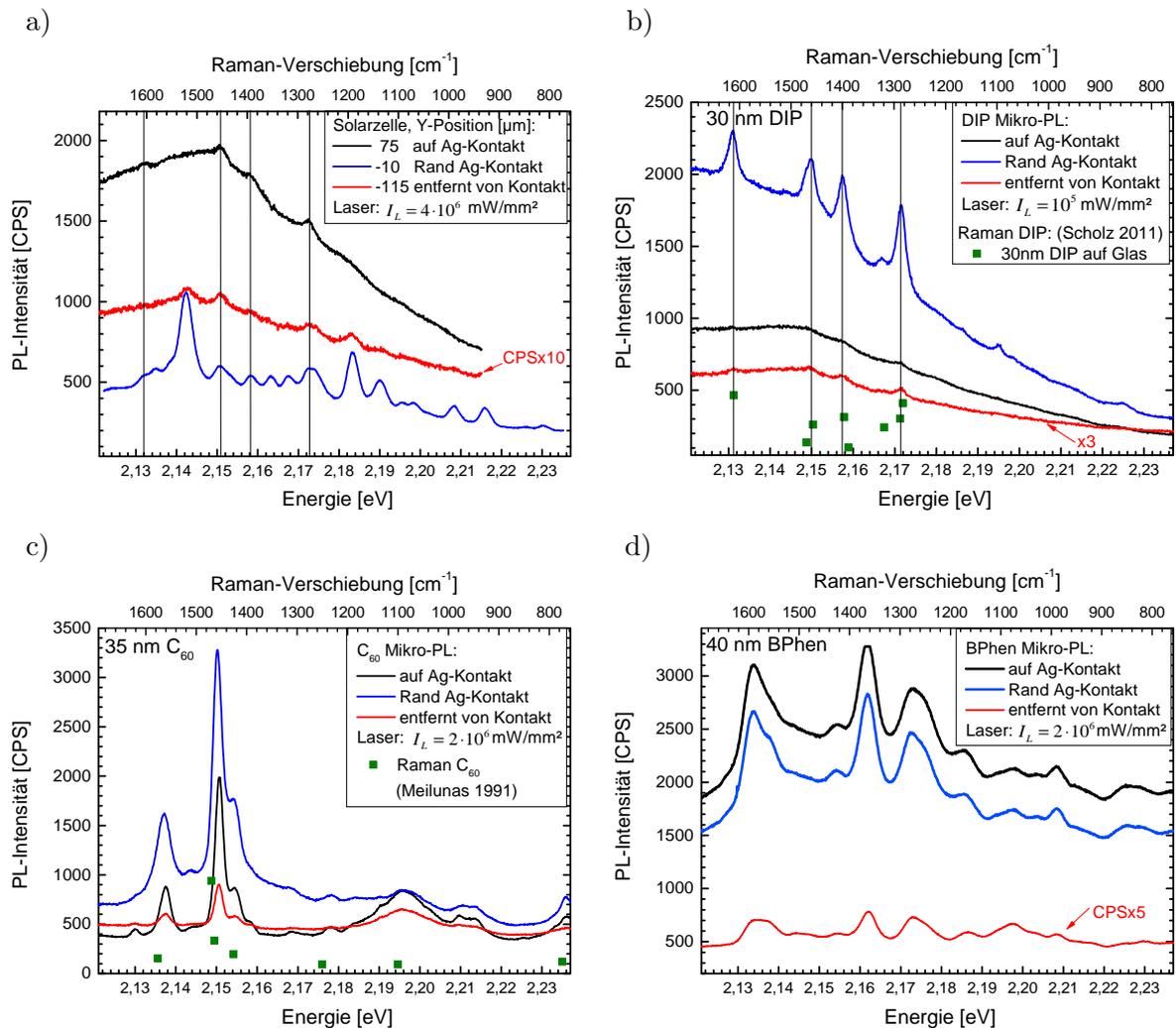


Abbildung 4.35: Vergleich der überlagerten Mikro-PL- und Raman-Spektren von Solarzelle (a) und der einzelnen Dünnschichten (b-d) bei einer Laseranregungswellenlänge von 532 nm (2,331 eV). Es sind jeweils die Spektren auf, am Rand und neben dem Silberkontakt aufgetragen. Zusätzlich sind bereits publizierte Raman-Moden von DIP und  $\text{C}_{60}$  eingezeichnet [114, 176].

Bei dieser Probe konnte keine Erhöhung der Raman-Intensität am Rand des Kontakts festgestellt werden. Stattdessen ist für BPhen eine kontinuierliche Abnahme der Intensität bei zunehmender lateraler Entfernung vom Silberkontakt zu beobachten. Vergleicht man die Spektren von Solarzelle mit  $\text{C}_{60}$ - und BPhen-Dünnschicht, so kann, mit Ausnahme einer möglichen Überlagerung des  $\text{C}_{60}$ -Peaks bei  $1458 \text{ cm}^{-1}$  mit der DIP-Mode, keine Übereinstimmung der Raman-Linien gefunden werden. Vergleichende Messungen am Substrat schließen ebenfalls aus, dass die Peaks am Rand des Kontaktes von ITO bzw. PEDOT:PSS verursacht werden (nicht gezeigt).

### Diskussion:

Die Intensitätserhöhung der Raman-Peaks am Rand der Solarzellenkontakte könnte, wie die relative Erhöhung der C<sub>60</sub>-PL in Abb. 4.31 c), durch plasmonische Effekte des Silbers hervorgerufen werden. Aufgrund des Schichtdickengradienten am Rand des Metallkontakts ist mit einer abnehmenden Silberpartikelgröße bei zunehmender Entfernung vom Kontakt zu rechnen [170–172]. Das Maximum der Raman-Intensitäten in einer Entfernung von etwa 10 µm vom nominellen Kontaktrand könnte durch eine für die plasmonische Anregung passende Ag-Clustergröße an dieser Position hervorgerufen werden. So wurde für Silbercluster mit 20 nm Durchmesser eine Energie der lokalisierten Oberflächenplasmonen von etwa 3,2 eV im Bereich der Absorption von DIP und C<sub>60</sub> gemessen, die für kleinere Cluster zunahm [178]. In polymerbasierten organischen Solarzellen konnte die Absorption der Moleküle und damit auch die Photolumineszenz durch die Verwendung definierter Gold-Nanopartikel erhöht werden [179]. Ebenso wurde an DIP-Schichten mit Hilfe von Gold-Nanopartikeln, die einen Durchmesser von 20 nm besaßen, eine Erhöhung von PL und Raman-Spektren um einen Faktor 3 erreicht [162]. Auch wurde eine starke Erhöhung der PL durch Kopplung mit den Plasmonen einer laserbestrahlten Goldspitze festgestellt, die sich etwa 3 nm von der DIP-Oberfläche entfernt befand [180]. In beiden Studien konnte allerdings keine Erhöhung einzelner vibronischer Anregungen, sondern lediglich eine Verstärkung der Emission über den gesamten Spektralbereich nachgewiesen werden. Der unterschiedliche Intensitätsverlauf der Raman-Linien bei zunehmender Entfernung vom Kontakt weist somit auf mindestens zwei verschiedene molekulare Zustände hin, die an den jeweiligen Positionen der Solarzelle bevorzugt angeregt werden.

Die vier Peaks des Raman-Spektrums bei 1277 cm<sup>-1</sup>, 1394 cm<sup>-1</sup>, 1453 cm<sup>-1</sup> und 1606 cm<sup>-1</sup>, die auf dem Silberkontakt der Solarzelle detektiert wurden, können durch den Vergleich mit den DIP-Einzelschichten definierten Schwingungen zugeordnet werden (vgl. Abb. 4.35). Die übrigen Peaks, die das spektrale Verhalten am Rand des Solarzellenkontakts dominieren, entsprechen keinem der gemessenen Spektren der Einzelschichten. Das Fehlen von C<sub>60</sub>- und BPhen-Anteilen im Raman-Spektrum der Solarzelle ist auch im Einklang mit den zur Anregung nötigen Laserintensitäten. So musste für die C<sub>60</sub>- und BPhen-Dünnschicht jeweils etwa das 20-fache der Laserintensität verwendet werden, um Raten zu erreichen, welche mit denen des DIP-Spektrums vergleichbar sind. Zusätzlich war die BPhen-Dünnschicht deutlich dicker als die in der Solarzelle verwendete.

Eine Erklärung für die zusätzlichen Raman-Linien am Rand des Solarzellenkontakts liefert die Gegenwart von Ladungsträgern in den organischen Materialien. Da die Raman-Peakpositionen den Energien der Schwingungsniveaus der Moleküle entsprechen, sind sie direkt von der Stärke intramolekularer Bindungen abhängig. So ergibt die Näherung der Molekülschwingungen durch einen harmonischen Oszillator für die Raman-Wellenzahl  $\tilde{\nu} \propto \sqrt{k/\mu}$ , mit der Kraftkonstante  $k$  und der reduzierten Masse  $\mu$ . Ist ein Molekül geladen, sind zusätzliche Ladungsträger in antibindenden Orbitalen vorhanden (Anion) bzw. fehlen in bindenden Orbitalen (Kation), wodurch sich die Bindungsenergien und damit die Raman-Spektren verändern. Dies konnte für das Akzeptormolekül C<sub>60</sub> in Form einer Verringerung der Raman-Verschiebung der *Pentagon-Pinch*-

Mode um  $6\text{-}7\text{ cm}^{-1}$  je zusätzlichem Elektron beobachtet werden, da die zusätzliche Besetzung von antibindenden Zuständen zu einer Schwächung der Bindungen führte [177,181]. Auch wurde für PTCDA (3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid), einem DIP strukturell ähnlichen Molekül, eine Reduzierung der Raman-Verschiebung um bis zu  $97\text{ cm}^{-1}$  bei Abgabe eines Elektrons berechnet [182]. Wie in Abb. 4.36 a) dargestellt, würde eine theoretische Verringerung der Raman-Verschiebung der DIP-Moden um  $\Delta\tilde{\nu}_1 = -89\text{ cm}^{-1}$  (grün,  $\text{DIP}'_{\text{theo}}$ ), wie sie bei Abgabe eines Ladungsträgers erfolgen könnte, zu einer Übereinstimmung mit den stärksten Moden der planaren Solarzelle bei  $1522\text{ cm}^{-1}$  und  $1191\text{ cm}^{-1}$  führen. Ebenso befinden sich die Peaks bei  $1354\text{ cm}^{-1}$  und  $1318\text{ cm}^{-1}$  des Solarzellenspektrums in der Nähe der verschobenen DIP-Raman-Linien. Eine Verschiebung um  $\Delta\tilde{\nu}_2 = -473\text{ cm}^{-1}$ , die in Abb. 4.36 b) gezeigt ist, führt zu einer weiteren guten Übereinstimmung mit den am Rand des Solarzellenkontaktes beobachteten Peaks und könnte durch die Abgabe eines zweiten Elektrons verursacht werden.

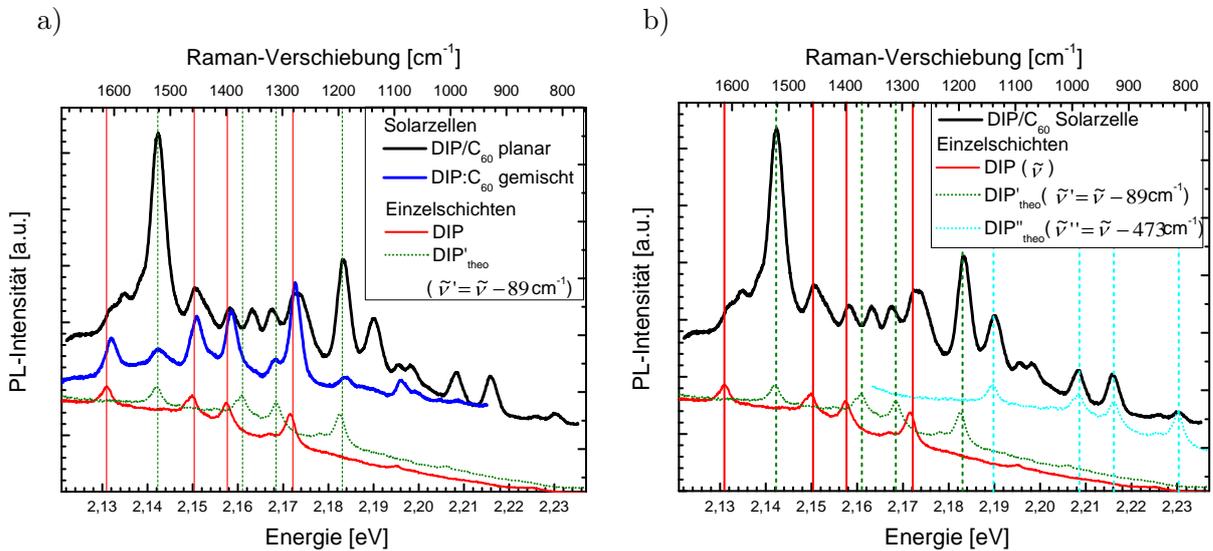


Abbildung 4.36: a) Raman-Spektren einer Solarzelle planarer Bauweise: DIP(30 nm)/C<sub>60</sub>(35 nm)/ BPhen(5 nm)/ Ag sowie einer DIP:C<sub>60</sub>-Mischschicht-Solarzelle mit identischer Materialmenge: DIP(20 nm)/ DIP:C<sub>60</sub>(20 nm)/ C<sub>60</sub>(25 nm)/ BPhen(5 nm)/ Ag. Zusätzlich ist das DIP-Dünnschichtspektrum (rot) dargestellt, das zur Ermittlung einer möglichen Verringerung der Raman-Verschiebung durch geladene DIP<sup>+</sup>-Moleküle um  $\Delta\tilde{\nu}_1 = -89\text{ cm}^{-1}$  verschoben gezeigt ist ( $\text{DIP}'_{\text{theo}}$ , grün). b) Die Verschiebung des DIP-Dünnschichtspektrums um  $\Delta\tilde{\nu}_2 = -473\text{ cm}^{-1}$  führt zu einer weiteren Übereinstimmung mit dem Solarzellenspektrum ( $\text{DIP}''_{\text{theo}}$ , hellblau).

Wie in Abb. 4.32 skizziert, kann die Zunahme der Ladungsträgerdichte am Kontakttrand durch einen verminderten Ladungstransport erklärt werden, sobald die Silberschicht nicht mehr geschlossen ist. Während der Messung auf dem Silberkontakt können sich die Elektronen aus dem optisch angeregten Bereich ( $d = 1,5\text{ }\mu\text{m}$ ) über die gesamte effektive Kontaktfläche ( $d = 2\text{ mm}$ ) verteilen und in den unbeleuchteten Bereichen aufgrund der entstehenden offenen Klemmspannung von  $U_{oc} = 0,38\text{ V}$  zurück in die organische Halbleiterschicht und zur D/A-Grenzfläche

gelangen, an der eine Rekombination möglich ist. Befindet man sich an einer Position, an der ein Ladungstransport über die Kathode nicht möglich ist, bildet sich aufgrund der geringen lateralen Leitfähigkeit der organischen Schichten eine wesentlich höhere Ladungsträgerdichte aus, so dass die Raman-Streuung hauptsächlich an geladenen Molekülen stattfindet. Dies ist insbesondere durch die extrem hohe Beleuchtungsdichte von  $4 \cdot 10^8$  mW/cm<sup>2</sup> aufgrund der starken Fokussierung des Lasers bedingt, was etwa  $10^{10} \frac{\text{Photonen}}{\text{nm}^2 \text{s}}$  entspricht.

Bei Kurzschlussbedingungen wird durch die Laseranregung der Solarzelle im Bereich des Metallkontakts ein Strom von 1,6  $\mu\text{A}$  erzeugt, was einer lokalen Stromdichte von  $j_{sc} = 9,1 \cdot 10^4$  mA/cm<sup>2</sup> entspricht. Dies ist eine etwa  $2 \cdot 10^4$ -fach erhöhte Stromdichte im Vergleich zur Beleuchtung mit einer Sonne. Für die Beleuchtung mit einer Sonne (100 mW/cm<sup>2</sup>) wird die mittlere Ladungsträgerdichte für Solarzellen der gleichen Schichtstruktur in Abschnitt 4.4.6 mit Hilfe von Ladungsträgerextraktionsmessungen bei  $j_{sc}$  zu etwa  $n = 4 \cdot 10^{21}$  m<sup>-3</sup> ermittelt (Abb. 4.42). Bei einem Einheitszellenvolumen von etwa 1 nm<sup>3</sup>, in dem jeweils zwei DIP-Moleküle vorhanden sind [167], ergibt dies eine Besetzungsdichte der DIP-Moleküle von  $\frac{n}{N} = 2 \cdot 10^{-6}$ . Skaliert man als untere Abschätzung die Besetzungsdichte mit der extrahierten Stromdichte, die bei erhöhter Ladungsträgerdichte zunehmend von Rekombinationsverlusten an der D/A-Grenzfläche beeinflusst wird, so erhält man für die Mikro-PL-Messung auf dem Kontakt einen Anteil von mindestens 4 % geladener DIP-Moleküle. An Positionen der Solarzelle, an denen die Extraktion von Ladungsträgern aufgrund des fehlenden, leitfähigen Ag-Kontakts stark reduziert ist, ist daher mit einem wesentlich höheren Anteil von DIP<sup>+</sup>- und DIP<sup>++</sup>-Molekülen zu rechnen. Diese Abschätzung unterstützt die Annahme, dass die beobachteten Raman-Moden am Rand der Solarzelle von positiv geladenen DIP-Molekülen bestimmt werden. Gleichzeitig führt die erhöhte Ladungsträgerdichte zu einem Quenching der Photolumineszenz, welches ebenfalls in Abschnitt 4.4.6 untersucht wird, und zu der beobachteten effektiven Reduzierung des PL-Untergrunds am Kontakttrand führt.

Um die vorliegenden Ladungsträgerdichten in der Solarzelle zu variieren, ohne die Anregungsintensität zu verändern, wurde zusätzlich eine zweite Solarzelle mit gemischter Zwischenschicht:

ITO / PEDOT:PSS / DIP (20 nm) / DIP:C<sub>60</sub> (20 nm) / C<sub>60</sub> (25 nm) / BPhen (5 nm) / Ag

untersucht. Durch die DIP:C<sub>60</sub>-Schicht, die mit einem Verhältnis 1:1 von Donator und Akzeptor koverdampft wurde, ist die D/A-Grenzfläche der Solarzelle stark vergrößert, wodurch auch die Rekombinationsrate freier Ladungsträger steigt. Das Verhältnis und die Anzahl der DIP- und C<sub>60</sub>-Moleküle sind mit der zuvor betrachteten planaren Solarzelle identisch, wobei lediglich die Vermischung der aktiven Schichten erhöht und deren kristalline Ordnung verringert wurde. Das Raman-Spektrum der gemischten Zelle am Rand des Silberkontakts ist zusammen mit den vorher betrachteten in Abb. 4.36 a) dargestellt. Die Positionen der Raman-Peaks entsprechen denen der planaren DIP/C<sub>60</sub>-Solarzelle. Auffällig ist allerdings, dass in der Zelle mit der gemischten DIP:C<sub>60</sub>-Zwischenschicht die Übergänge der neutralen DIP-Moleküle dominieren, während in der planaren DIP/C<sub>60</sub>-Solarzelle die Moden überwiegen, die den geladenen DIP-Molekülen zugeschrieben werden. Die erleichterte Ladungsträgerrekombination in der Mischschicht, die zu einer im Vergleich zur planaren Zelle geringeren Ladungsträgerdichte führen sollte, bestätigt die

vorherige Interpretation der Ergebnisse. Eine Anwendung dieser Ergebnisse könnte eine laterale, mikroskopisch aufgelöste Kartierung von Ladungsträgerdichten in Solarzellen mit Hilfe der Raman-Spektroskopie ermöglichen, wie es in Feldeffekttransistoren auf Kohlenstoff-Nanoröhren-Basis bereits erfolgreich durchgeführt wurde [183]. Auf diese Weise könnten Bereiche verstärkter Ladungsträgerverluste in großflächigen Solarzellen detektiert und die Prozessbedingungen dementsprechend verändert werden. Es ist dabei zu beachten, dass bei der PTCDA-Ionenbildung in Ref. [182] die Änderung der einzelnen berechneten Raman-Linien aufgrund der räumlichen Position der Molekülorbitale stark unterschiedlich ausfiel. Eine lineare Verschiebung des DIP-Spektrums, wie sie in Abb. 4.36 dargestellt ist, ist daher nicht zwingend zu erwarten. Ein Grund für eine gleichmäßigere Verschiebung der Raman-Linien in DIP im Vergleich zu PTCDA könnten die elektronegativen Sauerstoffatome in letzterem darstellen, weshalb die Bindungsverhältnisse in dem ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden DIP wesentlich homogener ausfallen. Trotz der guten Übereinstimmung der Ergebnisse, wären für eine endgültige Bestätigung dieser Überlegungen Simulationen der  $\text{DIP}^+$ - und  $\text{DIP}^{++}$ -Raman-Spektren hilfreich.

#### 4.4.5.3 Mikro-EL

Zusätzlich zu der Photolumineszenz wurde die lokale Elektrolumineszenz der Solarzelle:

$$\text{ITO} / \text{PEDOT:PSS} / \text{DIP} (30 \text{ nm}) / \text{C}_{60} (35 \text{ nm}) / \text{BPhen} (5 \text{ nm}) / \text{Ag} (70 \text{ nm})$$

untersucht. Die APD-Scans der Oberfläche sind für Spannungen von  $U = 2, 3$  und  $4 \text{ V}$  in Abb. 4.37 dargestellt. Es sind kleinere lokale Schwankungen bis etwa 20 % der Intensität zu beobachten, jedoch keine dunklen Spots, die beispielsweise auf lokale Shunts hinweisen könnten.

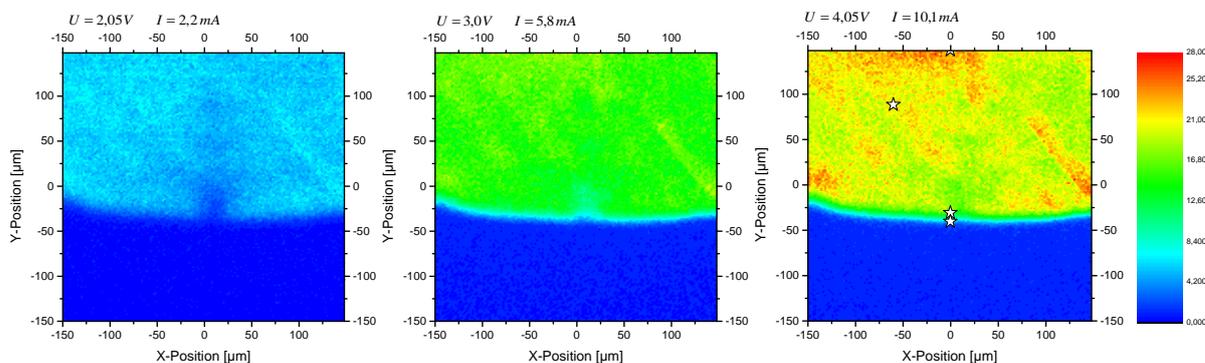


Abbildung 4.37: APD-Scans der Elektrolumineszenz am Rand eines Solarzellenkontaktes für  $U = 2, 3$  und  $4 \text{ V}$ . Die Positionen, an denen spektroskopische Messungen durchgeführt wurden, sind im rechten Bild eingezeichnet.

Die EL-Spektren bei einer konstanten Spannung von  $U = 4 \text{ V}$  sind für verschiedene Zellpositionen in Abb. 4.38 a) dargestellt. Die Positionen der elektronischen Übergänge sind mit den in Abschnitt 4.4.3 behandelten EL-Spektren vergleichbar, die auf einer etwa  $3 \text{ mm}^2$  großen Fläche aufgenommen wurden. Für die verschiedenen Positionen auf der Solarzelle ist in der Mikro-EL lediglich eine Änderung der Intensität, jedoch nicht der Form der Spektren zu erkennen. Dies

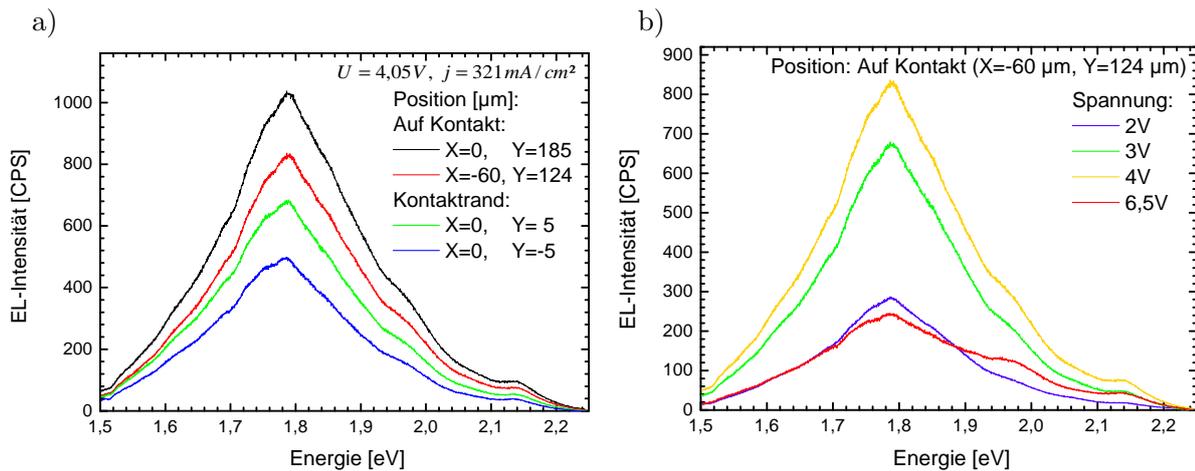


Abbildung 4.38: a) Elektrolumineszenzspektren bei  $U = 4 \text{ V}$  an verschiedenen Positionen der Solarzelle und b) in Abhängigkeit der Spannung auf dem Kontakt (bei  $X = -60 \text{ µm}$ ,  $Y = 124 \text{ µm}$ ).

gilt auch für die Position am Rand der Zelle ( $X = 0 \text{ µm}$ ,  $Y = -5 \text{ µm}$ ). Die unterschiedlichen EL-Intensitäten stammen demnach von denselben elektronischen Übergängen, deren Intensität lokal vermindert oder erhöht sein kann. Dies kann z. B. durch morphologische Variationen der DIP-Schicht verursacht sein, die eine lokale Stromverringering hervorrufen. Ebenso ist eine Dickenvariation der sublimierten Silberelektrode bzw. eine lokal schwankende Elektroneninjektion als Ursache für die unterschiedlichen Intensitäten möglich.

Auf dem Ag-Kontakt (an der Position  $X = -60 \text{ µm}$ ,  $Y = 124 \text{ µm}$ ) wurden zusätzlich spannungsabhängige Spektren aufgenommen, die in Abb. 4.38 b) aufgetragen sind. Analog zu den EL-Spektren in Abschnitt 4.4.3 ist bei steigender Spannung bzw. der damit verbundenen Stromdichte eine relative Zunahme der höherenergetischen Übergänge bei etwa  $1,9 \text{ eV}$  und  $2,15 \text{ eV}$  zu beobachten. Dies wird mit der relativen Erhöhung der Rekombination freier Exzitonen im Vergleich zu gefangenen, aufgrund der begrenzten Anzahl an Fallenstellen, erklärt (vgl. Abschnitt 4.4.3). Insbesondere ist dieser Effekt bei  $U = 6,5 \text{ V}$ ,  $j = 605 \text{ mA/cm}^2$  zu beobachten, da die Intensität dieses Spektrums trotz der hohen Stromdichte stark vermindert ist. Die Abnahme der Intensität ist möglicherweise auf die Bildung von Shunts zurückzuführen, wie sie durch Migration von Silberatomen bei erhöhten Temperaturen oder den hier vorliegenden hohen elektrischen Feldern von etwa  $E = 9 \cdot 10^7 \text{ V/m}$  entstehen können (vgl. Abschnitt 4.3.2). Dies wird auch durch eine um etwa 10 % schwankende Stromdichte während der  $U = 6,5 \text{ V}$ -Messung unterstützt. Die Präsenz der dabei entstehenden Silbercluster in den organischen Schichten führt zu einem Quenching von Exzitonen und damit zu einer Verringerung der EL-Intensität (vgl. Abschnitt 4.2.3). Zusätzlich ist bei höheren Stromdichten eine erhöhte Wechselwirkung von Ladungsträgern mit Exzitonen und der damit verbundenen strahlungslosen Rekombination zu erwarten, was im folgenden Abschnitt näher untersucht wird.

#### 4.4.6 Ladungsträgerbeeinflusste Verlustmechanismen

In Abschnitt 4.2 wurde mit Hilfe von  $j(U)$ -Messungen in Kombination mit komplementären PL-Daten einer der Hauptverlustmechanismen in OPVCs untersucht. Hierbei wurde gezeigt, dass Metalleinlagerungen infolge der Kathodendeposition Exzitonenrekombinationszentren in den aktiven Schichten bilden und so den Photostrom verringern. Der Wirkungsgrad einer photovoltaischen Zelle ist zudem maßgeblich von Verlustmechanismen abhängig, die sich durch ein strom- bzw. spannungsabhängiges Verhalten auszeichnen. Zur Identifizierung der zugrunde liegenden Prozesse wurde der PL-Messaufbau, wie in Abschnitt 3.6 beschrieben, durch eine Einheit für Strom-Spannungsmessungen erweitert. Um Informationen über die Energetik dieser Prozesse zu erhalten, wurde die Temperatur während der Messungen zwischen Raumtemperatur und 393 K variiert. Da die Fluoreszenz der DIP-Schicht die PL der  $C_{60}$ -Schicht um Größenordnungen übersteigt, werden durch die aufgenommenen Spektren, wie in Abschnitt 4.2.3 erläutert, in erster Näherung Prozesse in der Donatorschicht detektiert.

In Abb. 4.39 a) sind die PL Spektren einer Solarzelle der Schichtfolge

ITO / PEDOT:PSS / DIP (30 nm) /  $C_{60}$  (35 nm) / BPhen (5 nm) / Ag (70 nm)

bei  $U = 0$  V unter Kurzschlussbedingung ( $PL^{nQ}$ ) und bei einer angelegten Spannung von 0,8 V ( $PL^Q$ ), d. h. nahe  $U_{oc}$ , im Bereich der größten Änderung aufgetragen.

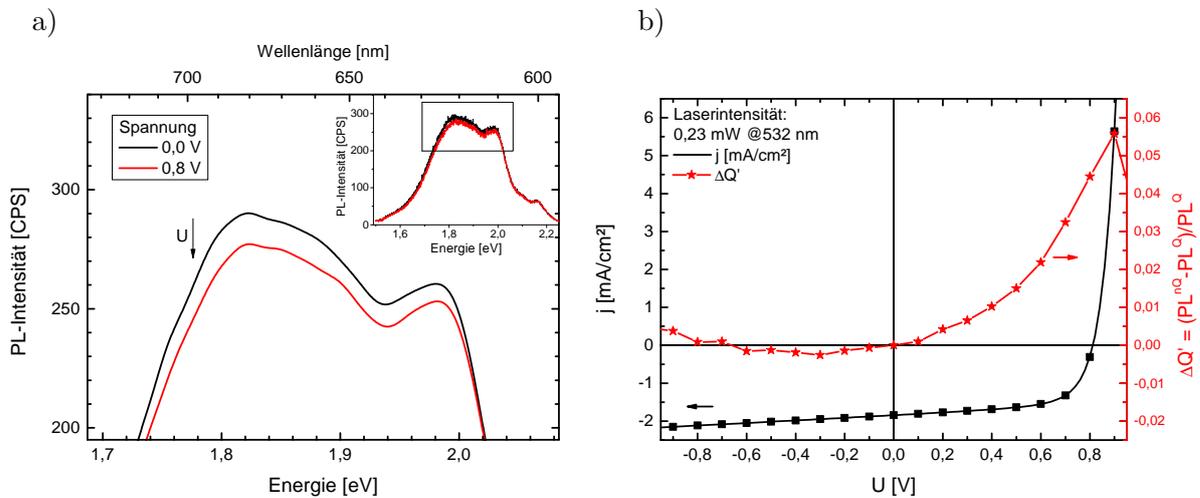


Abbildung 4.39: a) Änderung der PL-Intensität einer ITO / PEDOT:PSS / DIP (30 nm) /  $C_{60}$  (35 nm) / BPhen (5 nm) / Ag-Solarzelle beim Anlegen einer Spannung von  $U = 0,8$  V (Kurven geglättet). Im Inset ist das gesamte PL-Spektrum der Solarzelle gezeigt, wobei der vergrößerte Bereich gekennzeichnet ist. b)  $j(U)$ -Kennlinie dieser Zelle sowie relatives PL-Quenching  $\Delta Q'$ .

Im Inset ist der gesamte Bereich der PL-Spektren gezeigt. Die Integrationszeit betrug jeweils 10 Sekunden. Es ist eine Verringerung der PL um das relative Quenching  $\Delta Q = (PL^{nQ} - PL^Q)/PL^{nQ}$  über einen großen Bereich erkennbar. Sie beträgt für drei charakteristische Peakpositionen:  $\Delta Q(2,16 \text{ eV}) \approx 2\%$ ,  $\Delta Q(1,98 \text{ eV}) \approx 3\%$  und  $\Delta Q(1,82 \text{ eV}) \approx 5\%$ . Das stärkste

Quenching ist demnach im Bereich der Übergänge zu beobachten, die in Abschnitt 4.4.2 Fallenzuständen an Korngrenzen zugeordnet wurden. Zur besseren Übersicht und um Ungenauigkeiten aufgrund des Rauschverhaltens der Spektren zu minimieren, wurden die Spektren über den aufgenommenen Wellenlängenbereich von 550 nm bis 830 nm integriert. Der Zusammenhang zwischen der Rate eines exzitonischen Verlustprozesses und dem beobachteten PL-Quenching ist durch Gl. 2.37 gegeben, weshalb das relative Quenching dementsprechend auf die PL bei der jeweils angelegten Spannung normiert dargestellt wird:

$$\Delta Q'(U) = (PL^{nQ}(U = 0 \text{ V}) - PL^Q(U = x \text{ V})) / PL^Q(U = x \text{ V}).$$

Das relative Quenching  $\Delta Q'(U)$  ist in Abb. 4.39 b) zusammen mit der zugehörigen  $j(U)$  Kennlinie aufgetragen, wobei die Stromdichten an den eingezeichneten Punkten in 0,1 V Schritten simultan mit den jeweiligen PL-Messungen aufgenommen wurden. Mit steigender Spannung ist ein kontinuierlicher Anstieg von  $\Delta Q'$  bis zu einem Wert von 5,6 % bei  $U = 0,9 \text{ V}$  zu beobachten. Der anschließende, sich andeutende Abfall resultiert aus der einsetzenden Elektrolumineszenz, die in Abschnitt 4.4.3 genauer untersucht wurde. Hin zu negativen Spannungen ist eine Reduzierung von  $\Delta Q'$  bis zu einem Minimum bei -0,3 V, mit anschließendem Anstieg zu beobachten.

#### 4.4.6.1 Feldabhängige Exzitonendissoziation

Zuerst soll untersucht werden, ob das beobachtete Verhalten im Spannungsbereich von 0 V - 0,9 V durch eine erhöhte Dissoziation der Exzitonen, aufgrund des resultierenden elektrischen Feldes, nach den Gleichungen 2.37 und 2.39 beschrieben werden kann. Vernachlässigt man zunächst das interne Feld des Donator/Akzeptor-Überganges, ist nach diesem Zusammenhang die Quenching-Rate  $k = \Delta Q' / \tau_{ex}$  exponentiell mit der angelegten Spannung verknüpft (vgl. Abschnitt 2.3.2):

$$k = k_{diss,0} \cdot \exp \left[ \frac{e(U - U_0)}{k_B T} \right] \quad (4.7)$$

Dabei ist  $\tau_{ex}$  die intrinsische Exzitonlebensdauer,  $U_0 = d \cdot F_c$  das Potential des zur Dissoziation kritischen Feldes  $F_c$  in der Solarzelle der Dicke  $d$  und  $k_{diss,0}$  die Dissoziationsrate bei  $U = U_0$ . Die Lebensdauer der Exzitonen in DIP ohne den Einfluss von Quenching-Prozessen beträgt  $\tau_{ex} \geq 1,2 \text{ ns}$  [85]. Wie in Abb. 4.40 zu sehen ist, führt ein solcher exponentieller Fit zu keinem konvergierenden Ergebnis. Allein die thermische Energie  $k_B T = 25 \text{ meV}$  bei Raumtemperatur macht die theoretische Beschreibung der experimentellen Daten mit diesem Modell unmöglich. Die Anpassung der Fit-Funktion durch eine zusätzliche Variation der thermischen Energie hätte eine Temperatur von etwa 4550 K zur Folge, ist also weit entfernt von jeglichen Fehlergrenzen. Zusätzlich ist das für den Fit nötige kritische Feld  $F_c^{Fit} \leq 1 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$  und damit mehr als eine Größenordnung niedriger, als eine Abschätzung nach Gl. 2.38 ergibt. Demnach sollte  $F_c$ , bei einer angenommenen Dipolbildung von 1 nm und einer Exzitonbindungsenergie in DIP von 0,5 eV [184],  $5 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$  betragen.

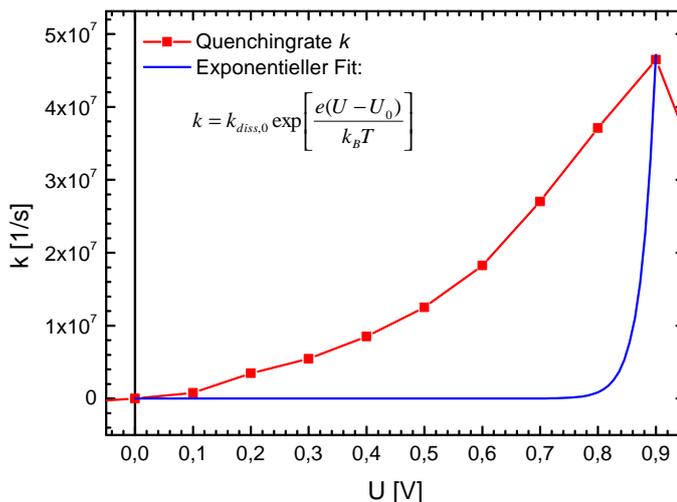


Abbildung 4.40: Untersuchung des Quenching-Verhaltens hinsichtlich der Exzitonendissoziation aufgrund einer angelegten Spannung. Der theoretische Verlauf eines solchen Prozesses kann mit den experimentellen Daten nicht in Übereinstimmung gebracht werden.

Abschließend wird unter Einbeziehung des intrinsischen Feldes aufgrund der Donator/Akzeptor-Grenzfläche eine weitere Diskrepanz deutlich: Das interne Feld am Heterokontakt wirkt dem außen angelegten entgegen. Das bedeutet, dass im Fall von  $U = U_{oc}$  die Quasiferminiveaus in den aktiven Schichten näherungsweise flach verlaufen, die Kräfte auf die Ladungsträger also minimal sind. Dies wurde auch durch Simulationen der Energieniveaus in planaren Bilagen-Solarzellen bestätigt [185]. Demnach sollte die Dissoziation von Exzitonen durch die angelegte Spannung bei  $U_{oc}$  ein Minimum besitzen, was im klaren Gegensatz zu der beobachteten Quenching-Rate in Abb. 4.40 steht. Die spannungsbedingte Exzitonendissoziation kann damit als Grund für das Quenching ausgeschlossen werden.

#### 4.4.6.2 Exzitonen-Quenching durch Ladungsträger

Einen zweiten Ansatz zur Klärung des Verhaltens in Abb. 4.39 b) liefert die strahlungslose Rekombination der Exzitonen an Ladungsträgern in der DIP-Schicht. In Einkristallen aus Anthracen, einem gut erforschten Polyaromaten, wurde bereits ein Triplett-Quenching an freien Ladungsträgern beobachtet [78]. Außerdem konnte bei der optischen Charakterisierung von organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) auf Basis von Diindenoperylen ein Singulett-Quenching an *getrappten*, d. h. in Fallenzuständen befindlichen, Ladungsträgern gemessen werden [85]. Da die DIP-Schicht in den OFET-Proben auf einem schwach wechselwirkenden SAM (engl.: *self-assembled-monolayer*) aufgewachsen wurde, sind die strukturellen Eigenschaften mit den auf PEDOT:PSS sublimierten Schichten vergleichbar.

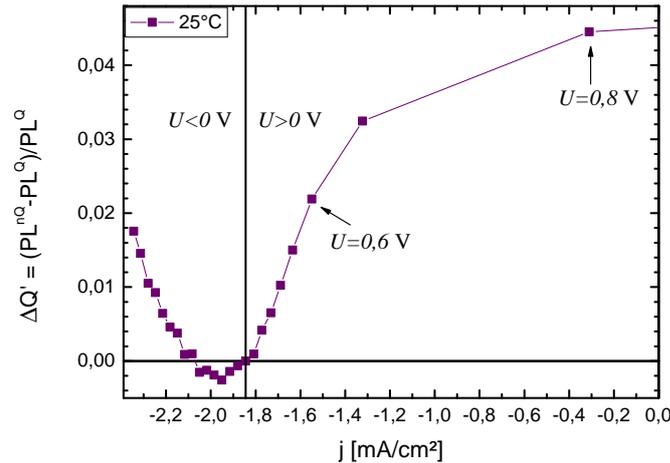


Abbildung 4.41: Relatives Quenching  $\Delta Q'$  in Abhängigkeit der Stromdichte  $j$ . Die Normierung erfolgte auf die PL-Intensität der photovoltaischen Zelle bei Kurzschlussbedingung ( $PL^{nQ} = PL(U = 0 \text{ V})$ ).

In Abb. 4.41 ist das relative Quenching  $\Delta Q'$  in Abhängigkeit der Stromdichte im Bereich der angelegten Spannungen  $U = -1,5 \text{ V}$  bis  $0,8 \text{ V}$  aufgetragen. Die Normierung erfolgte auf die PL bei Kurzschlussbedingung ( $PL^{nQ} = PL(U = 0 \text{ V})$ ), wodurch  $\Delta Q'(U = 0 \text{ V}) = 0$  ist. Oberhalb des Kurzschlussfalls, zwischen  $j_{sc} = -1,84 \text{ mA/cm}^2$  und  $j = -1,5 \text{ mA/cm}^2$ , ist ein linearer Anstieg von  $\Delta Q'$  zu sehen, der bei geringerer Ladungsträgerextraktion, d. h. größerem  $U$  sättigt. Im Bereich negativer Spannungen ist zuerst ein weiteres Abfallen des relativen Quenchings bis  $-1,95 \text{ mA/cm}^2$  zu beobachten, an das sich ein kontinuierlicher Anstieg von  $\Delta Q'$  anschließt.

Aufgrund der erhöhten Ladungsträgerdichte in der Solarzelle für  $j > j_{sc}$  in Kombination mit dem linearen Anstieg von  $\Delta Q'$  bis  $U = 0,6 \text{ V}$  liegt der Schluss nahe, dass Exzitonen-Quenching an Ladungsträgern die Ursache für das beobachtete Verhalten ist. Bei Stromdichten unterhalb von  $j_{sc}$  ( $U < 0 \text{ V}$ ) resultiert aus dem angelegten Feld eine höhere Ladungsträgerextraktion, die eine niedrigere Ladungsträgerdichte  $n$  und damit eine weitere Verminderung von  $\Delta Q'$  zu negativen Werten mit sich bringt. Dieses verringerte Quenching bei negativen Spannungen wurde bereits in photovoltaischen Zellen basierend auf Zink-Phthalocyanin/ $C_{60}$  beobachtet und auf eine Reduzierung von  $n$  bzw. eine verminderte Exzitonen-Polaronen-Wechselwirkung zurückgeführt [186].

Um den Anstieg von  $\Delta Q'$  bei  $-2,0$  bis  $-2,4 \text{ mA/cm}^2$  erklären zu können, müssen weitere Effekte berücksichtigt werden. Möglicherweise ist bei diesen Spannungen bereits eine geringe Injektion von Elektronen in die DIP- bzw. von Löchern in die  $C_{60}$ -Schicht zu beobachten, die bei der Strommessung nicht von der Extraktion der jeweils entgegengesetzt geladenen Ladungsträger zu unterscheiden wäre. Eine weitere Möglichkeit wäre das Vorhandensein weniger mikroskopischer Silberpfade durch die dünne BPhen/ $C_{60}$ -Schicht bis zum Donator, die eine Injektion von Löchern aus der Kathode direkt in die DIP-Schicht ermöglichen würden. Da sich der Arbeitsbereich der photovoltaischen Zellen im vierten Quadranten der  $j(U)$ -Kennlinien befindet, wurde der Fokus im Folgenden auf den Bereich zwischen  $U = 0 \text{ V}$  und  $U_{oc}$  gelegt, also auf die Region  $j > -1,8 \text{ mA/cm}^2$ .

### Berechnung der Ladungsträgerdichte

Zur Quantifizierung einer Ratenkonstante  $\gamma$  für das Quenching durch Ladungsträger ist die Kenntnis deren Dichte in der DIP-Schicht nötig. Die Ladungsträgerdichte an der Donator/Akzeptor-Grenzfläche bei  $U_{oc}$  wurde bereits aus der Temperaturabhängigkeit der offenen Klemmspannung in Abschnitt 4.3 für die verwendete Laserintensität zu  $n = (2,2 \pm 1,3) \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$  bestimmt. Da aus einem Exziton an der Grenzfläche ein Loch und ein Elektron entstehen und diese dann jeweils ausschließlich in das Donator- bzw. Akzeptormaterial übergehen, sollte die Rate der generierten Ladungsträger entsprechend ihrer Polarität in der jeweiligen aktiven Schicht gleich sein. Aufgrund der ähnlichen Schichtdicken von DIP (30 nm) und  $C_{60}$  (35 nm) wird als Abschätzung die mittlere Löcherdichte in DIP bei  $U_{oc}$  mit der Ladungsträgerdichte im gesamten Bauteil gleichgesetzt. Da eine lineare Abhängigkeit zwischen Quenching-Rate und Ladungsträgerdichte besteht (siehe Gl. 2.42), heben sich lokale Schwankungen von  $n$  durch die Integration der PL über die gesamte Schicht im Mittel auf.

Um die Spannungsabhängigkeit der Ladungsträgerdichte zu bestimmen, wurden im Zuge einer Kooperation *charge extraction* (CE) Messungen von A. Baumann und A. Zusan am Lehrstuhl für Experimentelle Physik VI der Universität Würzburg durchgeführt. Dazu wurde die Solarzelle bei einer gegebenen Spannung mit einer Weißlicht-LED beleuchtet, deren Intensität zuvor so eingestellt wurde, dass der Kurzschlussstrom identisch zu dem bei einer Sonne (AM1,5G), bzw. 0,3 Sonnen des Solarsimulators ist. Mit dem Ausschalten der LED wird gleichzeitig die Solarzelle kurzgeschlossen und die extrahierte Ladungsmenge integriert. Aus den Abmessungen der Solarzelle wurden die Ladungsträgerdichten in Abhängigkeit der angelegten Spannung im Gleichgewichtsfall berechnet. Die berechneten Ladungsträgerdichten sind in Abb. 4.42 dargestellt.

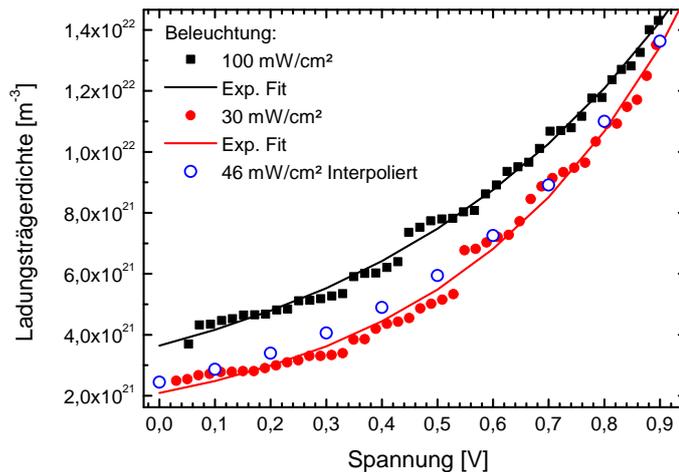


Abbildung 4.42: Spannungsabhängigkeit der Ladungsträgerdichte aus *charge extraction* (CE) Messungen bei einer Beleuchtungsstärke äquivalent zu einer bzw. 0,3 Sonnen. Die für die Quantifizierung des Exziton-Quenchings relevanten Ladungsträgerdichten (blau) werden durch lineare Interpolation der gemessenen Werte ermittelt.

Um die, während der PL-Messungen vorliegenden Ladungsträgerdichten zu berechnen, müssen die  $n(U)$ -Werte auf eine Lichtleistungsdichte von  $p_L = 46 \text{ mW/cm}^2$  interpoliert werden. Bei dieser Beleuchtungsstärke einer Weißlichtquelle mit AM1,5G-Spektrum (siehe Abb. 4.14 a)) entspricht die Kurzschlussstromstärke der bei Laserbeleuchtung in den PL-Messungen. Unter Annahme einer dominierenden Exzitonentrennung an der D/A-Grenzfläche, die aufgrund der hohen Exzitonенbindungsenergien gerechtfertigt ist, ist auch eine Änderung des Exzitonengenerationsprofils für die Ladungsträgerdichteverteilung in der Zelle nicht von Bedeutung, solange die Kurzschlussströme übereinstimmen. Da der Ladungstransport zu den Elektroden im untersuchten Spektralbereich unabhängig von der eingestrahlten Anregungswellenlänge ist, resultieren aus den identischen Kurzschlussstromdichten bei Laser- und Weißlichtbeleuchtung gleiche Ladungsträgerdichten in den aktiven Schichten. Zur Quantifizierung des Exzitonен-Quenchings werden die Ladungsträgerdichten in 0,1 V Schritten benötigt, weshalb zuerst eine Glättung der Daten in Abb. 4.42 mit Hilfe einer Exponentialfunktion durchgeführt wurde, in Übereinstimmung mit Gl 2.33. Da die Beleuchtungsabhängigkeit der Kurzschlussstromstärke gemäß Abb. 4.14 a) mit  $j_{sc} = a \cdot p_L^{0,89}$  nahezu linear skaliert, wurden die Ladungsträgerdichten, die während der PL-Messungen vorlagen, durch lineare Interpolation der beiden exponentiellen Fitfunktionen berechnet (blaue Kreise in Abb. 4.42).

### Einschränkungen der CE-Messung

Bei den CE-Messungen war es nötig, die ermittelten Ladungsträgerdichten um die Ladungen zu korrigieren, die sich aufgrund von kapazitiven Effekten auf den Elektroden befanden. Dies wurde mit Hilfe von Messungen der Dunkelkennlinien durchgeführt. Da die Anzahl der Ladungsträger auf den Kontakten im Bereich der Ladungsträger in den aktiven Schichten lag, sind die Werte mit einem gewissen Fehler behaftet. Außerdem führen die geringen Ladungsträgerdichten in Bilagen-Solarzellen zu einem niedrigen Signal/Rausch-Verhältnis, insbesondere im Bereich kleiner Spannungen. Die Rekombination der Ladungsträger nach Ausschalten der Beleuchtung, die zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Ladungsträgerdichte führen würde, wurde durch iterative Verfahren korrigiert. Weitere Details zu Versuchsaufbau und Auswerteverfahren sind in Ref. [187] beschrieben.

Hauptsächlich müssen jedoch die hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten der DIP- und  $C_{60}$ -Schicht beachtet werden. Ist die Solarzelle im Kurzschlussfall, bildet sich in den Schichten aufgrund der effektiven Bandlücke der Solarzelle  $E_{eff} = |HOCO_D - LUCO_A|$  ein Potentialabfall, der in erster Näherung der offenen Klemmspannung entspricht, d. h. in diesem Fall  $U_{oc} = 0,81 \text{ V}$ . Als Abschätzung kann man die Transitzeit  $\tau$  der Löcher in DIP durch eine Driftbewegung von der D/A-Grenzfläche zur  $d = 30 \text{ nm}$  entfernten Anode mit

$$\tau = \frac{d^2}{\mu_{h,eff} U} = 7,5 \cdot 10^{-10} \text{ s} \quad (4.8)$$

berechnen, wobei aufgrund der nahezu identischen Donator- und Akzeptorschichtdicken eine Spannung von  $U = U_{oc}/2 \approx 0,4$  V und eine Löcherbeweglichkeit von  $\mu_{h,eff} = 0,03$  cm<sup>2</sup>/Vs angenommen wurden [92]. Da die Abschaltzeit der LED mit etwa 200 ns und die Reaktionszeit der Spannungsquelle beim Umschalten mit etwa 80 ns weit größer als die abgeschätzte Transitzeit der Löcher  $\tau = 0,75$  ns war, muss davon ausgegangen werden, dass der Großteil der Ladungsträger, aufgrund der hohen Beweglichkeiten, bei Kurzschlussbedingungen nicht gemessen werden konnte. Gleiches gilt für die C<sub>60</sub>-Schicht, für die eine noch höhere Elektronenbeweglichkeit von  $\mu_e = 1$  cm<sup>2</sup>/Vs gemessen wurde [44, 58]. Die Ladungsträgerdichte bei  $U = 0$  V in Abb. 4.42 ist daher stark unterschätzt.

Für den Fall von  $U = U_{oc}$  liegen in den organischen Halbleitern nahezu flache Bänder vor, sodass der Ladungstransport vor allem durch Diffusionsprozesse vonstatten geht, woraus eine deutlich höhere effektive Transitzeit entsteht. Bei  $U_{oc}$  und  $I_L = 46$  mW/cm<sup>2</sup> beträgt die aus den CE-Messungen ermittelte Ladungsträgerdichte in Abb. 4.42 mit  $n = 1,1 \cdot 10^{22}$  m<sup>-3</sup> etwa die Hälfte der, aus der Temperaturabhängigkeit der offenen Klemmspannung in Abschnitt 4.3 ermittelten Ladungsträgerdichte  $n = (2,2 \pm 1,3) \cdot 10^{22}$  m<sup>-3</sup>. Sie befindet sich damit allerdings aufgrund des stark fehlerbehafteten Wertes letzterer im Toleranzbereich. Eine Abweichung kann auch damit erklärt werden, dass es sich bei der aus  $U_{oc}(T)$  berechneten Ladungsträgerdichte um die in der Nähe der Grenzfläche handelt, wohingegen aus CE-Messungen eine über die gesamte Solarzelle gemittelte Ladungsträgerdichte berechnet wird. Aufgrund der linearen Abhängigkeit zwischen der Dichte gefangener Ladungsträger und dem Exzitonen-Quenching [85], ist die Kenntnis der gemittelten Ladungsträgerdichte ausreichend und eine Bestimmung des Ladungsträgerdichteprofiles in den aktiven Schichten primär nicht notwendig.

Aus diesen Gründen wird angenommen, dass die aus den CE-Messungen ermittelte Ladungsträgerdichte  $n$  in Abb. 4.42 auf Ladungsträger zurückzuführen ist, die sich beim Ausschalten der LED in flachen Fallenstellen befanden, während freie Ladungsträger aufgrund der Reaktionszeit des Messaufbaus nicht detektiert werden konnten. Während für  $U = 0,8$  V  $n \approx n_t$  gilt, wobei  $n_t$  die Dichte der gefangenen Ladungsträger während der PL-Messung ist, liegt für geringere angelegte Spannungen eine zunehmende Unterschätzung von  $n$  vor.

### Quantifizierung des Exzitonen-Quenchings durch gefangene Ladungsträger

Das relative Exzitonen-Quenching  $\Delta Q'$  ist in Abb. 4.43 gegen die aus Abb. 4.42 gewonnenen Ladungsträgerdichten aufgetragen. Eine Anpassungsfunktion zeigt einen linearen Anstieg von  $\Delta Q'$  bei Zunahme von  $n$  mit einer Steigung von  $m = (5,20 \pm 0,16) \cdot 10^{-24}$  m<sup>3</sup>. Nach Gl. 2.37 und 2.40 gilt für das relative Singulett-Exzitonen-Quenching  $\Delta Q'$ , welches durch die Erhöhung der Ladungsträgerdichte hervorgerufen wird:

$$\Delta Q' = \frac{PL^{nQ} - PL^Q}{PL^Q} = k_s \tau_{ex} = \gamma_{h,t} n_t \tau_{ex}, \quad (4.9)$$

mit der Quenching-Rate  $k_s$  der Ratenkonstante  $\gamma_{h,t}$ , der intrinsischen Lebensdauer der Exzitonen  $\tau_{ex}$  sowie der in Fallen befindlichen Ladungsträgerdichte  $n_t$ .

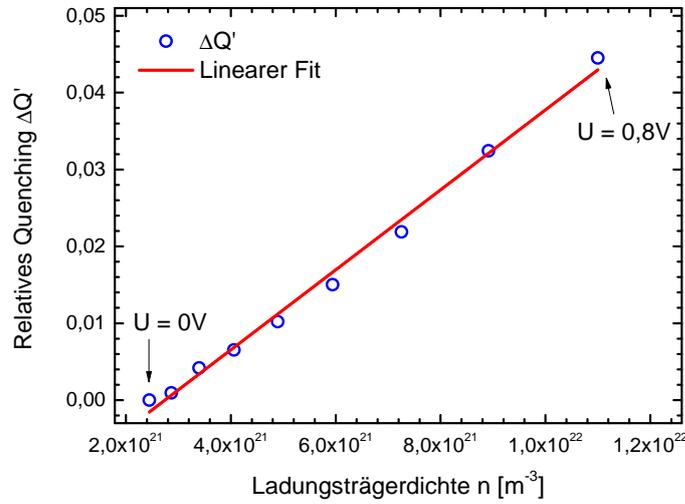


Abbildung 4.43: Lineare Abhängigkeit des relativen Photolumineszenz-Quenchings  $\Delta Q'$  von der aus Abb. 4.42 gewonnenen Ladungsträgerdichte  $n$ .

Wie oben erläutert, ist aufgrund der hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten in der DIP-Schicht bei niedrigen Spannungen mit einer Unterschätzung der extrahierten Ladungsträgerdichten zu rechnen, während dies für  $U = 0,8 \text{ V}$  aufgrund der nahezu flachen Bänder nicht angenommen wird. Die Steigung  $m$  aus Abb. 4.43 entspricht daher einer unteren Grenze. Außerdem wird davon ausgegangen, dass die extrahierte Ladungsträgerdichte der in flachen Fallenstellen befindlichen entspricht, d. h.  $n \approx n_t$  gilt. Die Steigung in Abb. 4.43 ist daher:

$$m < \frac{d(\Delta Q')}{dn_t} = \gamma_{h,t} \tau_{ex}. \quad (4.10)$$

Mit  $\tau_{ex} \geq 1,2 \text{ ns}$  ergibt sich daraus eine Ratenkonstante von  $\gamma_{h,t} > 4,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ . Aus Messungen an DIP-Feldeffekttransistoren wurde eine deutlich niedrigere untere Grenze von  $\gamma_{h,t}^{Lit} \geq 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$  bestimmt [85]. Möglicherweise ist eine Ursache für die Abweichung in Effekten zu suchen, die auf der extrem hohen Ladungsträgerdichte im Bereich von  $10^{-2} \text{ nm}^{-3}$  beruht, die während der Messungen im Kanal der Transistoren vorlag [188]. In anderen kristallinen Polyaromaten, wie Naphthalen oder Anthracen, wurden für die Wechselwirkung von Exzitonen mit Ladungsträgern Ratenkonstanten in einem weiten Bereich von  $10^{-12} - 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$  gemessen [78, 189, 190].

Die Annahme, dass die mittels CE gemessene Ladungsträgerdichte durch Fallen bestimmt wird, führt zu der Frage nach der energetischen Tiefe der beteiligten Fallenstellen, bzw. inwiefern darin gefangene Ladungsträger am Ladungstransport teilnehmen können, z. B. im Rahmen des Hoesterey-Letson-Modells (siehe Abschnitt. 2.1.6).

Aus dem Verhältnis der freien zu den gefangenen Ladungsträgern aus Gl. 2.42 in Abhängigkeit der Temperatur und Gl. 4.9 ergibt sich:

$$\Delta Q' = k_s \tau_{ex} = \tau_{ex} \gamma_{h,t} n_t = \tau_{ex} \gamma_{h,t} n_f \frac{N_t}{N} \exp \left[ \frac{E_t}{k_B T} \right], \quad (4.11)$$

mit der Dichte freier Ladungsträger  $n_f$ , der Fallendichte  $N_t$  und der Gesamtzustandsdichte  $N$ . Nach diesem Modell lässt sich durch temperaturabhängige Exzitonen-Quenching-Experimente die Tiefe  $E_{t,h}$  der beteiligten Fallenzustände unter der Annahme einer monoenergetischen, effektiven Fallensstelle ermitteln. Es wurden daher Quenching-Experimente zwischen 298 und 393 K, analog zu den bereits diskutierten, durchgeführt.

Mit der Temperaturerhöhung geht allerdings auch eine Veränderung der Ladungsträgerdichte in den Solarzellen einher, die berücksichtigt werden muss. Da keine temperaturabhängigen CE-Messungen in diesem Bereich durchgeführt werden konnten, muss diese Änderung über eine Abschätzung vorgenommen werden. Diese basiert auf der Kontinuitätsgleichung, welche in opto-elektronischen Halbleitern im Gleichgewichtszustand mit

$$\frac{1}{e} \frac{dj}{dx} + G(I_L) - R(n) = 0 \quad (4.12)$$

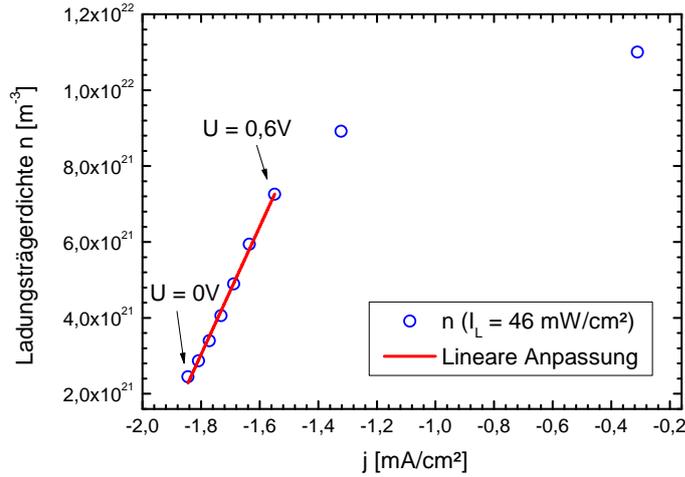
beschrieben wird [191]. Dabei ist  $G$  die Generations- und  $R$  die Rekombinationsrate im Volumen. Durch Integration über die Dicke der Zelle  $x = d$  erhält man:

$$j + e \int_0^d (G(I_L) - R(n)) dx = 0. \quad (4.13)$$

Es ist zu beachten, dass für eine Ladungsträgerextraktion  $j < 0$  und für eine Injektion  $j > 0$  gilt. Im kontinuierlichen Betrieb stellt sich demnach ein Gleichgewicht der Ladungsträgerdichte in der Solarzelle ein, welches sich durch die beleuchtungsabhängige Generation, die ladungsträgerdichteabhängige Rekombination und den kontinuierlichen Strom aus der Zelle ergibt. Die Rekombinationsrate setzt sich aus monomolekularer und bimolekularer Rekombination mit den Raten  $k_{mo}$  bzw.  $k_{bi}$  zusammen und kann daher durch

$$R(n) = R_{mono} + R_{bi} = k_{mo} n(I_L) + k_{bi} n(I_L) \cdot p(I_L) \quad (4.14)$$

ausgedrückt werden. Bei kontinuierlicher Ladungsträgergeneration ist beim Durchlaufen einer  $j(U)$ -Hellkennlinie von  $U = 0$  V nach  $U_{oc}$  eine Erhöhung von  $j$  ( $j < 0$ ), d. h. eine Reduzierung der Ladungsträgerextraktion, zu beobachten, die in einer Erhöhung der Ladungsträgerdichte in der Solarzelle resultiert. Nach Gl. 4.13 und 4.14 stellt sich durch die Erhöhung der Rekombinationsrate mit  $n$  ein neues Gleichgewicht bei höherer Ladungsträgerdichte ein.



Kennlinien für die Temperaturen zwischen 298 und 393 K die Änderung der Ladungsträgerdichte abgeschätzt werden.

Es ist zu beachten, dass die Generationsrate der Ladungsträger in Gl. 4.13 von der Temperatur abhängig sein kann, wie es kürzlich von Körner et al. in planaren photovoltaischen Zellen nachgewiesen wurde [192]. Die beobachtete Erhöhung von  $G$  mit  $T$  wurde einer Verbesserung der Ladungsträgerbeweglichkeit zugeschrieben, welche das Entkommen der Ladungsträger aus dem CT-Zustand an der Grenzfläche erleichtert. Außerdem ist eine erhöhte Exzitonendiffusion zur Grenzfläche möglich, wie es aus der verringerten PL-Intensität bei erhöhten Temperaturen (vgl. Abschnitt 4.4.2) zu schließen ist. Da die absolute Änderung der Generationsrate aus den experimentellen Daten nicht bestimmt werden kann, sind Berechnungen der Absolutwerte der Ladungsträgerdichten als Funktion der Temperatur nicht möglich. Allerdings ist die Änderung der Ladungsträgerdichte bei einer gegebenen Temperatur beim Durchlaufen der  $j(U)$ -Kennlinie für die folgende Diskussion ausreichend.

Die Gültigkeit von Gl. 4.15 setzt eine Temperaturunabhängigkeit der Steigung  $m_{jn}$  voraus, wofür folgende Annahmen nötig sind:

- Eine Abhängigkeit der Generationsrate  $G$  von  $U$  wird im linearen Bereich der Abb. 4.44 als vernachlässigbar angenommen.
- Außerdem wird angenommen, dass die Feldverteilung in der Solarzelle bei erhöhten Temperaturen mit der bei RT und damit die Rekombinationsdynamik vergleichbar ist. D. h. monomolekulare Rekombination dominiert im Bereich um  $j_{sc}$ , und Gl. 4.15 ist somit ebenfalls bei  $T > 298$  K gültig.

Da sich die Ladungsträgerdichteänderung  $\Delta n(j)$  aus der Änderung der extrahierten Stromdichte der  $j(U)$ -Kennlinien im dynamischen Gleichgewicht berechnet, wird sie als Änderung der freien Ladungsträgerdichte gedeutet:  $\Delta n(j) = \Delta n_f$ . Wegen der konstanten Kurzschlussstromdichte in  $\Delta n(j)$  gilt für die Änderung der Ladungsträgerdichte jeweils  $d\Delta n_f = dn_f$ . Für geringe Spannungen gilt nach diesen Überlegungen im Bereich der linearen  $n(j)$ -Abhängigkeit mit Gl. 4.15 und Gl. 4.11:

$$\frac{d\Delta Q'}{d\Delta j} = \frac{d\Delta Q'}{dn_f} = \tau_{ex}\gamma_{h,t}m_{jn}\frac{N_t}{N}\exp\left[\frac{E_{t,h}}{k_B T}\right]. \quad (4.16)$$

Aus einem Arrhenius-Fit von  $\frac{d\Delta Q'}{d\Delta j}$  gegen  $\frac{1}{k_B T}$  kann daher nach Gl. 4.16 die Fallentiefe  $E_{t,h}$  ermittelt werden, ohne die Vorfaktoren der Exponentialfunktion bestimmen zu müssen.

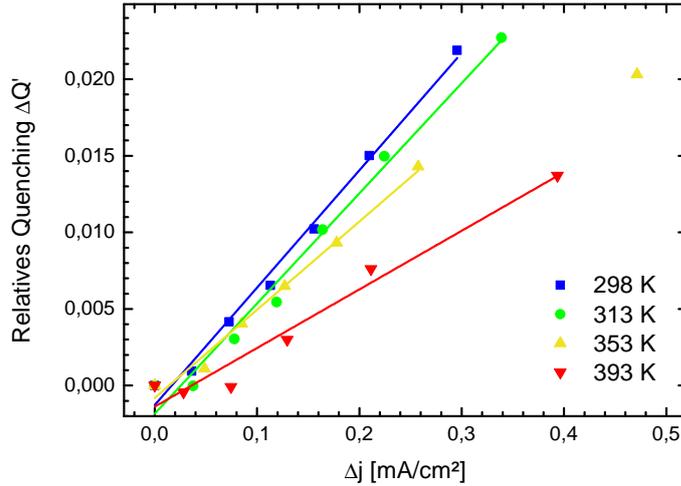


Abbildung 4.45: Abhängigkeit des relativen Quenchings  $\Delta Q'$  von der Ladungsträgerdichteänderung  $\Delta n = n(j) - n(j_{sc})$  für verschiedene Temperaturen.

Aufgrund dieser Überlegungen ist in Abb. 4.45 das gemessene relative Quenching  $\Delta Q'$  gegen  $\Delta j$  für Temperaturen zwischen 298 und 393 K dargestellt. Es ist jeweils eine lineare Abhängigkeit zwischen  $\Delta Q'$  und  $\Delta j = j - j_{sc}$  zu beobachten, analog zu der linearen Abhängigkeit von  $\Delta Q'$  und  $n$  in Abb. 4.43, was die vorangehende Diskussion unterstützt. Die Steigungen der Anpassungsfunktionen sinken bei Temperaturerhöhung, was als eine Reduzierung der Dichte gefangener Ladungsträger im Vergleich zu der von freien gedeutet werden kann. Für Temperaturen oberhalb 353 K verlaufen die Kurven nur bis 0,5 V linear, danach ist ein Abknicken aufgrund einer überschätzten Ladungsträgerdichteänderung zu beobachten. Diese Überschätzung resultiert aus einem früher eintretenden, sublinearen Verhalten, welches durch die Verringerung von  $U_{oc}$  hervorgerufen wird (siehe Abschnitt 4.3.2). Durch die Beschränkung der Analyse auf den linearen Bereich hat dieser Effekt keinen Einfluss auf die Auswertung.

Die Steigung der linearen Fits,  $\frac{d\Delta Q'}{d\Delta j}$ , ist in Abb. 4.46 halblogarithmisch für Temperaturen zwischen 298 K und 393 K gegen  $1/k_B T$  aufgetragen. Die eingezeichneten Fehler ergeben sich aus den Standardabweichungen der linearen Fits. Es ist ein Abfall von  $\frac{d\Delta Q'}{d\Delta j}$  bei Temperaturerhöhung über den gesamten Bereich zu erkennen. Durch Bildung des natürlichen Logarithmus kann aus der Steigung des linearen Fits nach Gl. 4.16 die Falltiefe zu  $E_{t,h} = 40 \pm 10$  meV bestimmt werden. Die geringe Falltiefe deutet auf energetische oder strukturelle Unordnungseffekte hin, wie sie beispielsweise an Domänengrenzen auftreten können. Aufgrund der Übereinstimmung mit Falltiefen von  $E_t^{FET} = (44 \pm 6)$  meV, die in DIP-Feldeffekttransistoren für den Lochtransport in der (ab)-Ebene ermittelt wurden [188], wird  $E_{t,h}$  solchen elektronischen Fallen zugeordnet. Ebenfalls liegt sie im Bereich der Aktivierungsenergie des seriellen Widerstands der Solarzellen von  $E_{a,Rs} = 47 \pm 5$  meV (vgl. Abschnitt 4.3.2), die auf einen thermisch aktivierten Ladungstransport über Kristallitgrenzen innerhalb der organischen Schichten zurückgeführt wurde.

Es ist zu beachten, dass für die Messungen bei 383 K und 393 K eine Korrektur von  $\Delta j$  nötig war, da der Parallelwiderstand der  $j(U)$ -Kennlinien abrupt absank, was der Diffusion des Kathodenmaterials in die Zelle und damit der Bildung mikroskopischer Silberpfade zugeschrieben

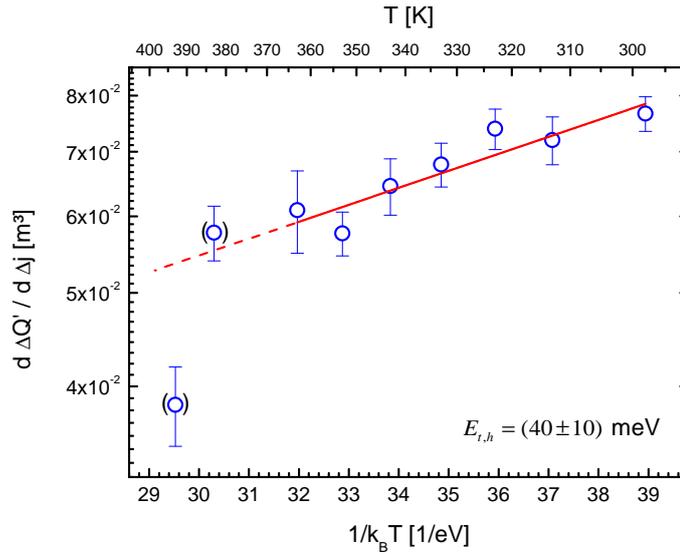


Abbildung 4.46: Bei der halblogarithmischen Auftragung der Änderung des relativen Quenchings  $\Delta Q'$  bei Variation der Ladungsträgerdichte  $n$  gegen  $1/k_B T$  ist eine annähernd lineare Abhängigkeit ersichtlich. Die Werte bei 383 K und 393 K resultieren aus korrigierten  $j(U)$ -Kennlinien und wurden für die Bestimmung der Anpassungsfunktion nicht verwendet (siehe Text).

wurde (vgl. Abb. 4.19 a)). Da dieser zusätzliche Strompfad keine Auswirkung auf die Ladungsträgerdichte in den photoaktiven Bereichen der organischen Schichten der Solarzelle besitzt, wird der dadurch entstandene parasitäre Strom bei der Bestimmung von  $\Delta j$  nach Gl. 2.23 berücksichtigt. Wegen möglicher Ungenauigkeiten wurden die beiden Werte für 383 K und 393 K zur Bestimmung der Fallentiefe nicht berücksichtigt.

#### 4.4.7 Zusammenfassung

Bei Photolumineszenz-Messungen an ITO / PEDOT:PSS / DIP / C<sub>60</sub> / BPhen / Ag-Solarzellen wurde die Dominanz der DIP-PL festgestellt, welche die PL des C<sub>60</sub> um etwa zwei Größenordnungen übertrifft. Es konnten die Energien sechs elektronischer Übergänge von DIP in Lösung sowie als Dünnschicht innerhalb der Solarzellen durch Rekonstruktion der PL-Spektren mit Hilfe entsprechender Gauß-Funktionen bestimmt werden. Durch Vergleich von Absorptions- und Emissionsspektren konnte die Stokes-Verschiebung für die Lösung zu  $\Delta E_{s,Lsg} = 44$  meV und für die Solarzelle von  $\Delta E_{s,OPV} = 76$  meV ermittelt werden. Die deutlich geringere PL der Solarzelle im Vergleich zu dem reinen DIP in Lösung konnte einer effizienten Trennung der Exzitonen an der D/A-Grenzfläche zugeordnet werden.

Zusätzlich wurde eine Abnahme der Solarzellen-PL bei Temperaturzunahme detektiert. Sie resultiert aus der Überlagerung des Temperaturverhaltens unterschiedlicher Zustände, die in Abb. 4.26 interpretiert wurden. Dieses Modell beinhaltet die Relaxation der Exzitonen in einen Fallenzustand  $S_1^t$ , der sich beispielsweise an Kristallitgrenzen ausbilden kann. Durch geringere

sterische Einschränkungen an solchen Korngrenzen sind Translations- und Rotationsbewegungen der DIP-Moleküle möglich, die für ein *self-trapping* der Exzitonen in den  $S_1^t$ -Zustand sorgen können. Die effektive Tiefe dieses Fallenzustands wurde zu  $E_t = 85 \pm 15$  meV bestimmt. Um diesen Zusammenhang zu überprüfen, wurde die PL morphologisch modifizierter Solarzellen untersucht. Die relative Intensitätserhöhung niederenergetischer Übergänge in den PL-Spektren von Solarzellen geringerer Kristallinität deuten auf die vermehrte Lumineszenz aus Fallenzuständen hin, was durch ein verstärktes *self-trapping* der DIP-Exzitonen aufgrund der morphologischen Unordnung an den Korngrenzen erklärt werden kann.

Die Elektrolumineszenz-Spektren der Solarzellen sind ebenfalls durch die DIP-Schicht bestimmt und ähneln sehr stark denen der Photolumineszenz. Die Temperaturabhängigkeit der Spektren entspricht dem Verhalten der PL. Ebenso wurde eine relative Reduzierung der PL bei Energien, die Fallenzuständen zugeordnet werden, durch Erhöhung der angelegten Spannung erreicht. Dieses Verhalten konnte auf die mit der Spannung zunehmende Ladungsträger- und somit Exzitonendichte zurückgeführt werden, weshalb aufgrund der begrenzten Anzahl exzitonischer Fallenzustände eine relative Erhöhung der Rekombination aus dem freien  $S_1$ -Zustand stattfindet. Aus der Temperaturabhängigkeit der EL-Effizienz konnte ferner eine Aktivierungsenergie von  $E_{a,EL} = 300 \pm 20$  meV ermittelt werden. Diese wurde auf tiefe elektronische Fallstellen für Löcher in der DIP-Schicht der effektiven Tiefe  $E_{t,h} = 300 \pm 20$  meV mit einer relativen Fallendichte  $\frac{N_{t,h}}{N} = 5,5 \cdot 10^{-4}$  zurückgeführt. EL aus dem CT-Zustand der DIP/ $C_{60}$ -Grenzfläche wurde nicht beobachtet, da wegen der planaren Bauweise der Solarzelle der Volumenanteil der D/A-Grenzfläche und somit die Rekombinationsrate freier Elektronen und Löcher an dieser sehr gering ist.

Die Messungen der Mikro-PL zeigen eine starke Verringerung der Intensität am Rand des Silberkontaktes der Solarzelle, die nicht allein durch eine Änderung der Absorption aufgrund von Interferenzeffekten und der reflektierten Lumineszenz erklärt werden können. Die zusätzliche Reduzierung wird einer erhöhten Ladungsträgerdichte zugeschrieben, welche ein verstärktes Quenching von Exzitonen bewirkt (siehe Abschnitt 4.4.6). Der erhöhte  $C_{60}$ -Anteil des PL-Spektrums am Rand des Kontaktes wird einer plasmonischen Anregung durch Silbercluster zugeschrieben, welche durch den Gradienten des Schichtverlaufs der sublimierten Silberschicht entstehen können.

Die Plasmonen werden außerdem als Ursache für die Erhöhung definierter Raman-Moden der DIP-PL verantwortlich gemacht. Während auf dem Silberkontakt ausschließlich Raman-Linien von neutralen DIP-Molekülen beobachtet werden, dominieren am Rand des Kontakts stark ausgeprägte Peaks, die keinem der verwendeten Materialien zugeordnet werden können. Stattdessen werden diese positiv geladenen  $DIP^+$  bzw.  $DIP^{++}$ -Molekülen zugeschrieben, da die Ladungsträgerdichte infolge des fehlenden, leitfähigen Kontaktes und aufgrund der geringen Querleitfähigkeit der organischen Materialien am Rand des Solarzellenkontakts stark erhöht ist. Diese Ergebnisse ermöglichen eine Kartierung von Ladungsträgerdichten in Solarzellen durch Mikro-Raman-Messungen, wodurch beispielsweise prozessierungsbedingte, lokal auftretende Funktionsstörungen von Solarzellen detektiert werden könnten.

Bei Messungen der Mikro-EL zeigte sich bei Spannungserhöhung eine Verschiebung der Spektren

zu höheren Energien, die analog zu den großflächigen EL-Messungen verlief. Über die gemessene Fläche wurden nur leichte Schwankungen der Intensität von maximal 20 % detektiert, die durch eine lokal gering variierende Ladungsträgerinjektion oder durch leichte morphologische Variationen der DIP-Schicht verursacht werden können. Dunkle Spots, wie sie bei Shunts der Solarzelle auftreten sollten, wurden nicht beobachtet.

Abschließend konnte durch Photolumineszenz-Messungen an den Solarzellen bei variablen Spannungen eine Abnahme der PL im vierten Quadranten der  $j(U)$ -Kennlinien beobachtet werden. Das maximale Quenching bei  $U = 0,9$  V, d. h. etwas oberhalb von  $U_{oc}$ , betrug 5,5 % relativ zur PL unter Kurzschlussbedingungen. Bei höheren Spannungen konnte das Quenching aufgrund der einsetzenden EL nicht mehr zweifelsfrei quantifiziert werden. Eine Dissoziation der Exzitonen durch die angelegte Spannung konnte aufgrund der zu niedrigen Felder und dem entgegengerichteten, internen elektrischen Feld als Grund für das Quenching ausgeschlossen werden. Stattdessen wird das mit der Spannung zunehmende Quenching auf die Erhöhung der Ladungsträgerdichte zurückgeführt. Zur Quantifizierung des Quenchings wurde die mittlere Ladungsträgerdichte der aktiven Schichten aus spannungsabhängigen *charge extraction*-Messungen ermittelt, wodurch eine untere Grenze der Ratenkonstante  $\gamma_{h,t}$  für die Wechselwirkung gefangener Löcher mit Singulett-Exzitonen in der DIP-Schicht zu  $\gamma_{h,t} > 4,3 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>3</sup>/s bestimmt wurde. Aus temperaturabhängigen Quenching-Experimenten konnte die Falltiefe der beteiligten Löcher zu  $E_{t,h} = (40 \pm 10)$  meV abgeschätzt werden. Die gefangenen Löcher können aufgrund der flachen Falltiefe bei Raumtemperatur am Ladungstransport teilnehmen.



## 5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, exzitonische Verlustmechanismen in organischen planaren Bilagen-Solarzellen basierend auf dem Donator Diindenoperylen (DIP) und dem Akzeptor Fulleren  $C_{60}$  zu untersuchen. Dies wurde durch ergänzende elektrische Messungen der externen Quanteneffizienz (EQE) und der Strom-Spannungs-Kennlinien sowie durch spektrale Messungen der Photo- und Elektrolumineszenz erreicht. Die elektrischen Messungen konnten im Anschluss an die Prozessierung der Solarzellen *in-situ* in dem dafür aufgebauten UHV-Kammersystem durchgeführt werden. Strukturelle Untersuchungen mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie (XRD) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) gaben Aufschluss über die Kristallinität der verwendeten Schichten, welche einen maßgeblichen Einfluss auf den Exzitonen- und den Ladungstransport besitzt. Durch Variation der Temperatur während der Messungen der Photolumineszenz (PL) bzw. Elektrolumineszenz (EL) sowie der komplementären Strom-Spannungs-Charakteristiken konnten Einflüsse von Fallenzuständen auf die Rekombination von Exzitonen und auf die Effizienz der Solarzellen ermittelt werden. Außerdem wurde die Auslöschung, d. h. das Quenchen von Exzitonen an Metallclustern sowie an lokalisierten (getrappten) Ladungsträgern in den organischen Schichten quantifiziert.

In einer grundlegenden Studie wurden die strukturellen und optischen Eigenschaften der aktiven molekularen Schichten sowie die charakteristischen elektrischen Parameter der Solarzellen bestimmt. In XRD-Messungen wurde für die DIP-Schicht ein kristallines Wachstum in der  $\sigma$ -Phase nachgewiesen, in der die DIP-Moleküle nahezu senkrecht auf dem Substrat stehen. Für DIP-Schichtdicken zwischen 30 nm und 100 nm wurde eine Ausdehnung der DIP-Kristallithöhen über mehr als 56 % der jeweiligen nominellen Schichtdicke ermittelt, was eine gute Voraussetzung für einen ungehinderten Exzitonen- und Ladungstransport darstellt. Die zunehmende DIP-Absorption bei steigender DIP-Schichtdicke konnte jedoch nicht direkt in eine Erhöhung der Stromdichte umgesetzt werden. Dies ließ sich auf erhöhte exzitonische Verluste der grenzflächenfernen DIP-Bereiche sowie einer Limitierung der Löcherleitung zurückführen. Die höchsten Effizienzen wurden daher unter Verwendung von 30 nm DIP und 35 nm  $C_{60}$  erreicht, weshalb diese Schichtdickenkombination der aktiven Materialien in den folgenden Experimenten eingesetzt wurde.

Die Implementierung einer 5 nm dicken exzitonblockierenden Lage (EBL) aus Bathophenanthrolin (BPhen) zwischen  $C_{60}$ -Akzeptorschicht und Silberkathode führte zudem zu einer massiven Erhöhung der Kurzschlussstromdichte, die eine Verdoppelung des Wirkungsgrades auf  $\eta = 2,4\%$  bewirkte. Die Entstehung sogenannter *S-shapes*, welche eine Verringerung des Füll-

faktors in organischen Solarzellen verschiedener Materialsysteme hervorrufen können, wurde auf die Limitierung der Ladungsträgerextraktion durch die löcherselektierende PEDOT:PSS-Schicht zurückgeführt. Für die zugrundeliegenden Prozesse wurden eine verringerte Löcherleitfähigkeit sowie Grenzflächendipole verantwortlich gemacht. Beide Restriktionen konnten durch Heizen der Solarzelle im Vakuum minimiert und die Entstehung der *S-shapes* damit unterbunden werden.

Die mikroskopischen Effekte der BPhen-EBL, die zu der Verdoppelung des Wirkungsgrades führten, wurden durch die Kombination von elektronischen Messungen und Photolumineszenz-Quenching-Experimenten ermittelt. So waren durch Vergleiche der externen Quanteneffizienz (EQE) und der Kurzschlussstromdichten Fallenzustände durch Metalleinlagerungen in den aktiven organischen Schichten festzustellen, wenn kein oder nur 3 nm BPhen verwendet wurden. Im Gegensatz dazu sind Fallenstellen in der BPhen-EBL, welche bei der Sublimation der Silberkathode entstehen, für einen effektiven Elektronentransport in derselben notwendig, wie in elektrischen Messungen bei EBL-Schichtdicken von über 40 nm zu erkennen war. Die vergleichenden PL-Messungen zeigten eine Halbierung der PL der DIP-Schicht für eine Solarzelle ohne EBL, im Vergleich zu einer Zelle mit 5 nm BPhen. Durch zusätzliche Simulationen der Exzitonprofile in den Solarzellen konnte nachgewiesen werden, dass Silbercluster, die bereits in Form von Fallenzuständen in der elektronischen Messung detektiert wurden, bis in die DIP-Schicht hineindiffundieren, wenn keine oder nur eine 3 nm dicke BPhen-EBL verwendet wird. Die Implementierung der BPhen-EBL verhindert daher nicht nur das Exziton-Quenching an der Akzeptor/Kathodengrenzfläche, sondern ist zudem essentiell für die Verhinderung von Metallpenetration in die aktiven organischen Schichten.

Um die Rekombinationsdynamik der Ladungsträger zu untersuchen, wurden Messungen der Kurzschlussstromdichte bei Variation der Beleuchtungsstärke  $I_L$  durchgeführt, woraus die Abhängigkeit  $j_{sc} \propto I_L^\alpha$  mit  $\alpha = 0,89$  ermittelt werden konnte, die auf eine Dominanz monomolekularer Rekombinationsverluste zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu wurde bei  $U_{oc}$  ein großer Einfluss der bimolekularen Rekombination beobachtet, der sich in einem Idealitätsfaktor von  $n_{id,I} = 1,46 \pm 0,02$  zeigt. Dieser Übergang in der Rekombinationsordnung ergibt sich aus der Erhöhung der Ladungsträgerdichte bei Spannungserhöhung in der Solarzelle sowie einer Umverteilung der Ladungsträgerdichten. So werden die Elektronen bei  $j_{sc}$  aufgrund des internen Feldes zu den Elektroden transportiert, während bei  $U_{oc}$  die Ladungsträgerdichte an der D/A-Grenzfläche stark erhöht wird, wodurch sich die bimolekulare Rekombination verstärkt. Aus der Anpassungsfunktion der Dunkelkennlinie konnte der Idealitätsfaktor zu  $n_{id,d} = 1,48 \pm 0,10$  berechnet werden, der mit  $n_{id,I}$  übereinstimmt.

Temperaturabhängige Dunkelkennlinien zeigten die Proportionalität  $n_{id,d} \propto 1/T$ , die durch die Abnahme monomolekularer, fallenunterstützter Rekombination erklärt werden kann. Während bei Raumtemperatur sowohl bimolekulare ( $n_{id} = 1$ ) als auch monomolekulare ( $n_{id} = 2$ ) Rekombinationsprozesse vorliegen, sind oberhalb von 370 K bimolekulare Rekombinationsprozesse der Ladungsträger in der Solarzelle vorherrschend. Auf eine Verringerung des Einflusses von Fallenzuständen auf den Ladungstransport konnte ebenfalls durch die Abnahme des flächenbereinigten seriellen Widerstandes der Dunkelkennlinien von  $R_s A(T = 298 K) = 8,9 \Omega \text{cm}^2$  auf

---

$R_s A(T = 393\text{ K}) = 3,8\ \Omega\text{cm}^2$  geschlossen werden. Dies entsprach einem thermisch aktivierten Ladungstransport mit der Aktivierungsenergie von  $E_{a,R_s} = 47 \pm 5\text{ meV}$ . Des Weiteren wurde aus den Fits der temperaturabhängigen Dunkelkennlinien die Aktivierungsenergie der Sättigungsstromdichte zu  $\Delta E = 1,34 \pm 0,02\text{ eV}$  ermittelt, welche mit der, aus dem  $U_{oc}(T)$ -Verlauf berechneten, effektiven Bandlücke  $E_{eff} = 1,36 \pm 0,03\text{ eV}$  an der DIP/ $C_{60}$ -Grenzfläche übereinstimmt. Dies unterstreicht den gemeinsamen Ursprung dieser beiden Parameter, die durch den energetischen Abstand des höchsten besetzten Kristallorbitals (HOCO) des Donators und des niedrigsten unbesetzten Kristallorbitals (LUCO) des Akzeptors bestimmt werden. Die temperaturabhängigen  $j(U)$ -Messungen der Hellkennlinien zeigten außerdem eine hohe Stabilität der Zellen bis  $100\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer nur geringen Abnahme des Wirkungsgrades auf  $91\%$  der Leistungseffizienz bei Raumtemperatur.

Zur Analyse der exzitonischen Verlustprozesse wurden, insbesondere in Hinblick auf Einflüsse von Fallenzuständen, temperaturabhängige PL- und EL-Spektren der Solarzellen aufgenommen. Die PL-Spektren waren durch die Dominanz der DIP-PL geprägt, wodurch der Fokus auf die Untersuchung der kristallinen Donator-Schicht gelegt werden konnte. Durch die Anpassung von Gauß-Kurven an das PL-Spektrum konnten sechs elektronische Übergänge identifiziert werden. Aus der Temperaturabhängigkeit war es möglich, die Übergänge bei den Energien  $2,09\text{ eV}$ ,  $1,94\text{ eV}$  und  $1,79\text{ eV}$ , deren äquidistante energetische Abstände gut mit der intensivitätsstärksten vibronischen *breathing mode* von DIP ( $E = 159\text{ meV}$ ) übereinstimmen, der PL aus dem  $S_1^t$ -Fallenzustand mit seiner vibronischen Progression zuzuordnen. Dessen Fallentiefe wurde zu  $E_t = 85 \pm 15\text{ meV}$  ermittelt. Als Ursache für die Fallenzustände wurde ein *self-trapping* der Exzitonen in energetisch niedrigere Zustände diskutiert, das wegen der nötigen Translationsbewegung der Moleküle insbesondere an Korngrenzen der DIP-Schicht möglich ist. Diese Interpretation stimmt auch mit PL-Spektren von Solarzellen überein, deren Morphologie kontrolliert modifiziert wurde. So wurde für eine geringere Kristallinität der Zellen eine verstärkte PL aus niederenergetischeren Zuständen detektiert. Das thermische Entleeren dieser Fallenzustände war auch in den EL-Spektren der Solarzellen zu beobachten. Aus der Temperaturabhängigkeit der EL-Effizienz konnte zusätzlich eine Aktivierungsenergie von  $E_{a,EL} = 300 \pm 20\text{ meV}$  ermittelt werden. Diese wurde einem entsprechenden elektronischen Fallenzustand für Löcher in der DIP-Schicht, mit einer effektiven Tiefe von  $E_{t,h} = 300 \pm 20\text{ meV}$  und einer relativen Fallendichte von  $\frac{N_{t,h}}{N} = 5,5 \cdot 10^{-4}$ , zugeordnet.

Zur Messung lokaler Schwankungen der Solarzellen-PL wurden zusätzlich Mikro-PL-Messungen durchgeführt, welche am Rand des Silberkontaktes eine relative Erhöhung der  $C_{60}$ -PL bei einem starken Abfall der Gesamtintensität zeigten. Der erhöhte  $C_{60}$ -Anteil wurde einer lokalen plasmonischen Anregung durch Silbercluster zugeschrieben, die aufgrund des Schichtdickengradienten am Rand des Kontaktes entstehen können. Eine solche plasmonische Anregung kann außerdem die Erhöhung definierter Raman-Moden erklären, die in Mikro-Raman-Messungen am Rand der Solarzelle detektiert wurden. Während auf dem Silberkontakt ausschließlich Raman-Linien der DIP-Moleküle beobachtet wurden, ließen sich die am Rand der Solarzelle auftretenden Peaks den Raman-Moden von  $\text{DIP}^+$ - bzw.  $\text{DIP}^{++}$ -Molekülonen zuordnen. Deren Raman-Intensität

dominierte aufgrund des Fehlens einer geschlossenen Silberkathode in diesem Bereich und der gleichzeitig hohen verwendeten Beleuchtungsstärke. Durch diese Methode ist eine Kartierung der Ladungsträgerdichten in Solarzellen möglich, um beispielsweise prozessierungsbedingte Defekte ausfindig zu machen und diese durch thermische Nachbehandlung zu beheben.

Zuletzt wurde die Wechselwirkung von Exzitonen mit Ladungsträgern in den organischen Schichten der Solarzellen untersucht, die einen weiteren exzitonischen Verlustmechanismus darstellen kann. So war bei  $U = 0,9$  V, d. h. etwas oberhalb von  $U_{oc}$ , ein relatives Quenching der PL von 5,5 % im Vergleich zu Kurzschlussbedingungen festzustellen. Zur Quantifizierung des Quenching-Prozesses wurde die mittlere Ladungsträgerdichte in den organischen Schichten aus spannungsabhängigen *charge extraction*-Messungen bestimmt. Daraus konnte eine untere Grenze für die Ratenkonstante  $\gamma_{h,t}$  der Wechselwirkung gefangener Löcher mit Singulett-Exzitonen von  $\gamma_{h,t} > 4,3 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>3</sup>/s ermittelt werden. Temperaturabhängige Quenching-Experimente lieferten eine Falltiefe von  $E_{t,h} = (40 \pm 10)$  meV der beteiligten Löcher, die aufgrund der geringen Tiefe bei Raumtemperatur am Ladungstransport teilnehmen können.

In dieser Arbeit konnten durch die komplementären elektronischen und spektroskopischen Messungen wertvolle Erkenntnisse über die Funktionsweise von DIP/C<sub>60</sub> Bilagen-Solarzellen erlangt werden. Außerdem wurden verschiedene exzitonische Verlustprozesse in der molekularen DIP-Schicht analysiert und quantifiziert. Dies führt zu einer besseren Evaluierung der relevanten Verlustprozesse in organischen Solarzellen, was eine wichtige Voraussetzung für die Steigerung der Leistungseffizienz darstellt. Die große offene Klemmspannung von  $U_{oc} = 0,84$  V dieser Solarzellen und die hohe Kristallinität der DIP-Schicht, welche einen hervorragenden Exzitonen- und Ladungstransport unterstützt, sind wichtige Voraussetzungen für einen zukünftigen erfolgreichen Einsatz in hochentwickelten Tandem-Zellkonzepten.

## 6 Summary

This thesis reports on investigations of organic planar heterojunction solar cells based on the donor material diindenoperylene (DIP) and the acceptor fullerene C<sub>60</sub> and their analysis with regard to excitonic loss mechanisms. This was accomplished by complementary studies of the external quantum efficiency (EQE), the current-voltage characteristics and the spectral measurements of photo- and electroluminescence. The electrical *in-situ* characterisations were performed directly after the preparation of the devices inside an UHV chamber system. This system was designed and constructed within this Ph.D. work. Structural studies comprising X-ray diffractometry (XRD) and atomic force microscopy (AFM) disclosed information about the morphology, microstructure and crystallinity of the molecular layers. As demonstrated this has a significant impact on the excitonic and charge carrier transport properties. Influences of trap states on exciton recombination and solar cell efficiency were investigated by performing temperature dependent measurements of photoluminescence (PL) and electroluminescence (EL) in combination with complementary current-voltage characteristics. Also, the quenching of excitons by metal clusters and by trapped charge carriers were quantified.

In a primary study the structural and optical properties of the active molecular layers in combination with the characteristic electrical parameters of the solar cells were identified. XRD measurements revealed a crystalline  $\sigma$ -phase growth of the DIP layer, with the molecules standing almost upright on top of the substrate. The DIP crystallite height was found to be more than 56 % of the respective nominal layer thicknesses between 30 and 100 nm and thus provides suitable conditions for unhindered exciton and charge transport. Despite increasing DIP absorption with increasing DIP layer thickness, the current density remained constant or even decreased. This was attributed to enhanced excitonic losses in DIP regions away from the donor acceptor (D/A) interface and limitations on the hole transport. The highest device efficiencies were achieved for 30 nm thick DIP and 35 nm thick C<sub>60</sub> films, and hence this combination of layer thicknesses was chosen for the subsequent experiments.

The implementation of an exciton blocking layer (EBL) consisting of bathopenanthroline (BPhen) at a thickness of 5 nm between C<sub>60</sub> acceptor layer and silver cathode resulted in a massive enhancement of the short circuit current by a factor of 1,8 thus leading to a doubling of the power efficiency to  $\eta = 2,4$  %. The appearance of so-called *S-shapes*, that can lower the fill factor of organic solar cells, was associated to limitations on the hole extraction at the PEDOT:PSS anode. A reduced hole conductivity and also interface dipoles were found to be

responsible for this behaviour. Both restrictions were minimised by a thermal post-treatment of the solar cells under UHV conditions which effectively suppressed the appearance of the *S-shapes*.

To investigate the microscopic effects of the BPhen EBL, which resulted in a doubling of device efficiency, complementary electrical and photoluminescence quenching measurements were executed. By comparing the external quantum efficiency (EQE) with the short circuit currents for devices without or with just 3 nm thick BPhen layers, trap states in the active organic layers caused by metal particles generated upon deposition of the silver cathode were discovered. However, trap states simultaneously generated inside the BPhen EBL are necessary for an efficient electron transport across this layer. This was confirmed by electrical measurements of devices comprising EBL thicknesses larger than 40 nm. By PL measurements as a function of EBL thickness a decrease of the DIP PL intensity by a factor of two was detected by reducing the BPhen thickness of the DIP/C<sub>60</sub> solar cells from 5 to 0 nm. To identify the cause of this PL reduction, simulations of the local exciton density profile within the solar cells were performed, which revealed the metal clusters to be present even in the DIP layer underneath C<sub>60</sub> for devices with up to 3 nm BPhen EBL. This was in agreement with the trap states detected by the electrical measurements. Therefore, the implementation of the BPhen EBL not only prevents exciton quenching at the acceptor/cathode interface but also effectively precludes metal penetration into the active organic layers.

To analyse the charge carrier recombination dynamics inside the organic layers, the short circuit current  $j_{sc}$  of the DIP/C<sub>60</sub> solar cells was measured as a function of light intensity  $I_L$ . Thereby  $j_{sc} \propto I_L^\alpha$  was revealed with  $\alpha = 0,89$ , indicating a dominance of monomolecular recombination losses. However, bimolecular recombination was found to have a stronger influence at open circuit conditions as deduced by the ideality factor under illumination of  $n_{id,I} = 1,46 \pm 0,02$ . The transition from mono- to bimolecular recombination order appears due to an increase and redistribution of the charge carrier density in the solar cell with increasing voltage. Whereas charge carriers are transported to the electrodes for  $j_{sc}$  conditions due to the internal electric fields, the charge carrier density at the D/A interface is increased for  $U_{oc}$  which leads to an enhanced bimolecular recombination. By applying a fit function to the dark current characteristics an ideality factor of  $n_{id,d} = 1,48 \pm 0,10$  was found, in compliance with  $n_{id,I}$ .

The temperature dependence of dark current characteristics provided the proportionality  $n_{id,d} \propto 1/T$ , which was attributed to a decrease of monomolecular, trap-assisted recombination with increasing temperature. Whilst both bimolecular ( $n_{id} = 1$ ) and monomolecular ( $n_{id} = 2$ ) recombination processes were present at room temperature, bimolecular recombination became predominant above 370 K. This was consistent with the decrease of the series resistance in the dark from  $R_s A(T = 298 K) = 8,9 \Omega\text{cm}^2$  to  $R_s A(T = 393 K) = 3,8 \Omega\text{cm}^2$  due to the descending influence of traps. The related thermal activation energy of the charge transport was calculated to  $E_{a,R_s} = 47 \pm 5 \text{ meV}$ . Fits of the temperature dependent current characteristics in the dark revealed an activation energy of the saturation current of  $\Delta E = 1,34 \pm 0,02 \text{ eV}$ , which coincides with the effective photovoltaic gap of  $E_{eff} = 1,36 \pm 0,03 \text{ eV}$  at the DIP/C<sub>60</sub> interface, determined by extrapolating  $U_{oc}(T)$  to  $T = 0 \text{ K}$ . This highlights the common origin of both

---

energies which is defined by the quasi-Fermi level splitting between the highest occupied crystal orbital (HOCO) of the DIP donor and the lowest unoccupied crystal orbital (LUCO) of the fullerene acceptor. Up to 373 K the temperature dependent  $j(U)$  characteristics showed only a slight decrease of the power efficiency to 91 % of the device efficiency at room temperature, thus demonstrating the high stability of the bilayer solar cells.

To analyse the excitonic recombination mechanisms especially in respect to the influence of trap states inside the solar cell, temperature dependent PL and EL measurements were performed. As the solar cell PL spectra were dominated by the DIP-PL, the focus of the optical analyses was put on the crystalline donor layer. By fitting Gaussian functions to the DIP PL spectra, six fundamental electronic transitions could be identified. Due to their temperature dependence the transitions at energies of 2,09 eV, 1,94 eV and 1,79 eV were related to an electronic trap state  $S_1^t$  with an energetic depth of  $E_t = 85 \pm 15$  meV. Their equidistant energy spacing coincided with the strongest vibronic breathing mode of the DIP molecule ( $E = 159$  meV). Self-trapping of the excitons in a lower energetic state was discussed as a possible mechanism of this trap. Due to strong steric restrictions within the volume unit cell this process could only occur at grain boundaries since it involved translational and rotational movements of neighbouring DIP molecules. This interpretation is in agreement with PL spectra recorded on morphologically modified solar cells, where decreased crystallinity of the DIP layer led to increased emission from these trap states. In temperature dependent EL spectra a similar evolution of the transitions was detected. Additionally, an activation energy of the related EL efficiency of  $E_{a,EL} = 300 \pm 20$  meV was determined. It was attributed to a corresponding electronic trap state for holes in the DIP layer of  $E_{t,h} = 300 \pm 20$  meV depth and at a relative trap density of  $\frac{N_{t,h}}{N} = 5,5 \cdot 10^{-4}$ .

To detect local variations of the solar cell PL additional micrometer resolved PL measurements were conducted. A relative increase of the C<sub>60</sub> PL at the edge of the silver top contact was found, whereas the total PL intensity decreased strongly. The relative increase in C<sub>60</sub> PL was attributed to excitations by local plasmons originating from silver clusters, which emerged as the consequence of the silver gradient at the periphery of the contact. Such plasmonic excitations can also explain the enhanced intensity of defined vibrational modes observed next to the cathode contact by micro Raman spectroscopy. Remarkably, whereas Raman modes identified on top of the silver contact were attributed to neutral DIP molecules only, additional Raman modes arising at the border of the silver contact were assigned to DIP<sup>+</sup> and DIP<sup>++</sup> ionic molecules. The Raman transitions of these molecular ions dominated the spectral characteristics in this region due to the missing compensation of the residual positive charges by a suited contact and the very high illumination intensity used for the studies. This measurement technique enables a mapping of charge carriers in solar cells to detect process-related defects that could be eliminated, for instance by thermal post-treatment.

Finally, the interaction between excitons and charge carriers, representing an additional excitonic loss channel in the photoactive organic layers of the solar cells, was studied. At a voltage of  $U = 0,9$  V, which is slightly above  $U_{oc}$ , a relative PL quenching of 5,5 % in respect to short circuit conditions was detected. To quantify the related quenching processes the average charge

carrier density in the organic layers was determined by charge extraction measurements. Based on these, a lower limit for the rate constant of interaction between trapped holes and singlet excitons in the DIP layer was determined to  $\gamma_{h,t} > 4,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ . Temperature dependent quenching experiments provided a trap depth of  $E_{t,h} = 40 \pm 10 \text{ meV}$  for the involved holes, which by its shallowness contribute to charge carrier transport at room temperature.

The complementary electronic and spectroscopic experiments conducted in this thesis led to valuable insights into the working principles of DIP/C<sub>60</sub> bilayer solar cells. Various excitonic loss mechanisms occurring inside the DIP layer were identified, analysed and quantified, thus enabling a better evaluation of the relevant losses in organic solar cells in general, which is an important precondition for further enhancement of their power conversion efficiencies. The large open circuit voltage of  $U_{oc} = 0,84 \text{ V}$  combined with the high crystallinity of the DIP layer, supporting superior exciton and charge transport, are essential for future implementations of DIP/C<sub>60</sub> bilayers in advanced tandem cell concepts.

# Literaturverzeichnis

- [1] U.S. Energy Information Administration (EIA). International Energy Outlook 2013, <http://www.eia.gov/forecasts/ieo/>, geladen am 21.08.2014.
- [2] C. Le Quéré, G. P. Peters, R. J. Andres, R. M. Andrew, T. A. Boden, P. Ciais, P. Friedlingstein, R. A. Houghton, G. Marland, R. Moriarty, S. Sitch, P. Tans, A. Arneeth, A. Arvanitis, D. C. E. Bakker, L. Bopp, J. G. Canadell, L. P. Chini, S. C. Doney, A. Harper, I. Harris, J. I. House, A. K. Jain, S. D. Jones, E. Kato, R. F. Keeling, K. Klein Goldewijk, A. Körtzinger, C. Koven, N. Lefèvre, F. Maignan, A. Omar, T. Ono, G.-H. Park, B. Pfeil, B. Poulter, M. R. Raupach, P. Regnier, C. Rödenbeck, S. Saito, J. Schwinger, J. Segsneider, B. D. Stocker, T. Takahashi, B. Tilbrook, S. van Heuven, N. Viovy, R. Wanninkhof, A. Wiltshire, and S. Zaehle. Global carbon budget 2013. *Earth System Science Data*, 6(1):235, 2014.
- [3] IPCC. *Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation*. Cambridge University Press, United Kingdom and New York, NY, USA, 2011.
- [4] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, and J. C. Hummelen. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 78(6):841, 2001.
- [5] R. F. Service. Outlook Brightens for Plastic Solar Cells. *Science*, 332:293, 2011.
- [6] M. Green and K. Emery. Solar cell efficiency tables (version 44). *Prog. Photovoltaics Res.*, 22:701, 2014.
- [7] <http://www.heliatek.com>, geladen am 22.08.2014.
- [8] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen. Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 11(1):15, 2001.
- [9] K. M. Coakley and M. D. McGehee. Conjugated Polymer Photovoltaic Cells. *Chem. Mater.*, 16(23):4533, 2004.
- [10] J. Meiss, T. Menke, K. Leo, C. Urich, W.-M. Gnehr, S. Sonntag, M. Pfeiffer, and M. Riede. Highly efficient semitransparent tandem organic solar cells with complementary absorber materials. *Appl. Phys. Lett.*, 99(4):043301, 2011.

- [11] F. C. Krebs, J. Fyenbo, and M. Jorgensen. Product integration of compact roll-to-roll processed polymer solar cell modules: methods and manufacture using flexographic printing, slot-die coating and rotary screen printing. *J. Mater. Chem.*, 20(41):8994, 2010.
- [12] A. Anctil, C. W. Babbitt, R. P. Raffaele, and B. J. Landi. Cumulative energy demand for small molecule and polymer photovoltaics. *Prog. Photovoltaics Res.*, 21(7):1541, 2013.
- [13] R. García-Valverde, J. a. Cherni, and A. Urbina. Life cycle analysis of organic photovoltaic technologies. *Prog. Photovoltaics Res.*, 18(7):535, 2010.
- [14] J. Wagner, M. Gruber, A. Hinderhofer, A. Wilke, B. Bröker, J. Frisch, P. Amsalem, A. Vollmer, A. Opitz, N. Koch, F. Schreiber, and W. Brütting. High Fill Factor and Open Circuit Voltage in Organic Photovoltaic Cells with Diindenoperylene as Donor Material. *Adv. Funct. Mater.*, 20:4295, 2010.
- [15] K. P. C. Vollhardt and N. E. Schore. *Organic chemistry : structure and function*. Freeman, New York, 6. ed., internat. ed., 1st print. edition, 2011.
- [16] M. Schwoerer and H. Wolf. *Organische Molekulare Festkörper*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [17] W. Brütting. *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [18] M. Knupfer. Exciton binding energies in organic semiconductors. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 77(5):623, 2003.
- [19] I. Hill, A. Kahn, Z. Soos, R. Pascal, and Jr. Charge-separation energy in films of  $\pi$ -conjugated organic molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 327:181, 2000.
- [20] Z. Birech, M. Schwoerer, T. Schmeiler, J. Pflaum, and H. Schwoerer. Ultrafast dynamics of excitons in tetracene single crystals. *J. Chem. Phys.*, 140(11):114501, 2014.
- [21] F. Hirayama. Fluorescence from highly excited states of some aromatic molecules in solution. *J. Chem. Phys.*, 58(10):4696, 1973.
- [22] M. Kasha. Characterisation of Electronic Transitions in Complex Molecules. *Discuss. Faraday Soc.*, 9:14, 1950.
- [23] M. Pope and C. E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford, New York Oxford, 2nd edition, 1999.
- [24] H. Haken and H. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer, Berlin, 2003.
- [25] G. Bassani and V. Agranovich. *Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures*. Thin Films and Nanostructures. Elsevier Science, 2003.

- 
- [26] S. L. Ren, Y. Wang, a. M. Rao, E. McRae, J. M. Holden, T. Hager, K. Wang, W.-T. Lee, H. F. Ni, J. Selegue, and P. C. Eklund. Ellipsometric determination of the optical constants of C60 (Buckminsterfullerene) films. *Appl. Phys. Lett.*, 59(21):2678, 1991.
- [27] D. Datta and S. Kumar. Growth and ellipsometric studies on C60 thin films for solar cell applications. *J. Appl. Phys.*, 106(7):074517, 2009.
- [28] A. F. Hebard, R. C. Haddon, R. M. Fleming, and A. R. Kortan. Deposition and characterization of fullerene films. *Appl. Phys. Lett.*, 59(17):2109, 1991.
- [29] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, München, 2006.
- [30] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. Mcghe, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. Mccauley, and A. B. Smith. Orientational Ordering Transition in Solid C60. *Phys. Rev. Lett.*, 66(22):2911, 1991.
- [31] J. P. Wolfe. Thermodynamics of excitons in semiconductors. *Phys. Today*, 35(3):46, 1982.
- [32] B. A. Gregg and M. C. Hanna. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation. *J. Appl. Phys.*, 93(6):3605, 2003.
- [33] S. M. Menke and R. J. Holmes. Exciton diffusion in organic photovoltaic cells. *Energy Environ. Sci.*, 7(2):499, 2014.
- [34] T. Förster. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Ann. Phys.*, 2(1-2):55, 1948.
- [35] K. Cnops, B. P. Rand, D. Cheyns, B. Verreert, M. a. Empl, and P. Heremans. 8.4% Efficient Fullerene-Free Organic Solar Cells Exploiting Long-Range Exciton Energy Transfer. *Nat. Commun.*, 5:3406, 2014.
- [36] S. Scully, P. Armstrong, C. Edder, J. Fréchet, and M. McGehee. Long-Range Resonant Energy Transfer for Enhanced Exciton Harvesting for Organic Solar Cells. *Adv. Mater.*, 19(19):2961, 2007.
- [37] B. E. Hardin, E. T. Hoke, P. B. Armstrong, J.-H. Yum, P. Comte, T. Torres, J. M. J. Fréchet, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and M. D. McGehee. Increased light harvesting in dye-sensitized solar cells with energy relay dyes. *Nature Photon.*, 3(7):406, 2009.
- [38] W. A. Luhman and R. J. Holmes. Investigation of Energy Transfer in Organic Photovoltaic Cells and Impact on Exciton Diffusion Length Measurements. *Adv. Funct. Mater.*, 21(4):764, 2011.
- [39] G. D. Scholes. Long-range resonance energy transfer in molecular systems. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54(18):57, 2003.
- [40] K. C. Kao and W. Hwang. *Electrical transport in solids*. Pergamon Press, Oxford, 1981.

- [41] N. Karl, K. H. Kraft, J. Marktanner, M. Münch, F. Schatz, R. Stehle, and H. M. Uhde. Fast electronic transport in organic molecular solids? *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17(4):2318, 1999.
- [42] N. Karl. Charge carrier transport in organic semiconductors. *Synth. Met.*, 133-134:649, 2003.
- [43] S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, and T. Tsutsui. High electron mobility in bathophenanthroline. *Appl. Phys. Lett.*, 76(2):197, 2000.
- [44] K. Itaka, M. Yamashiro, J. Yamaguchi, M. Haemori, S. Yaginuma, Y. Matsumoto, M. Kondo, and H. Koinuma. High-Mobility C60 Field-Effect Transistors Fabricated on Molecular-Wetting Controlled Substrates. *Adv. Mater.*, 18(13):1713, 2006.
- [45] K. Ahn, J. Beom Kim, H. Park, H. Kim, M. Hyung Lee, B. Joon Kim, J. Ho Cho, M. Sung Kang, and D. Ryeol Lee. Enhancing crystallinity of C60 layer by thickness-control of underneath pentacene layer for high mobility C60/pentacene ambipolar transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 102(4):043306, 2013.
- [46] H. Bässler. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study. *Phys. Status Solidi B*, 175(1):15, 1993.
- [47] D. Hoesterey and G. Letson. The trapping of photocarriers in anthracene by anthraquinone, anthrone and naphthacene. *J. Phys. Chem. Solids*, 24(12):1609, 1963.
- [48] J. Frenkel. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors. *Phys. Rev.*, 54:647, 1938.
- [49] S. G. Chen, P. Stradins, and B. A. Gregg. Doping highly ordered organic semiconductors: Experimental results and fits to a self-consistent model of excitonic processes, doping, and transport. *J. Phys. Chem. B*, 109(28):13451, 2005.
- [50] W. Shockley. Hot electrons in germanium and ohms law. *Bell Syst. Tech. J.*, 30(4):990, 1951.
- [51] I. G. Austin and M. Sayer. Hopping conduction at high electric fields in transition metal ion glasses. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 7(5):905, 1974.
- [52] M. Volmer. Die verschiedenen lichtelektrischen Erscheinungen am Anthracen, ihre Beziehungen zueinander, zur Fluoreszenz und Dianthracenbildung. *Ann. Phys.*, 345(4):775, 1913.
- [53] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48(2):183, 1986.
- [54] J.-L. Bredas, J. E. Norton, J. Cornil, and V. Coropceanu. Molecular Understanding of Organic Solar Cells: The Challenges. *Acc. Chem. Res.*, 42(11):1691, 2009.

- [55] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, and D. E. Markov. Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.*, 19(12):1551, 2007.
- [56] S. Forrest. The limits to organic photovoltaic cell efficiency. *MRS Bull.*, 30(1):28, 2005.
- [57] A. Opitz, J. Wagner, W. Br, I. Salzmann, N. Koch, J. Manara, J. Pflaum, A. Hinderhofer, and F. Schreiber. Charge Separation at Molecular Donor-Acceptor Interfaces : Correlation Between Morphology and Solar Cell Performance. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 16(6):1707, 2010.
- [58] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrst. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *J. Appl. Phys.*, 93(7):3693, 2003.
- [59] R. R. Lunt, N. C. Giebink, A. A. Belak, J. B. Benziger, and S. R. Forrest. Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching. *J. Appl. Phys.*, 105(5):053711, 2009.
- [60] J. Halls, C. Walsh, N. Greenham, E. Marseglia, R. Friend, S. Moratti, and A. Holmes. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature*, 376(6540):498, 1995.
- [61] P. Peumans, S. Uchida, and S. R. Forrest. Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films. *Nature*, 425(6954):158, 2003.
- [62] D. Cheyns, B. P. Rand, and P. Heremans. Organic tandem solar cells with complementary absorbing layers and a high open-circuit voltage. *Appl. Phys. Lett.*, 97(3):033301, 2010.
- [63] M. Riede, C. Urich, J. Widmer, R. Timmreck, D. Wynands, G. Schwartz, W.-M. Gnehr, D. Hildebrandt, A. Weiss, J. Hwang, S. Sudharka, P. Erk, M. Pfeiffer, and K. Leo. Efficient Organic Tandem Solar Cells based on Small Molecules. *Adv. Funct. Mater.*, 21:3019, 2011.
- [64] B. E. Lassiter, C. K. Renshaw, and S. R. Forrest. Understanding tandem organic photovoltaic cell performance. *J. Appl. Phys.*, 113(21):214505, 2013.
- [65] H. Ishii, N. Hayashi, E. Ito, Y. Washizu, K. Sugi, Y. Kimura, M. Niwano, O. Ouchi, and K. Seki. Kelvin Probe Study of Band Bending at Organic Semiconductor/Metal Interfaces: Examination of Fermi Level Alignment. In W. Brütting, editor, *Physics of Organic Semiconductors*, pages 69–94, Weinheim, 2005. Wiley-VCH.
- [66] N. Koch. Organic Electronic Devices and Their Functional Interfaces. *ChemPhysChem*, 8(10):1438, 2007.
- [67] I. G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, and Y. Hu. Molecular level alignment at organic semiconductor-metal interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 73(5):662, 1998.
- [68] S. T. Lee, X. Y. Hou, M. G. Mason, and C. W. Tang. Energy level alignment at Alq/metal interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 72(13):1593, 1998.

- [69] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki. Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Adv. Mater.*, 11(8):605, 1999.
- [70] S. Braun, W. R. Salaneck, and M. Fahlman. Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Adv. Mater.*, 21(14-15):1450, 2009.
- [71] A. Rajagopal, C. I. Wu, and A. Kahn. Energy level offset at organic semiconductor heterojunctions. *J. Appl. Phys.*, 83(5):2649, 1998.
- [72] J. Nelson. *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press, London, 1st edition, 2003.
- [73] P. Würfel. *Physics of Solar Cells - From Basic Principles to Advanced Concepts*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [74] S. Yoo, B. Domercq, and B. Kippelen. Intensity-dependent equivalent circuit parameters of organic solar cells based on pentacene and C60. *J. Appl. Phys.*, 97(10):103706, 2005.
- [75] B. P. Rand, J. Genoe, P. Heremans, and J. Poortmans. Solar cells utilizing small molecular weight organic semiconductors. *Prog. Photovoltaics Res.*, 15(8):659, 2007.
- [76] D. Cheyns, J. Poortmans, P. Heremans, C. Deibel, S. Verlaak, B. Rand, and J. Genoe. Analytical model for the open-circuit voltage and its associated resistance in organic planar heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B*, 77(16):165332, 2008.
- [77] S. Sze and K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-VCH, New Jersey, 2006.
- [78] N. Wakayama and D. F. Williams. Carrier-Exciton Interactions in Crystalline Anthracene. *J. Chem. Phys.*, 57(4):1770, 1972.
- [79] J. L. Hall, D. A. Jennings, and R. M. McClintock. Study of Anthracene Fluorescence Excited by the Ruby Giant-Pulse Laser. *Phys. Rev. Lett.*, 11:364, 1963.
- [80] M. Pope, H. Kallmann, and J. Giachino. Double-Quantum External Photoelectric Effect in Organic Crystals. *J. Chem. Phys.*, 42(7):2540, 1965.
- [81] S. D. Babenko, V. A. Benderskii, V. I. Goldanskii, A. G. Lavrushko, and V. P. Tychinskii. Singlet Exciton Annihilation in Anthracene Crystals. *Phys. Status Solidi B*, 45(1):91, 1971.
- [82] C. L. Braun. Singlet exciton-exciton interaction in anthracene. *Phys. Rev. Lett.*, 21(4):215, 1968.
- [83] A. Schubert, V. Settels, W. Liu, F. Würthner, C. Meier, R. F. Fink, S. Schindlbeck, S. Lochbrunner, B. Engels, and V. Engel. Ultrafast Exciton Self-Trapping upon Geometry Deformation in Perylene-Based Molecular Aggregates. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4(5):792, 2013.

- [84] V. Settels, A. Schubert, M. Tafipolski, W. Liu, V. Stehr, A. K. Topczak, J. Pflaum, C. Deibel, R. F. Fink, V. Engel, and B. Engels. Identification of ultrafast relaxation processes as a major reason for inefficient exciton diffusion in perylene-based organic semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.*, 136:9327, 2014.
- [85] N. H. Hansen, C. Wunderlich, A. K. Topczak, E. Rohwer, H. Schwoerer, and J. Pflaum. Exciton interaction with a spatially defined charge accumulation layer in the organic semiconductor diindenoperylene. *Phys. Rev. B*, 87(24):241202(R), 2013.
- [86] M. Campos. Space Charge Limited Current in Naphthalene Single Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 18(2):105, 1972.
- [87] A. C. Dürr. *Growth and Structure of DIP Thin-Films and Au-Contacts on DIP Thin-Films*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 2002.
- [88] A. Dürr, F. Schreiber, M. Munch, N. Karl, B. Krause, V. Kruppa, and H. Dosch. High structural order in thin films of the organic semiconductor diindenoperylene. *Appl. Phys. Lett.*, 81(12):2276, 2002.
- [89] M. A. Heinrich, J. Pflaum, A. K. Tripathi, W. Frey, M. L. Steigerwald, and T. Siegrist. Enantiotropic Polymorphism in Di-indenoperylene. *J. Phys. Chem. C*, 111:18878, 2007.
- [90] A. Dürr, B. Nickel, V. Sharma, U. Täffner, and H. Dosch. Observation of competing modes in the growth of diindenoperylene on SiO<sub>2</sub>. *Thin Solid Films*, 503:127, 2006.
- [91] D. Kurrle and J. Pflaum. Exciton diffusion length in the organic semiconductor diindenoperylene. *Appl. Phys. Lett.*, 92:133306, 2008.
- [92] A. K. Tripathi and J. Pflaum. Correlation between ambipolar transport and structural phase transition in diindenoperylene single crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 89(8):082103, 2006.
- [93] A. C. Dürr, N. Koch, M. Kelsch, A. Rühm, J. Ghijsen, R. L. Johnson, J.-J. Pireaux, J. Schwartz, F. Schreiber, H. Dosch, and A. Kahn. Interplay between morphology, structure, and electronic properties at diindenoperylene-gold interfaces. *Phys. Rev. B*, 68:115428, 2003.
- [94] R. W. Lof, M. A. van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman, and G. A. Sawatzky. Band gap, excitons, and Coulomb interaction in solid C<sub>60</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 68:3924, 1992.
- [95] M. Y. Chan, C. S. Lee, S. L. Lai, M. K. Fung, F. L. Wong, H. Y. Sun, K. M. Lau, and S. T. Lee. Efficient organic photovoltaic devices using a combination of exciton blocking layer and anodic buffer layer. *J. Appl. Phys.*, 100:094506, 2006.
- [96] S. Ghorashi, A. Behjat, and R. Ajeian. The effect of a buffer layer on the performance and optimal encapsulation time of ITO/CuPc/C<sub>60</sub>/buffer/Cu bilayer cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 96(0):50, 2012.

- [97] N. Wang, J. Yu, H. Lin, and Y. Jiang. Organic Photovoltaic Cells with Improved Performance Using Bathophenanthroline as a Buffer Layer. *Chin. J. Chem. Phys.*, 23(1):84, 2010.
- [98] A. Antony, M. Nisha, R. Manoj, and M. Jayaraj. Influence of target to substrate spacing on the properties of ITO thin films. *Appl. Surf. Sci.*, 225:294, 2004.
- [99] H. Han, J. W. Mayer, and T. L. Alford. Band gap shift in the indium-tin-oxide films on polyethylene naphthalate after thermal annealing in air. *J. Appl. Phys.*, 100(8):083715, 2006.
- [100] J. Cui, A. Wang, N. L. Edleman, J. Ni, P. Lee, N. R. Armstrong, and T. J. Marks. Indium tin oxide alternatives - high work function transparent conducting oxides as anodes for organic light-emitting diodes. *Adv. Mater.*, 13(19):1476, 2001.
- [101] L. Van der Pauw. A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Tech. Rev.*, 20(8):220, 1958.
- [102] A. Kahn, N. Koch, and W. Gao. Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and pi-conjugated molecular films. *J. Polym. Sci. Part B*, 41(21):2529, 2003.
- [103] Datenblatt erhältlich unter [www.clevios.com](http://www.clevios.com).
- [104] D. Alemu, H.-Y. Wei, K.-C. Ho, and C.-W. Chu. Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 5:9662, 2012.
- [105] W. Zhang, B. Zhao, Z. He, X. Zhao, H. Wang, S. Yang, H. Wu, and Y. Cao. High-efficiency ITO-free polymer solar cells using highly conductive PEDOT:PSS/surfactant bilayer transparent anodes. *Energy Environ. Sci.*, 6:1956, 2013.
- [106] W. Böge and W. Pläßmann. *Vieweg Handbuch Elektrotechnik - Grundlagen und Anwendungen für Elektrotechniker*. Vieweg und Teubner Verlag, 2007.
- [107] M. Chelvayohan and C. H. B. Mee. Work function measurements on (110), (100) and (111) surfaces of silver. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 15:2305, 1982.
- [108] C. Osterwald. Translation of device performance measurements to reference conditions. *Solar Cells*, 18:269, 1986.
- [109] A. Opitz, J. Wagner, W. Brütting, A. Hinderhofer, and F. Schreiber. Molecular semiconductor blends: Microstructure, charge carrier transport, and application in photovoltaic cells. *Phys. Status Solidi A*, 206(12):2683, 2009.
- [110] A. K. Topczak. Private Mitteilung. 2015.

- [111] A. C. Dürr, F. Schreiber, K. A. Ritley, V. Kruppa, J. Krug, H. Dosch, and B. Struth. Rapid Roughening in Thin Film Growth of an Organic Semiconductor (Diindenoperylene). *Phys. Rev. Lett.*, 90:016104, 2003.
- [112] M. Münch. *Strukturelle Beeinflussung der elektrischen Transporteigenschaften dünner organischer Schichten*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 2001.
- [113] U. Heinemeyer, R. Scholz, M. I. Alonso, J. O. Osso, M. Garriga, A. Hinderhofer, M. Kytka, S. Kowarik, A. Gerlach, and F. Schreiber. Exciton-phonon coupling in diindenoperylene thin films. *Phys. Rev. B*, 78:085210, 2008.
- [114] R. Scholz, L. Gisslén, B.-E. Schuster, M. B. Casu, T. Chassé, U. Heinemeyer, and F. Schreiber. Resonant Raman spectra of diindenoperylene thin films. *J. Chem. Phys.*, 134(1):014504, 2011.
- [115] U. Heinemeyer. *Optical properties of organic semiconductor thin films: Static spectra and real-time growth studies*. PhD thesis, Universität Tübingen, 2009.
- [116] K. Schulze, C. Uhrich, R. Schüppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, and P. Bäuerle. Efficient Vacuum-Deposited Organic Solar Cells Based on a New Low-Bandgap Oligothiophene and Fullerene C60. *Adv. Mater.*, 18(21):2872, 2006.
- [117] C. Uhrich, D. Wynands, S. Olthof, M. K. Riede, K. Leo, S. Sonntag, B. Maennig, and M. Pfeiffer. Origin of open circuit voltage in planar and bulk heterojunction organic thin-film photovoltaics depending on doped transport layers. *J. Appl. Phys.*, 104(4):043107, 2008.
- [118] A. Kumar, S. Sista, and Y. Yang. Dipole induced anomalous S-shape I-V curves in polymer solar cells. *J. Appl. Phys.*, 105(9):094512, 2009.
- [119] J. C. Wang, X. C. Ren, S. Q. Shi, C. W. Leung, and P. K. L. Chan. Charge accumulation induced S-shape J-V curves in bilayer heterojunction organic solar cells. *Org. Electron.*, 12(6):880, 2011.
- [120] D. Gupta, S. Mukhopadhyay, and K. Narayan. Fill factor in organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94(8):1309, 2010.
- [121] J. Nelson, J. Kirkpatrick, and P. Ravirajan. Factors limiting the efficiency of molecular photovoltaic devices. *Phys. Rev. B*, 69:035337, 2004.
- [122] W. Tress, A. Petrich, M. Hummert, M. Hein, K. Leo, and M. Riede. Imbalanced mobilities causing S-shaped IV curves in planar heterojunction organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 98(6):063301, 2011.
- [123] J. Wagner, M. Gruber, A. Wilke, Y. Tanaka, K. Topczak, A. Steindamm, U. Hoermann, A. Opitz, Y. Nakayama, H. Ishii, J. Pflaum, N. Koch, and W. Brütting. Identification

- of different origins for s-shaped current voltage characteristics in planar heterojunction organic solar cells. *J. Appl. Phys.*, 111(5):054509, 2012.
- [124] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. D. C. Bradley, and J. R. Durrant. Degradation of organic solar cells due to air exposure. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90(20):3520, 2006.
- [125] L. Sims, U. Hörmann, R. Hanfland, R. C. MacKenzie, F. R. Kogler, R. Steim, W. Brütting, and P. Schilinsky. Investigation of the s-shape caused by the hole selective layer in bulk heterojunction solar cells. *Org. Electron.*, 15(11):2862, 2014.
- [126] P. Peumans, V. Bulovic, and S. R. Forrest. Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 76:2650, 2000.
- [127] A. Steindamm, M. Brendel, A. K. Topczak, and J. Pflaum. Thickness dependent effects of an intermediate molecular blocking layer on the optoelectronic characteristics of organic bilayer photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.*, 101(14):143302, 2012.
- [128] Q. Song, F. Li, H. Yang, H. Wu, X. Wang, W. Zhou, J. Zhao, X. Ding, C. Huang, and X. Hou. Small-molecule organic solar cells with improved stability. *Chem. Phys. Lett.*, 416(1-3):42, 2005.
- [129] A. K. Topczak, T. Roller, B. Engels, W. Brütting, and J. Pflaum. Nonthermally activated exciton transport in crystalline organic semiconductor thin films. *Phys. Rev. B*, 89:201203(R), 2014.
- [130] M. Scharnberg, J. Hu, J. Kanzow, K. Rätzke, R. Adelung, F. Faupel, C. Pannemann, U. Hilleringmann, S. Meyer, and J. Pflaum. Radiotracer measurements as a sensitive tool for the detection of metal penetration in molecular-based organic electronics. *Appl. Phys. Lett.*, 86(2):024104, 2005.
- [131] S. Wang, T. Sakurai, R. Kuroda, and K. Akimoto. Energy band bending induced charge accumulation at fullerene/bathocuproine heterojunction interface. *Appl. Phys. Lett.*, 100(24):243301, 2012.
- [132] J. W. Arbogast, A. P. Darmanyan, C. S. Foote, F. N. Diederich, R. L. Whetten, Y. Rubin, M. M. Alvarez, and S. J. Anz. Photophysical properties of sixty atom carbon molecule (C60). *J. Phys. Chem.*, 95(1):11, 1991.
- [133] G. Orlandi and F. Negri. Electronic states and transitions in C60 and C70 fullerenes. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 1:289, 2002.
- [134] I. Riedel, J. Parisi, V. Dyakonov, L. Lutsen, D. Vanderzande, and J. Hummelen. Effect of Temperature and Illumination on the Electrical Characteristics of Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 14(1):38, 2004.

- [135] T. Kirchartz, B. E. Pieters, J. Kirkpatrick, U. Rau, and J. Nelson. Recombination via tail states in polythiophene:fullerene solar cells. *Phys. Rev. B*, 83:115209, 2011.
- [136] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, R. Ramaker, and P. W. M. Blom. Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer:fullerene solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 86(12):123509, 2005.
- [137] J. Widmer, M. Tietze, K. Leo, and M. Riede. Open-Circuit Voltage and Effective Gap of Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 23(46):5814, 2013.
- [138] C.-T. Sah, R. Noyce, and W. Shockley. Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junction Characteristics. *Proc. IRE*, 45(9):1228, 1957.
- [139] W. Shockley and W. T. Read. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Phys. Rev.*, 87:835, 1952.
- [140] R. N. Hall. Electron-Hole Recombination in Germanium. *Phys. Rev.*, 87:387, 1952.
- [141] S. R. Cowan, A. Roy, and A. J. Heeger. Recombination in polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B*, 82(24):245207, 2010.
- [142] R. A. Street, M. Schoendorf, A. Roy, and J. H. Lee. Interface state recombination in organic solar cells. *Phys. Rev. B*, 81:205307, 2010.
- [143] H. Kumar, P. Kumar, N. Chaudhary, R. Bhardwaj, S. Chand, S. C. Jain, and V. Kumar. Effect of temperature on the performance of CuPc/C60 photovoltaic device. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42(1):015102, 2009.
- [144] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, and J. V. Manca. Relating the open-circuit voltage to interface molecular properties of donor:acceptor bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B*, 81(12):125204, 2010.
- [145] U. Hörmann, J. Kraus, M. Gruber, C. Schuhmair, T. Linderl, S. Grob, S. Kapfinger, K. Klein, M. Stutzman, H. J. Krenner, and W. Brütting. Quantification of energy losses in organic solar cells from temperature-dependent device characteristics. *Phys. Rev. B*, 88:235307, 2013.
- [146] M. D. Perez, C. Borek, S. R. Forrest, and M. E. Thompson. Molecular and Morphological Influences on the Open Circuit Voltages of Organic Photovoltaic Devices. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(26):9281, 2009.
- [147] B. P. Rand, D. Burk, and S. R. Forrest. Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells. *Phys. Rev. B*, 75(11):115327, 2007.

- [148] K. Harada, A. G. Werner, M. Pfeiffer, C. J. Bloom, C. M. Elliott, and K. Leo. Organic Homojunction Diodes with a High Built-in Potential: Interpretation of the Current-Voltage Characteristics by a Generalized Einstein Relation. *Phys. Rev. Lett.*, 94(3):036601, 2005.
- [149] I. Riedel, E. von Hauff, J. Parisi, N. Martín, F. Giacalone, and V. Dyakonov. Diphenylmethanofullerenes: New and Efficient Acceptors in Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 15(12):1979, 2005.
- [150] N. C. Giebink, G. P. Wiederrecht, M. R. Wasielewski, and S. R. Forrest. Ideal diode equation for organic heterojunctions. I. Derivation and application. *Phys. Rev. B*, 82(15):155305, 2010.
- [151] A. Fahrenbruch and J. Aranovich. Heterojunction phenomena and interfacial defects in photovoltaic converters. In P. Seraphin and O. Bernhard, editors, *Solar Energy Conversion*, volume 31 of *Topics in Applied Physics*, pages 257–326. Springer Berlin Heidelberg, 1979.
- [152] C. Waldauf, M. C. Scharber, P. Schilinsky, J. A. Hauch, and C. J. Brabec. Physics of organic bulk heterojunction devices for photovoltaic applications. *J. Appl. Phys.*, 99(10):104503, 2006.
- [153] J. C. Nolasco, A. Sánchez-Díaz, R. Cabré, J. Ferré-Borrull, L. F. Marsal, E. Palomares, and J. Pallarès. Relation between the barrier interface and the built-in potential in pentacene/C60 solar cell. *Appl. Phys. Lett.*, 97(1):013305, 2010.
- [154] W. Song, Z. Li, S. So, Y. Qiu, Y. Zhu, and L. Cao. Dynamic SIMS characterization of interface structure of Ag/Alq<sub>3</sub>/NPB/ITO model devices. *Surf. Interface Anal.*, 32(1):102, 2001.
- [155] N. Grossiord, J. M. Kroon, R. Andriessen, and P. W. Blom. Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices. *Org. Electron.*, 13(3):432, 2012.
- [156] A. C. Dürr, F. Schreiber, M. Kelsch, H. D. Carstanjen, H. Dosch, and O. H. Seeck. Morphology and interdiffusion behavior of evaporated metal films on crystalline diindenoperylene thin films. *J. Appl. Phys.*, 93(9):5201, 2003.
- [157] J. K. Kraus. *Physics of molecular donor-acceptor solar cells*. PhD thesis, Universität Augsburg, 2013.
- [158] A. K. Topczak, M. Gruber, W. Brütting, and J. Pflaum. Probing the local structural order of C60 thin films by their exciton transport characteristics. *ArXiv e-prints*, 2013.
- [159] P. M. Pippenger, R. D. Averitt, V. O. Papanyan, P. Nordlander, and N. J. Halas. Excimer model for photoluminescence in single-crystal C60. *J. Phys. Chem.*, 100:2854, 1996.
- [160] A. Wilke, J. Endres, U. Hörmann, J. Niederhausen, R. Schlesinger, J. Frisch, P. Amsalem, J. Wagner, M. Gruber, A. Opitz, A. Vollmer, W. Brütting, A. Kahn, and N. Koch. Corre-

- lation between interface energetics and open circuit voltage in organic photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.*, 101(23):233301, 2012.
- [161] J. L. Sauvajol, Z. Hricha, N. Coustel, Z. Zahab, and R. Aznar. Photoluminescence of solid C60. *J. Phys. Condens. Matter*, 5(13):2045, 1993.
- [162] D. Zhang, A. Horneber, J. Mihaljevic, U. Heinemeyer, K. Braun, F. Schreiber, R. Scholz, and A. J. Meixner. Plasmon resonance modulated photoluminescence and Raman spectroscopy of diindenoperylene organic semiconductor thin film. *J. Lumin.*, 131(3):502, 2011.
- [163] B. A. West, J. M. Womick, L. E. McNeil, K. J. Tan, and A. M. Moran. Influence of Vibronic Coupling on Band Structure and Exciton Self-Trapping in  $\alpha$ -Perylene. *J. Phys. Chem. B*, 115(18):5157, 2011.
- [164] G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, A. S. Barrière, and J. P. Parneix. Temperature-dependent electroluminescence spectra of poly(phenylene-vinylene) derivatives-based polymer light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.*, 97(3), 2005.
- [165] M. Anni, M. E. Caruso, S. Lattante, and R. Cingolani. The role of excitons' quasiequilibrium in the temperature dependence of the poly(9,9-dioctylfluorene)  $\beta$  phase photoluminescence. *J. Chem. Phys.*, 124(13), 2006.
- [166] O. V. Mikhnenko, F. Cordella, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, and M. A. Loi. Temperature dependence of exciton diffusion in conjugated polymers. *J. Phys. Chem. B*, 112(37):11601, 2008.
- [167] A. K. Tripathi. *Structural and Electronic Characterization of Single Crystals of Ambipolar Organic Semiconductors: Diindenoperylene and Diphenylanthracene*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 2008.
- [168] M. Gruber, M. Rawolle, J. Wagner, D. Magerl, U. Hörmann, J. Perlich, S. V. Roth, A. Opitz, F. Schreiber, P. Müller-Buschbaum, and W. Brütting. Correlating Structure and Morphology to Device Performance of Molecular Organic Donor-Acceptor Photovoltaic Cells Based on Diindenoperylene (DIP) and C60. *Adv. Energy Mater.*, 3(8):1075, 2013.
- [169] A. K. Topczak. *Mechanismen des exzitonischen Transports und deren Dynamik in molekularen Dünnschichten für die organische Photovoltaik*. PhD thesis, Universität Würzburg, 2015.
- [170] R. S. Sennett and G. D. Scott. The Structure of Evaporated Metal Films and Their Optical Properties. *J. Opt. Soc. Am.*, 40(4):203, 1950.
- [171] E. Ganz, K. Sattler, and J. Clarke. Scanning tunneling microscopy of Cu, Ag, Au and Al adatoms, small clusters, and islands on graphite. *Surf. Sci.*, 219:33, 1989.
- [172] I. M. Goldby, L. Kuipers, B. von Issendorff, and R. E. Palmer. Diffusion and aggregation of size-selected silver clusters on a graphite surface. *Appl. Phys. Lett.*, 69(19):2819, 1996.

- [173] F. Nehm, S. Schubert, L. Müller-Meskamp, and K. Leo. Observation of feature ripening inversion effect at the percolation threshold for the growth of thin silver films. *Thin Solid Films*, 556:381, 2014.
- [174] C. Noguez. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *J. Phys. Chem. C*, 111(10):3806, 2007.
- [175] M. Cardona. Light Scattering in Solids. In *Topics in Applied Physics*, volume 8. Springer-Verlag, 1975.
- [176] R. Meilunas, R. P. H. Chang, S. Liu, M. Jensen, and M. M. Kappes. Infrared and Raman spectra of C60 and C70 solid films at room temperature. *J. Appl. Phys.*, 70(9):5128, 1991.
- [177] M. L. McGlashen, M. E. Blackwood, and T. G. Spiro. Resonance Raman spectroelectrochemistry of the fullerene C60 radical anion. *J. Am. Chem. Soc.*, 115(5):2074, 1993.
- [178] J. A. Scholl, A. L. Koh, and J. A. Dionne. Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles. *Nature*, 483(7390):421, 2012.
- [179] J. Wu, F. Chen, Y. Hsiao, and F. Chien. Surface plasmonic effects of metallic nanoparticles on the performance of polymer bulk heterojunction solar cells. *ACS Nano*, 5(2):959, 2011.
- [180] D. Zhang, U. Heinemeyer, C. Stanciu, M. Sackrow, K. Braun, L. E. Hennemann, X. Wang, R. Scholz, F. Schreiber, and A. J. Meixner. Nanoscale Spectroscopic Imaging of Organic Semiconductor Films by Plasmon-Polariton Coupling. *Phys. Rev. Lett.*, 104(5):056601, 2010.
- [181] R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, S. J. Duclos, K. B. Lyons, B. Miller, J. M. Rosamilia, R. M. Fleming, A. R. Kortan, S. H. Glarum, A. V. Makhija, A. J. Muller, R. H. Eick, S. M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh, and F. A. Thiel. Conducting Films of C60 and C70 by Alkali-Metal doping. *Nature*, 350(6316):320, 1991.
- [182] A. Y. Kobitski, G. Salvan, R. Scholz, D. Tenne, and T. U. Kampen. Raman spectroscopy of the PTCDA-inorganic semiconductor interface: evidence for charge transfer. *Appl. Surf. Sci.*, 190:386, 2002.
- [183] S. B. Grimm, F. Jakubka, S. P. Schieß l, F. Gannott, and J. Zaumseil. Mapping Charge-Carrier Density across the p-n Junction in Ambipolar Carbon-Nanotube Networks by Raman Microscopy. *Adv. Mater.*, 26(47):7986, 2014.
- [184] S. Krause. *Determination of the transport levels in thin films of organic semiconductors*. PhD thesis, Universität Würzburg, 2009.
- [185] A. Wagenpfahl. *Numerical simulations on limitations and optimization strategies of organic solar cells*. PhD thesis, Universität Würzburg, 2013.

- [186] B. Verreert, P. E. Malinowski, B. Niesen, D. Cheyns, P. Heremans, A. Stesmans, and B. P. Rand. Improved cathode buffer layer to decrease exciton recombination in organic planar heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 102(4):043301, 2013.
- [187] A. Förtig. *Recombination Dynamics in Organic Solar Cells*. PhD thesis, Universität Würzburg, 2013.
- [188] N. H. Hansen. Private Mitteilung. 2015.
- [189] K. Nakagawa, M. Kotani, and H. Tanaka. Detrapping of Charge Carriers by Singlet Excitons in Naphthalene Single Crystals. *Phys. Status Solidi B*, 102(1):403, 1980.
- [190] P. D. e. M. S. H. Bouchriha, G. Delacote. Interaction of triplet excitons with trapped and free holes in crystalline anthracene. exciton quenching, current enhancement and magnetic field effects. *J. Phys. France*, 35(7-8):577, 1974.
- [191] C. G. Shuttle, R. Hamilton, B. C. O'Regan, J. Nelson, and J. R. Durrant. Charge-density-based analysis of the current-voltage response of polythiophene/fullerene photovoltaic devices. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 107(38):16448, 2010.
- [192] C. Koerner, M. P. Hein, V. Kažukauskas, A. Sakavičius, V. Janonis, R. Fitzner, P. Bäuerle, K. Leo, and M. Riede. Correlation between temperature activation of charge-carrier generation efficiency and hole mobility in small-molecule donor materials. *ChemPhysChem*, 15(6):1049, 2014.



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Vergleich des kumulativen Energieverbrauchs bei der Solarzellenherstellung . . .	2
2.1	Entstehung des HOMO und LUMO Niveaus in Benzol . . . . .	6
2.2	Energieniveaus in organischen Molekülen und Kristallen . . . . .	7
2.3	Jablonski-Diagramm eines Moleküls . . . . .	8
2.4	Darstellung des Franck-Condon-Prinzips . . . . .	9
2.5	Schematische Darstellung unterschiedlicher Exzitonen . . . . .	10
2.6	Veranschaulichung der Exzitonenbindungsenergie organischer und anorganischer Halbleiter . . . . .	12
2.7	Energieaufspaltung durch das Davydov-Splitting . . . . .	13
2.8	Thermisch aktivierter Ladungstransport . . . . .	18
2.9	Darstellung des Donator-Akzeptor-Prinzips . . . . .	21
2.10	Funktionsweise organischer Solarzellen . . . . .	22
2.11	Energetische Verhältnisse an Organik/Metall-Grenzflächen . . . . .	25
2.12	Dunkel- und Hellkennlinie einer photovoltaischen Zelle und Ersatzschaltbild . . .	27
2.13	Energiediagramm planarer Bilagen-Solarzellen zur Ermittlung der offenen Klemmspannung . . . . .	29
3.1	a) Struktur, b) Einheitszelle und c) Dünnschichtwachstum von DIP . . . . .	38
3.2	Illustration der Struktur von C <sub>60</sub> und BPhen . . . . .	39
3.3	Energieniveaus der verwendeten Materialien . . . . .	40
3.4	Darstellung des UHV-Kammersystems zur Herstellung und <i>in-situ</i> Charakterisierung der organischen photovoltaischen Zellen . . . . .	41
3.5	Bild eines Solarzellensubstrates im Probenhalter . . . . .	43
3.6	Illustration des Messaufbaus zur Aufnahme der Photolumineszenz (PL) . . . . .	46
3.7	Darstellung des Mikro-PL-Aufbaus . . . . .	47
4.1	a) XRD-Spektren und b) Rockingkurven photovoltaischer Zellen mit variierender DIP-Schichtdicke . . . . .	50
4.2	a) Vergleich der Absorption von C <sub>60</sub> - und DIP-Dünnschichten und DIP in Lsg. sowie b) von DIP/C <sub>60</sub> -Solarzellen . . . . .	52
4.3	a) Relative EQE und b) $j(U)$ -Kennlinien von Solarzellen bei variierender DIP-Schichtdicke . . . . .	54

4.4	Schematische Darstellung der Solarzellenschichten zur Erklärung der Reduktion von $U_{oc}$ . . . . .	56
4.5	a) Auftreten und b) Reduktion von $S$ -shapes in $j(U)$ -Kennlinien . . . . .	58
4.6	AFM-Aufnahmen der Solarzellenoberfläche bei Variation der BPhen-Schicht und zugehörige Höhenverteilung . . . . .	63
4.7	a) Schematische Darstellung der Solarzellenstruktur, b) $j(U)$ -Kennlinien bei Variation der BPhen-Schichtdicke . . . . .	64
4.8	Kurzschlussstromdichte $j_{sc}$ , integrierter spektraler Photostrom $j_{spektral}$ , normierter Füllfaktor und Quotient $j_{sc}/j_{spektral}$ in Abhängigkeit der BPhen-Schichtdicke . . . . .	66
4.9	a) EQE, b) Absorption und c) Verhältnis relevanter Peaks in EQE und Absorption bei Variation der BPhen-Schichtdicke . . . . .	67
4.10	a) Photolumineszenzspektren von DIP/C <sub>60</sub> -Solarzellen, b) Vergleich der integrierten PL aus Messung und Simulation . . . . .	70
4.11	a) Simulierte Exzitonengenerationsrate in der Solarzelle, b) stationäres Exzitonenkonzentrationsprofil in DIP . . . . .	71
4.12	Schematische Darstellung exzitonischer Quenching-Prozesse und Wirkungsweise der BPhen-Schicht . . . . .	72
4.13	$j(U)$ -Kennlinien für verschiedene Lichtleistungsdichten . . . . .	75
4.14	a) Kurzschlussstromdichte und b) offene Klemmspannung in Abhängigkeit der Lichtleistungsdichte . . . . .	76
4.15	Wirkungsgrad und Füllfaktor in Abhängigkeit der Lichtleistungsdichte . . . . .	77
4.16	Temperaturabhängigkeit der $j(U)$ -Kennlinien . . . . .	79
4.17	a) Kurzschlussstromdichte und Füllfaktor sowie b) offene Klemmspannung und Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Temperatur . . . . .	80
4.18	Temperaturabhängigkeit der $j(U)$ -Dunkelkennlinien . . . . .	81
4.19	Temperaturabhängigkeit von a) seriellen und parallelem Widerstand sowie b) Idealitätsfaktor und Sättigungsstromdichte . . . . .	82
4.20	Einfluss der Widerstände auf den Füllfaktor . . . . .	83
4.21	Ermittlung der Aktivierungsenergie $\Delta E$ der Sättigungsspannung . . . . .	85
4.22	PL-Spektren von a) DIP- und C <sub>60</sub> -Dünnschichten, DIP/C <sub>60</sub> -Solarzelle und b) DIP in Lösung, sowie Fits der Spektren c) der Lösung und d) der Solarzelle . . . . .	90
4.23	PL- und Absorptionsspektren von DIP-Lösung und DIP/C <sub>60</sub> -Solarzelle . . . . .	92
4.24	Temperaturabhängigkeit der Solarzellen-PL-Spektren . . . . .	94
4.25	a) Solarzellen-Peakpositionen und b) integrierte Peak-Intensität in Abhängigkeit der Temperatur sowie c) Aktivierungsenergie der Peak-Intensität . . . . .	95
4.26	Modell zur Interpretation des Temperaturverhalten der PL . . . . .	96
4.27	Spannungsabhängigkeit von Elektrolumineszenzspektren a) für $T = 298$ K und c) $T = 373$ K sowie e) Temperaturabhängigkeit bei $j = 70$ mA/cm <sup>2</sup> ; b), d), f) jeweils normierte Auftragung . . . . .	99
4.28	Temperaturabhängigkeit der EL-Effizienz . . . . .	101

4.29	XRD-Spektren von Solarzellen auf PEDOT:PSS- und MoO <sub>3</sub> -Substrat bei variierenden Herstellungsbedingungen . . . . .	103
4.30	PL-Spektren von Solarzellen unterschiedlicher Morphologie . . . . .	104
4.31	a) Intensität und b) Intensitätsprofil eines Mikro-PL-Scans einer DIP/C <sub>60</sub> -Solarzelle sowie c) PL-Spektren bei verschiedenen räumlichen Positionen . . . . .	107
4.32	Schematische Darstellung der Ursachen für die Variation der Mikro-PL-Spektren	109
4.33	Änderung der PL-Spektren und Raman-Moden bei Variation des Abstands zum Rand des Ag-Kontakts . . . . .	110
4.34	a) Vergleich von Raman-Spektren auf und neben dem Ag-Kontakt sowie b) Verhalten der Peakintensitäten bei zunehmendem Abstand zum Kontakt . . . . .	111
4.35	Raman-Spektren von a) Solarzelle, b) DIP-, c) C <sub>60</sub> - und d) BPhen-Dünnschicht .	113
4.36	Erklärung der Raman-Solarzellenspektren durch den Einfluss geladener DIP-Ionen	115
4.37	APD-Scans der Elektrolumineszenz für Spannungen von 2, 3 und 4 V . . . . .	117
4.38	a) Elektrolumineszenzspektren an verschiedenen Solarzellenpositionen und b) bei Variation der Spannung . . . . .	118
4.39	a) Vergleich der Solarzellen-PL-Spektren bei $U = 0$ und 0,8 V sowie b) relatives PL-Quenching in Abhängigkeit der Spannung . . . . .	119
4.40	Untersuchung des Quenchings hinsichtlich spannungsabhängiger Exzitonendissoziation . . . . .	121
4.41	Relatives Quenching $\Delta Q'$ in Abhängigkeit der Stromdichte . . . . .	122
4.42	Ladungsträgerdichte der Solarzelle in Abhängigkeit der Spannung . . . . .	123
4.43	Relatives PL-Quenching $\Delta Q'$ in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte . . . . .	126
4.44	Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte von der Stromdichte . . . . .	128
4.45	Relatives Quenching $\Delta Q'$ in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichteänderung bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	130
4.46	Temperaturabhängigkeit der Änderung des relativen Quenchings . . . . .	131



## Tabellenverzeichnis

4.1	Kristallithöhen und Rockingbreiten der DIP-Schichten verschiedener Dicke . . . .	51
4.2	Charakteristische Solarzellenkenndaten . . . . .	55
4.3	Solarzellenkenndaten mit 0 nm bzw. 5 nm BPhen-Schichtdicke . . . . .	64
4.4	Fit-Parameter der PL-Spektren von DIP-Lsg. und DIP/C <sub>60</sub> -Solarzelle . . . . .	91
4.5	Peak-Intensitätsveränderungen der Solarzellen-PL und -EL bei Temperatur- und Spannungserhöhung . . . . .	100
4.6	Kristallithöhen von Solarzellen auf PEDOT:PSS- und MoO <sub>3</sub> -Substrat bei variierenden Herstellungsbedingungen . . . . .	104



## Publikationsverzeichnis

- J. Wagner, M. Gruber, A. Wilke, Y. Tanaka, K. Topczak, A. Steindamm, U. Hoermann, A. Opitz, Y. Nakayama, H. Ishii, J. Pflaum, N. Koch, and W. Brütting. Identification of different origins for s-shaped current voltage characteristics in planar heterojunction organic solar cells. *J. Appl. Phys.*, 111(5):054509, 2012.
- A. Steindamm, M. Brendel, A. K. Topczak, and J. Pflaum. Thickness dependent effects of an intermediate molecular blocking layer on the optoelectronic characteristics of organic bilayer photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.*, 101(14):143302, 2012.
- M. Brendel, S. Krause, A. Steindamm, A. K. Topczak, S. Sundarraj, P. Erk, S. Höhla, N. Frühauf, N. Koch, and J. Pflaum, “The Effect of Gradual Fluorination on the Properties of F<sub>n</sub>ZnPc Thin Films and F<sub>n</sub>ZnPc/C60 Bilayer Photovoltaic Cells”, *Adv. Funct. Mat.*, 25(10):1565, 2015.
- Buchkapitel: A. Opitz, R. Banerjee, S. Grob, M. Gruber, A. Hinderhofer, U. Hörmann, J. Kraus, T. Linderl, C. Lorch, A. Steindamm, A. K. Topczak, A. Wilke, N. Koch, J. Pflaum, F. Schreiber, and W. Brütting. Charge separation at nanostructured molecular donor-acceptor interfaces. *Adv. Polym. Sci.*, 2016. Veröffentlichung steht an.



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen und mich auch in teils schwierigen Zeiten motiviert und unterstützt haben:

- Insbesondere gilt mein Dank Prof. Dr. Jens Pflaum, für die Möglichkeit die Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können, die Freiheiten bei der eigenen Gestaltung der Forschungsgebiete sowie die sehr gute Betreuung und ansteckende Begeisterung.
- Außerdem danke ich Prof. Dr. Jean Geurts für die Erstellung des Zweitgutachtens und die vielen hilfreichen Diskussionen zur Interpretation der Raman-Spektren.
- Ein besonderes Danke auch an die gesamte EPVI, insbesondere an meine Arbeitsgruppe für die tolle Atmosphäre während und nach der Arbeit sowie die gute Zusammenarbeit und Diskussionsbereitschaft. Namentlich danke ich meinem OPV-Kollegen Michael Brendel für die vielen Diskussionen und Korrekturvorschläge sowie Katharina Topczak, Nis Hauke Hansen, Teresa Schmeiler, Luis Maier, Julien Gorenflot und Franziska Fuchs, die mich während der gesamten Promotion nicht nur als Kollegen sondern auch als Freunde begleitet haben.
- Ebenfalls danke ich meinen Diplom-, bzw. Masterstudenten Matthias Zellmeier und Florian Staub für die gute Zusammenarbeit.
- Weiterhin geht mein Dank an Prof. Dr. Bernd Engels sowie Dr. Egmont Rohwer für aufschlussreiche Diskussionen zur Interpretation der Emissionsspektren.
- Ich danke Andreas Zusan und Andreas Baumann für die *charge extraction* Messungen sowie Alexander Wagenpfahl für das Zurverfügungstellen seiner Simulationssoftware und der begleitenden Hilfestellung.
- Für die Finanzierung meiner Forschung im Rahmen des DFG Schwerpunktprogramms SPP1355 “Elementarprozesse der Organischen Photovoltaik” und des BMBF-Projekts GREKOS „Einfluss von Kontakten und internen Grenzflächen auf die makroskopischen Kenngrößen organischer Solarzellen” möchte ich ebenfalls danken.

- Außerdem möchte ich mich bei meinen Kooperationspartnern im Rahmen des Schwerpunktprogrammes, insbesondere bei Prof. Dr. Wolfgang Brütting, Dr. Julia Kraus, Dr. Mark Gruber und Ulrich Hörmann von der Universität Augsburg, Prof. Dr. Norbert Koch und Andreas Wilke von der Humboldt-Universität Berlin sowie Prof. Dr. Frank Schreiber, Dr. Alexander Hinderhofer und Christopher Lorch von der Universität Tübingen, bedanken. Die gute Zusammenarbeit und die vielen Diskussionen bei den Statustreffen und gegenseitigen Besuchen haben viel Spaß gemacht und mir entscheidend bei dem Verständnis der Vorgänge in organischen Solarzellen geholfen.
- Ferner geht mein Dank an Steffen Höhla und Stephan Hirschmann von der Universität Stuttgart für die Herstellung der Substrate und die Materialaufreinigung.
- Vielen Dank außerdem an Diep Phan, die uns allen so erfolgreich und immer gut gelaunt die Bürokratie abgenommen hat.
- Schließlich danke ich meiner Familie für die immerwährende Unterstützung und meiner Freundin Krissy für das sorgfältige Korrekturlesen und die Geduld und Motivation, die mir insbesondere in der Endphase der Arbeit sehr geholfen hat.