



Kelvinsondenmikroskopie an organischen Dünnschicht-Halbleitern:
Einfluss der Schichtprozessierung auf elektrische, optische und
morphologische Eigenschaften organischer Solarzellen

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades und Titels eines
Doktors (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation

von

Thomas Madena

geboren am 03.Mai 1976

in Aurich/Ostfriesland

Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Parisi

Zweitgutachter: Prof. Dr. Gunther Wittstock

Tag der Disputation: 4. Juli 2011

Inhaltverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	5
2. Physikalischer Hintergrund	7
2.1 Organische Photovoltaik	7
2.2 Rasterkraftmikroskopie	14
2.2.1 Funktionsweise im „Nichtkontakt- Modus“	16
2.2.2 Erweiterung zum Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskop	21
3. Präparative und analytische Methoden	25
3.1 Aufbau und Herstellung der organischen Solarzellen	25
3.2 Aufbau zur Bestimmung der Kenngrößen von Solarzellen	27
3.3 UHV-Rasterkraftmikroskop	29
3.3.1 Kalibrierung	32
3.3.2 Charakterisierung an metallischen Proben	33
3.3.3 Goldeinkristall als Kalibrierstandard	38
3.3.4 Charakterisierung an einer organischen Solarzelle	41
4. Ergebnisse und Diskussion	46
4.1 Charakterisierung unterschiedlicher P3HT-Polymere	46
4.2 Charakterisierung des PCBM-Fullerens	57
4.3 Einfluss von Lösungsmittelmischungen auf die Eigenschaften von organischen Solarzellen	59
4.4 Einfluss des Ausheizens auf die Eigenschaften von organischen Solarzellen	66
4.5 Einfluss unterschiedlicher Mischungsverhältnisse der Materialien auf die Eigenschaften von organischen Solarzellen	72
4.6 Untersuchung der Vorder- und Rückseite der aktiven Schicht einer organischen Solarzelle	76
4.7 Untersuchung der lichtdurchlässigen Elektrode einer organischen Solarzelle	79
4.8 Untersuchung einer modifizierten Solarzelle	83
5. Schlussfolgerung und Ausblick	86

6. Zusammenfassung.....	90
7. Summary.....	93
Literaturverzeichnis	95
Anhang A	101
Anhang B.....	109
Anhang C.....	111
Anhang D	112
Danksagung.....	117
Lebenslauf.....	118
Eidesstattliche Erklärung	119

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Chemische Struktur von Poly(3-Hexylthiophen-2,5-Diyl) (P3HT) (links) [9] und Phenyl-C ₆₁ -Butylsäuremethylester (PCBM) (rechts) [10].	9
Abbildung 2: IU-Kennlinie für eine Solarzelle mit den Kenngrößen Leerlaufspannung (U_{oc}) und Kurzschlussstromdichte (J_{sc}) mit und ohne Beleuchtung.	12
Abbildung 3: Skizze des RKM-Aufbaus mit elektronenmikroskopischer Aufnahme eines RKM-Cantilevers. Visualisierung zeigt beispielhaft die atomaren Stufen einer Goldoberfläche.	16
Abbildung 4: Verlauf des Lennard-Jones-Potentials, der daraus abgeleiteten Kraft und des Kraftgradientens, nach [37]	19
Abbildung 5: Arbeitsbereiche der unterschiedlichen Betriebsmodi eines Rasterkraftmikroskops dargestellt am Verlauf des Lennard-Jones-Potentials, nach [38].	20
Abbildung 6: Energieniveaushiftung zweier Metalle mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten, (a) ohne Kontakt, (b) nach elektrischer Kontaktierung: Elektronen wandern vom unedleren Metall zum edleren bis das Fermi-niveau E_F ausgeglichen ist, (c) mit einer extern angelegten Spannung U_{dc} lässt sich die durch den Ladungsübertrag generierte Kontaktspannung kompensieren.....	21
Abbildung 7: Erweiterter Aufbau des RKM zum KPFM. Das Kontaktpotential zwischen Probe und Spitze wird über den KPFM-Regler kompensiert, während die elektrostatische Kraftwechselwirkung zwischen Probe und Spitze von einem Lock-In-Verstärker erfasst wird. Visualisierung zeigt beispielhaft Kontaktpotentialdifferenzunterschied an atomaren Goldstufen.	22
Abbildung 8: Links: Aufbau/Schichtfolge und Schichtdicken (typische Werte) der organischen BHJ-Solarzelle, rechts: Photo einer P3HT:PCBM-Solarzelle.	26
Abbildung 9: Probenhalter zum Kontaktieren und Kühlen der Solarzellen bei der Aufnahme der IU-Kennlinien, Stickstoffdewar und Zufuhr sind nicht abgebildet.....	28
Abbildung 10: Links: Skizze eines AFM mit Wirbelstromdämpfung [47], rechts: Photo des Omicron AFM im geöffneten Zustand (180° gedreht), Beschriftung siehe Text. ...	30
Abbildung 11: Oberfläche der Kalibrierprobe, gemessen im „Kontakt“-Modus vor der Kalibrierung.	32
Abbildung 12: Höhenkalibrierung an Goldstufen mit einer Stufenhöhe von etwa (230 +/-15) pm.....	33

Abbildung 13: Invertierte Goldkugeln, oben: Topographie der mit Gold bedampften Chromschicht, Schichtdicke etwa 120 nm, unten: Kontaktpotentialdifferenz-Aufnahme, simultan mit Topographie aufgenommen ($f_{res}=161,5$ kHz, $\Delta f=-20$ Hz, $A=18$ nm, $U_{ac}=100$ mV).....	34
Abbildung 14: Links: Topographie der mit 2 nm Gold bedampften HOPG-Oberfläche im nc-Modus, rechts: Kontaktpotentialdifferenzdarstellung, simultan mit Topographie gemessen ($f_{res}=158$ kHz, $\Delta f=-20$ Hz, $A=40$ nm, $U_{ac}=100$ mV).	35
Abbildung 15: Zeilenbild der Kontaktpotentialdifferenz aus Abbildung 14 orts aufgelöst (links), Bestimmung der Austrittsarbeit von HOPG und der verwendeten Spitze über die Kalibrierung an polykristallinem Gold mit 5,1 eV (rechts).....	36
Abbildung 16: 3D-Darstellung der Topographie (links) und Kontaktpotentialdifferenz (rechts) einer mit 2 nm Gold bedampften HOPG-Oberfläche, an Luft präpariert.	37
Abbildung 17: Topographie einer Goldprobe: links: nach Beschuss mit Argonionen (5 min bei 5 kV/10 mA), ($f_{res}=152,5$ kHz, $\Delta f=-30$ Hz, $A=15$ nm), rechts mit anschließendem Ausheizen (30 min @ 550°C), (RTM, Bias 0,5 V, $I_T=700$ pA).	39
Abbildung 18: Oberflächenrekonstruktion („herringbone“-Struktur) einer im UHV gereinigten Goldprobe (111-Goldeinkristall), (RTM, Bias 0,5 V, $I_T=500$ pA).	40
Abbildung 19: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer unbenutzten (links) und einer während der Messung an organischen Schichten beschädigten RKM-Spitze (rechts).	41
Abbildung 20: Topographie und Kontaktpotenzialdifferenz einer Standard-P3HT:PCBM (2:1, 1,2 gew.-%)-Solarzelle, Dicke der aktiven Schicht ca. 80 nm ($f_{res}=65,4$ kHz, $\Delta f=-20$ Hz, $A=10$ nm, $U_{ac}=100$ mV).	42
Abbildung 21: Topographie (a) und Kontaktpotentialdifferenzbild (b) vor, und Topographie (c) und Kontaktpotentialdifferenzbild(d) nach einem Ausfall der Regelung mit Kontakt von Probe und Spitze, Wiederholung der Kontaktpotentialdifferenzmessung mit neuer Spitze (e), sowie REM-Aufnahme der beschädigten Spitze (f).	44
Abbildung 22: IU-Kennlinien der aus den unterschiedlichen Polymeren hergestellten Solarzellen unter Beleuchtung (AM1,5G, 100 mW/cm ²).	48
Abbildung 23: links: Leerlaufspannung und Wirkungsgrad, rechts: Kurzschlussstromdichte und Füllfaktor der aus den unterschiedlichen Polymeren hergestellten Solarzellen.....	49

Abbildung 24: Externe Quantenausbeute in Abhängigkeit von dem verwendeten Polymer.....	50
Abbildung 25: Absorptionskoeffizienten für die reinen Polymer- (links) und die Polymer-Fulleren-Schichten (rechts).	51
Abbildung 26: Energiediagramm des P3HT-Polymers #73250 mit gemessenen HOMO-, LUMO-Energien und der Austrittsarbeit; P3HT ist ein p-Halbleiter.....	54
Abbildung 27: Ergebnisse der Topographie- und Kontaktpotentialdifferenz-Messung einer 80 nm dicken PCBM-Schicht.....	57
Abbildung 28: Energiediagramm des PCBM-Fullerens mit HOMO-, LUMO-Energien aus [63] und der gemessenen Austrittsarbeit; PCBM ist ein n-Halbleiter.	58
Abbildung 29: Externe Quantenausbeute in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittelzusatz.	61
Abbildung 30: Absorptionskoeffizient der P3HT:PCBM-Schichten in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittelzusatz.	62
Abbildung 31: Topographie (links) und Kontaktpotentialdifferenz (rechts) der mit den Lösungsmitteln oDCB (oben), oDCB:CB (Mitte) und oDCB:THN (unten) hergestellten Solarzellen.....	63
Abbildung 32: Histogramm der Kontaktpotentialdifferenzmessung, links: unkalibriert am Beispiel des Lösungsmittelzusatzes Tetralin, rechts: kalibriert für alle drei Lösungsmittelmischungen.	64
Abbildung 33: UHV-Probenhalter für funktionstüchtige Solarzellen, Proben können ohne Beschädigung und elektrisch leitend fixiert und eingeschleust werden.	67
Abbildung 34: Verlauf der IU-Kennlinien einer Solarzelle in Abhängigkeit von unterschiedlichen Ausheizschritten (angegeben ist die kumulative Gesamtausheizdauer) unter Beleuchtung (AM1,5G).	68
Abbildung 35: Verlauf von Topographie (erste und dritte Zeile) und Kontaktpotentialdifferenz (zweite und vierte Zeile) in Abhängigkeit von der Ausheizdauer, die angegebenen Zeiten entsprechen der kumulativen Gesamtausheizdauer. Scanbereich 1 μm x 1 μm , Farbskala in nm bzw. mV.	69
Abbildung 36: IU-Kennlinien für Solarzellen im Mischungsverhältnis.....	73
Abbildung 37: Verlauf von Topographie (links) und Kontaktpotentialdifferenz (rechts) für die Mischungsverhältnisse P3HT:PCBM 1:2 (oben), 1:1 (Mitte) und 2:1 (unten).	74

Abbildung 38: Histogramme der Kontaktpotentialdifferenzbilder für die Solarzellen mit Mischungsverhältnissen P3HT:PCBM 1:2, 1:1 und 2:1, zum Vergleich ist die Lage des reinen P3HTs ebenfalls angegeben.	75
Abbildung 39: Topographie (linke Spalte) und Kontaktpotentialdifferenz (rechte Spalte) für die unbehandelte (oben), in Wasser gelagerte (Mitte) und gedrehte (unten) Solarzelle.	78
Abbildung 40: Topographie (links) und Kontaktpotentialdifferenz (rechts) einer mit Lösungsmitteln gereinigten (oben) und einer nachträglich mit Sauerstoffplasma gereinigten (unten) ITO-Beschichtung.	80
Abbildung 41: Topographie und Kontaktpotentialdifferenz einer ZnO Schicht.	82
Abbildung 42: IU-Kennlinien für eine nach Kapitel 3.1 und eine mit einer zusätzlichen PCBM-Schicht hergestellten Solarzelle unter AM1,5G-Beleuchtung.	84
Abbildung 43: Konstruktionsskizze der geplanten Transferkammer zum Einschleusen von Proben unter Inertgas-/Vakuum-Bedingungen.	87

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Getestete Cantilever mit leitfähiger Beschichtung (lt. Herstellerangaben, typische Werte).	31
Tabelle 2: Übersicht der untersuchten P3HT-Polymere (detaillierte Informationen siehe Anhang C)	47
Tabelle 3: Übersicht über die Kenngrößen der Solarzellen und einige ausgewählte Parameter der verwendeten Polymere: M: Molekulargewicht (n: auf Anzahl der Moleküle gewichtet, w: auf Gewicht der Moleküle gewichtet), RR: Regioregularität, weitere Abkürzungen siehe Text.	52
Tabelle 4: Übersicht über die Austrittsarbeiten (Φ) und die Oberflächenrauigkeit ΔZ der untersuchten Polymere.	53
Tabelle 5: Übersicht über die verwendeten Lösungsmittelgemische und deren Eigenschaften sowie ausgewählte elektrische Kenngrößen der Solarzellen.	61
Tabelle 6: Solarzellen-Kenngrößen in Abhängigkeit von der Ausheizdauer (kumulative Angaben).	68
Tabelle 7: Kenngrößen der Solarzellen in Abhängigkeit von den Mischungsverhältnissen von P3HT und PCBM.	74

1. Einleitung und Motivation

Organische Solarzellen werden trotz des zurzeit noch geringen Wirkungsgrades in zunehmendem Maße im Bereich der Energieversorgung eingesetzt. Elektronik-Verbrauchermärkte bieten bereits organischen Photovoltaikmodule für spezielle Anwendungen in ihrem Lieferprogramm an. Neben dem Einsatz für mobile Zwecke, z.B. als tragbare Energieversorgung für kleinere Verbraucher in Form von Fahrradpacktaschen [1] oder flexiblen Modulen [2], werden organische Solarzellen auch im Gebäudedesign, insbesondere als Kombination aus architektonischem und gleichzeitig energielieferndem Element immer interessanter und weisen vielseitige Anwendungsmöglichkeiten auf. Erste Demonstratoren konnten bereits vorgestellt werden [3].

Auch wenn eine kommerzielle Herstellung organischer Solarzellen bereits prinzipiell möglich ist, sind immer noch Fragen hinsichtlich der physikalischen Elementarprozesse und ihr Zusammenhang mit der nanoskaligen Absorberstruktur ungeklärt. Beispielsweise ist der genaue Zusammenhang zwischen der Leerlaufspannung einer organischen Solarzelle und der zur Herstellung eingesetzten organischen Halbleitermischsysteme nicht gänzlich verstanden. Auf Grund des intensiven Forschungsaufwandes der letzten Jahre konnten zwar deutliche Fortschritte hinsichtlich eines besseren Prozessverständnisses erzielt werden, eine vollständige Beschreibung der komplexen physikalischen Zusammenhänge in organischen Systemen ist jedoch noch nicht gelungen.

Ein wichtiger Aspekt ist in diesem Zusammenhang die Phasenseparation des Zweikomponentengemisches, welches für die lichtabsorbierende Schicht verwendet wird, und ihr detaillierter Einfluss auf die Kenngrößen der Solarzellen. Die Ausdehnung nanokristalliner Bereiche wird sowohl einen Einfluss auf die Ladungsträgergeneration als auch auf die energetischen

Zustände im Festkörper haben. Kristalline Bereiche mit einer Ausdehnung von einigen zehn Nanometern erfordern für die Untersuchung der Morphologie örtlich hochauflösende Messverfahren. Mit der Rasterkraftmikroskopie ist es möglich, Strukturen dieser Größenordnung zuverlässig darzustellen. Es besteht jedoch das Problem, dass diese Technik ein Abbild der Oberfläche liefert, aber nicht zwischen unterschiedlichen Materialien unterschieden werden kann. Die Kombination aus Rasterkraft- und Kelvinsondenmikroskopie ermöglicht die zeitgleiche Aufnahme der Oberflächentopographie und, über die Aufnahme der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Sonde und Probe, der Verteilung unterschiedlicher Materialien. Sie erfüllt damit alle Voraussetzungen für eine aussagekräftige Messmethode zur Untersuchung eines Zweikomponentengemisches.

Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, inwieweit die Kelvinsondenmikroskopie zu einem Informationsgewinn bei der Untersuchung organischer Solarzellen beitragen kann. An unterschiedlich prozessierten organischen Proben und Solarzellen werden elektrische, optische und morphologische Eigenschaften der Schichten untersucht und ihre Zusammenhänge erstmals systematisch analysiert.

Die Durchführung der morphologischen Untersuchung unter Ultrahochvakuum-Bedingungen stellt eine zusätzliche Herausforderung an die Präparation der Proben dar, ist jedoch notwendig, um den Einfluss von Adsorbaten an den Probenoberflächen zu minimieren.

Über die Untersuchung der Front- und der Rückseite der aktiven Schicht einer organischen Solarzelle soll die Tiefengradierung der Mischung des aufgetragenen organischen Halbleitersystems analysiert werden und die daraus gewonnenen Erkenntnisse dazu beitragen, die Effizienz dieser Solarzellen weiter zu verbessern.

2. Physikalischer Hintergrund

Im folgenden Kapitel wird der physikalische Hintergrund zur Funktionsweise der organischen Solarzellen und zum Messprinzip der Rasterkraftmikroskopie dargestellt. Darüber hinausgehende Beschreibungen und weiterführende Informationen sind der entsprechenden Fachliteratur und den im Anhang genannten Quellen zu entnehmen.

2.1 Organische Photovoltaik

Bereits 1839 entdeckte Alexandre Edmond Becquerel bei der Untersuchung von elektrolytischen Zellen den photoelektrischen Effekt. Er stellte fest, dass der Stromfluss zwischen zwei Platinelektroden von der Beleuchtung des Elektrolyten abhängig ist. Basierend auf dieser Erkenntnis stellte Charles Fritts 1883 den ersten funktionstüchtigen Solargenerator auf Selen-Basis mit einem Wirkungsgrad von 1% [4] her. Mit der Einführung des Lichtquants [5] gelang es Albert Einstein im Jahre 1907 für diesen Effekt, die Umwandlung von Strahlungsenergie in elektrische Energie, die theoretischen Grundlagen zu formulieren. Dafür erhielt er 1921 den Nobelpreis für Physik. In den folgenden Jahren erfolgte eine stark grundlagenorientierte Erforschung des photoelektrischen Effektes. Erst mit dem gestiegenen Interesse der Raumfahrt an portablen Energiequellen und deren finanzieller Unterstützung für eine anwendungsorientierte Forschung konnten Solarzellen entwickelt werden, welche einen nutzbaren Wirkungsgrad aufwiesen, ohne dabei die Wirtschaftlichkeitsanforderungen für terrestrische Anwendungen erfüllen zu müssen. Daryl Chapin, Calvin Fuller und Gerald Pearson [6] präsentierten 1953 die erste Silizium-Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 6%, deren Weiterentwicklung die Stromerzeugung für Satelliten sicherstellte. Die heute weit verbreiteten, ebenfalls auf Silizium-Basis (monokristallin) hergestellten Solarzellenmodule erreichen einen Wirkungsgrad von etwa 18% mit einer Leistungsgarantie von 25 Jahren.

Erst mit der Verknappung fossiler Rohstoffe und der damit immer stärker ins Bewusstsein tretenden Endlichkeit dieser Energiequellen, stieg das Interesse an der Erforschung regenerativer Energien. Mit der Intensivierung der Solarzellenforschung wurde unter anderem der Einsatz anderer Materialien, z.B. Farbstoffe, I-III-VI₂-Halbleiter(Cu(In,Ga)Se₂)- sowie organische Halbleitermaterialien (kleine Moleküle und Polymere) als photovoltaisch aktive Schicht immer stärker untersucht. Neue photovoltaische Systeme sollen dazu beitragen, die Herstellungskosten bei akzeptabler Effizienz auf ein Minimum zu reduzieren, so dass der Solarstrom in der Zukunft einen noch größeren Beitrag zur Energieversorgung leistet, als er es heute schon kann.

Aktuelle Untersuchungen beschäftigen sich mit der Erforschung geeigneter organischer Materialien zur Herstellung von flexiblen Solarzellen, welche, auf Grund ihrer weniger energieintensiven Herstellung (Niedertemperaturprozesse), eine kostengünstige und dazu prozesstechnisch weniger aufwendige Technologie darstellt.

Bereits in den 80er Jahren erfolgten Untersuchungen an reinen Polymeren und deren Anwendbarkeit in photovoltaisch aktiven Bauelementen. Der Wirkungsgrad lag bei diesen Zellen noch unter 0,1% [7] und konnte erst 1986 durch die Verwendung eines Zweischichtsystems auf etwa 1% erhöht werden [8]. Dieses Zweischichtsystem bildet die Grundlage für alle weiteren auf einem Heteroübergang basierenden Konzept.

In der organischen Photovoltaik werden heute zwei verschiedene Materialklassen untersucht. Neben vakuumsublimierbaren, molekularen Halbleitern (z.B. Porphyrine, Perylene und Fullerene) werden lösungsmittelprozessierbare organischen Halbleiter (konjugierte Polymere und funktionalisierte Fullerenderivate) als aussichtsreichste Materialien gewertet. Beiden Herangehensweisen ist der Ansatz des Volumenheterogemisches aus Elektronendonator und Elektronenakzeptor (bulk heterojunction, BHJ) als

Basiskonzept der photoaktiven Schicht organischer Solarzellen gemeinsam. Ein intensiv untersuchtes Zweikomponentensystem bildet das lösungsmittelprozessierbare Polymer-Fulleren-Gemisch aus Poly(3-Hexylthiophen-2,5-Diyl) (P3HT) und Phenyl-C₆₁-Butylsäuremethylester (PCBM). Das Polymer fungiert in diesem System als primärer Lichtabsorber, welches, durch Absorption von Licht geeigneter Wellenlänge, stark gebundene Elektron-Loch-Paare, sogenannte Exzitonen, generiert. Das Fulleren bildet den Elektronenakzeptor.

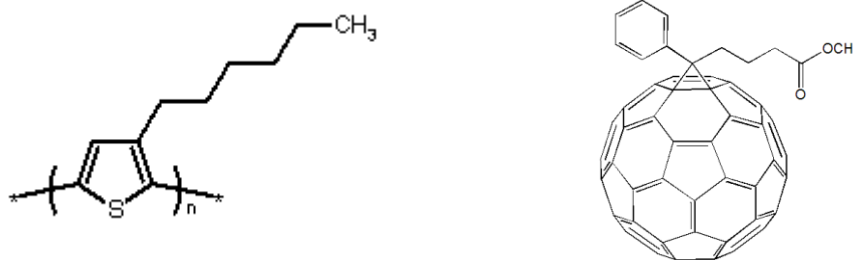


Abbildung 1: Chemische Struktur von Poly(3-Hexylthiophen-2,5-Diyl) (P3HT) (links) [9] und Phenyl-C₆₁-Butylsäuremethylester (PCBM) (rechts) [10].

Abbildung 1 zeigt die chemische Struktur beider Komponenten. Die elektrische Leitfähigkeit organischer Halbleiter beruht auf der sp^2 -Hybridisierung der Atomorbitale des Kohlenstoffs und dem Überlapp der Wellenfunktionen der p_z -Orbitale. Die drei hybridisierten Orbitale bilden die planar-tetragonal orientierten σ -Bindungen. Das vierte, senkrecht dazu stehende p_z -Orbital geht eine π -Bindung zum Orbital eines benachbarten Atoms ein. Hieraus ergibt sich eine alternierende Abfolge von Einfach- und Doppelbindungen (Konjugation), welche in einem ungestörten Molekül durch die isoenergetischen Zustände der Konjugation über das Molekül delokalisiert ist und einen Transport von Ladungen ermöglicht. Die π -Bindung spaltet sich, auf Grund der sogenannten Peierls-Instabilität [11], in bindende und antibindende Orbitale auf. Diese werden als HOMO (highest occupied molecular orbital) und LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) bezeichnet. Die sich zwischen beiden Bändern bildende Energielücke liegt, je nach Polymer, im Bereich von 0,5 bis zu mehreren

Elektronenvolt [12] und kann durch die Anregung mit sichtbarem Licht überwunden werden.

Wird die Solarzelle mit Photonen hinreichender Energie bestrahlt, erzeugen diese auf dem Polymer Exzitonen. Zur Ladungstrennung muss die Exzitonenbindungsenergie in der Größenordnung von 0,4 eV überwunden werden [13]. Die thermische Energie reicht somit nicht zur Trennung der Elektronen-Loch-Paare aus. Eine Aufspaltung der Exzitonen in freie Elektronen und Löcher kann jedoch an den Grenzflächen zwischen dem Polymer und dem Fulleren erfolgen. Dort kann, bedingt durch die höhere Elektronenaffinität des Fulleren, bzw. durch den Energiegewinn des Elektrons beim Übergang vom LUMO des Polymers auf das tiefer liegende LUMO des Fulleren, die Bindungsenergie aufgebracht werden. Da die Diffusionslänge der Exzitonen in P3HT, bedingt durch ihre geringe Lebensdauer, nur etwa 10 nm beträgt [14], [15], können nur die in diesem Bereich um die Grenzfläche erzeugten Exzitonen zum Photostrom beitragen, während die übrigen Exzitonen rekombinieren. Auch für Polymer-Fulleren-Zweischichtsysteme, wie das bereits 1993 vorgestellte MEH-PPV/C₆₀-Schichtsystem [16], [17], ist diese Diffusionslänge ein limitierender Faktor hinsichtlich der Effizienz der Solarzelle.

Aus diesem Grund ist man daher vom Zweischichtsystem, bei dem sich die Grenzfläche nur auf die Kontaktfläche der beiden Schichten beschränkt, zum BHJ-System übergegangen. Beim BHJ-System werden Polymer und Fulleren in einer Lösung vermischt und als ein Zweikomponentengemisch prozessiert. Entstehende kristalline Phasen der jeweiligen reinen Materialien bilden so eine Donator-Akzeptor-Grenzfläche aus, die über das Volumen der Absorberschicht verteilt ist [18]. Die Verteilung und Größe dieser Phasen (Absorbermorphologie) spielen dabei eine wichtige Rolle für die Ladungsträgergeneration/-trennung, den Transport der einzelnen Ladungsträger und somit für die Kurzschlussstromdichte, den Parallel- und Serienwiderstand und den Füllfaktor der Solarzelle. Die erste BHJ-Solarzelle wurde 1994 vorgestellt und erreichte

bereits einen deutlich höheren Wirkungsgrad von 2,9% [19]. Dabei erfolgte die Herstellung der photovoltaisch aktiven Mischschicht unter Verwendung der gleichen Materialien wie bei dem 1993 vorgestellten Zweischichtsystem.

Bei den an den Grenzflächen erzeugten Ladungsträgern handelt es sich um an lokalisierte Gitterdeformationen gebundene Ladungen, Polaronen. Sie sind, da Ladungen im Material auf Grund der niedrigen Dielektrizitätskonstanten nur sehr schwach abgeschirmt werden, immer noch über Coulomb-Wechselwirkungen aneinander gebunden (Polaronenpaare). Erst wenn diese Wechselwirkung, z.B. durch die Verwendung von Kontakten mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten und dem damit verbundenen elektrischen Feld im Inneren der aktiven Schicht, überwunden wird, können die Ladungsträger zu den jeweiligen Kontakten abfließen. Der Weg vom Erzeugungsort zu den Kontakten wird in BHJ-Absorbern durch die Durchmischung der Komponenten sowie durch den energetisch und den räumlich ungeordneten Charakter der Halbleiter erschwert. Hier gilt es einen Mittelweg zwischen Ladungsträgergeneration und nicht unterbrochenen Ladungstransportpfaden zu den Kontakten zu finden. Für das P3HT:PCBM-System kann dieser Optimierungsschritt durch ein Aufheizen der Zelle nach der Herstellung erfolgen. Dadurch können sich hinreichend große kristalline Bereiche der beiden Materialien ausbilden, die sowohl für eine effektive Ladungstrennung als auch für eine für den Stromfluss ausreichende Vernetzung der Kristallite sorgen [20]. Es ist davon auszugehen, dass sich die höhere Ordnung der Moleküle bei der Bildung von kristallinen Bereichen positiv auf die Mobilität der Ladungsträger auswirkt und dadurch die Rekombination in der aktiven Schicht reduziert [21].

Die elektrische Charakterisierung der Solarzellen erfolgt durch die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien (IU-Kennlinien), siehe Abbildung 2, aus denen die Kenngrößen der Solarzelle hervorgehen.

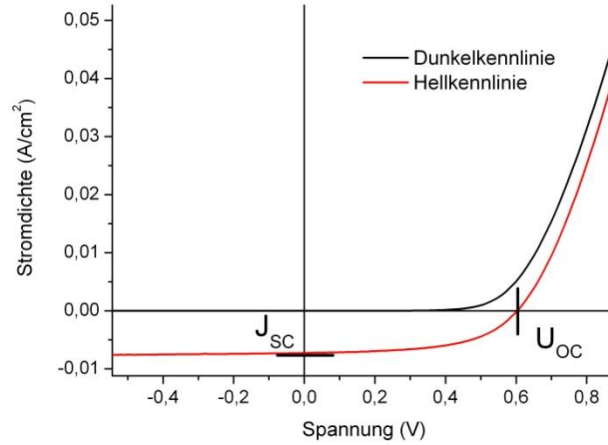


Abbildung 2: IU-Kennlinie für eine Solarzelle mit den Kenngrößen Leerlaufspannung (U_{oc}) und Kurzschlussstromdichte (J_{sc}) mit und ohne Beleuchtung.

Um unterschiedliche Solarzellen vergleichen zu können, eignen sich vor allem die Leerlaufspannung (U_{oc}), die Kurzschlussstromdichte (J_{sc}), der Serien- (R_s) und Parallelwiderstand (R_p) und der Füllfaktor (FF). Der Füllfaktor gibt dabei Auskunft über die Rechtwinkligkeit der IU-Kennlinie im vierten Quadranten und beschreibt das Verhältnis der generierten elektrischen Leistung zur maximal möglichen Leistung, d.h. dem Produkt aus U_{oc} und J_{sc} . Diese Kenngrößen werden, unter Berücksichtigung der eingestrahlten Lichtleistung P , als Wirkungsgrad (η) zusammengefasst:

$$\eta = \frac{FF J_{sc} U_{oc}}{P} \quad (2.1)$$

Der Verlauf der IU-Kennlinie lässt sich, für anorganische Solarzellen, mit der Shockley-Gleichung mathematisch beschreiben:

$$j(V) = j_0 \left(\exp \left(\frac{e (U - jR_s)}{n k T} \right) - 1 \right) + \frac{U - jR_s}{R_p} - j_{PH} \quad (2.2)$$

mit der Stromdichte j , der Sättigungsstromdichte j_0 , der Elementarladung e , dem Dioden-Idealitätsfaktor n , der thermischen Energie kT und dem Photostrom j_{PH} .

Für die Beschreibung organischer Solarzellen wird, auch wenn dieses ein rein phänomenologischer Ansatz ist, ebenfalls die Shockley-Gleichung verwendet. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass z.B. durch die starke Feldabhängigkeit des Photostroms, diese auch in den einzelnen Kenngrößen enthalten ist. Damit sind auch R_p und R_s spannungsabhängige Größen. Die ursprünglichen Annahmen, die zur Herleitung der Shockley-Gleichung herangezogen wurden (gut ausgebildete Bandstruktur, thermisch und optisch angeregte delokalisierte freie Ladungsträger), können auf die organischen Solarzellen auf Grund ihrer generellen Eigenschaften (lokalisierte Energiezustände, Hopping-Transport, stark gebundene Exzitonen) [22] nicht übertragen werden. Daher haben auch j_0 und n nicht die gleiche physikalische Bedeutung wie für anorganische Solarzellen. Es zeigt sich jedoch beispielsweise ein Zusammenhang zwischen der Morphologie der aktiven Schicht der organischen Solarzelle und dem Idealitätsfaktor [23].

Der Ladungsträgertransport in organischen Solarzellen beruht, bedingt durch die geringe Ordnung der Materialien, auf einem thermisch unterstützten Hüpfen von einem lokalisierten Zustand zum nächsten und nicht, wie bei kristallinen Halbleitern, auf dem Bandtransport. Eine vollständig analytische Beschreibung der Transportprozesse ist auf Grund der gaußverteilten Zustandsdichte nicht möglich. Es lässt sich jedoch zeigen, dass am Transport von Ladungen in organischen Halbleitern nur eine begrenzte Anzahl der Zustände um die sogenannte Transportenergie beteiligt ist [24]. Die Zustände oberhalb und unterhalb dieser Grenze wirken lediglich als Fallen. Mathematisch ist dieser Transportmechanismus äquivalent mit dem Ladungstransport in anorganischen, amorphen Halbleitern mit einer hohen Dichte an Ladungsträgerfallen, wie beispielsweise in amorphem Silizium. Der Ladungstransport in solchen amorphen Halbleitern kann mit dem Multiple-Trapping-and-Release Modell in einer gaußförmig verteilten Zustandsdichte beschrieben werden, welches sich somit direkt auf den Transport in organischen Halbleitern übertragen lässt [25].

Basierend auf dieser Analogie lässt sich der Transport von Ladungsträgern in organischen Halbleitern als bandähnlich beschreiben [11].

Auch wenn der Wirkungsgrad von organischen Solarzellen im Laufe der letzten Jahre bis auf 8,3% gesteigert [26] und erste Serienproduktionen für organische Solarzellen in Betrieb genommen werden konnten, sind noch nicht alle in organischen Solarzellen ablaufenden Elementarprozesse hinreichend untersucht und eindeutig physikalisch beschrieben.

So ist z.B. der Einfluss der Morphologie der Solarzelle auf ihre Funktionsweise nicht gänzlich verstanden, da einerseits die volumetrischen Größenskalen experimentell schwer zugänglich sind und andererseits die Elementarprozesse auf der Nanometerskala allenfalls auf der Basis von Simulationen erfasst werden können [27]. Die Rasterkraftmikroskopie als eine Methode zur Darstellung der Topographie von Solarzellen und speziell die Kelvin-Sonden-Mikroskopie, könnte daher zum tieferen Verständnis der Zusammenhänge von strukturellen, photophysikalischen und elektrischen Eigenschaften von BHJ-Absorberschichten beitragen.

2.2 Rasterkraftmikroskopie

Um die Morphologie der aktiven Schicht organischer Solarzellen und insbesondere deren Phasenseparation untersuchen zu können, sind Messverfahren mit einer hohen lateralen Ortsauflösung im Bereich weniger Nanometer notwendig. Diese lässt sich zum Beispiel mit einem Rasterkraftmikroskop im „Nichtkontakt-Modus“ („non-contact“) unter Ultrahochvakuum(UHV)-Bedingungen erreichen.

Das Rasterkraftmikroskop ist eine Weiterentwicklung des Rastertunnelmikroskops, welches 1981 von Binning und Rohrer [28] entwickelt wurde. Mittels des Rastertunnelmikroskops (RTM) konnten erstmals Objekte mit atomarer Auflösung betrachtet werden. Erreicht wird dieses, indem man eine

feine Metallspitze mit einem Piezoelement so dicht an die Probe heranzuführen, dass Elektronen durch Tunnelprozesse die Vakuumbarriere überwinden können. Eine Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probe führt zu einem messbaren Strom, der als Maß für den Abstand zwischen Probe und Spitze herangezogen werden kann. Wird die Oberfläche einer Probe mit einem konstanten Tunnelstrom abgerastert, stellt die Spannungsänderung am Piezoelement, die nötig ist, um den Tunnelstrom konstant zu halten, ein Maß für die Topographie dar.

RTM-Untersuchungen an Silizium zeigten, wie sich die Atome an der Oberfläche anordnen. Alle bis dahin durchgeführten theoretischen Betrachtungen der Oberflächenstruktur mussten durch diese Ergebnisse (7x7-Rekonstruktion) überarbeitet werden [29], [30].

Da diese Untersuchungsmethode an Isolatoren nicht angewendet werden kann, erfolgte eine Weiterentwicklung des RTM zum Rasterkraftmikroskop (RKM). Beim RKM wird ebenfalls eine feine Spitze in die Nähe der Probenoberfläche gebracht. Die Spitze befindet sich an einem metallischen Biegebalken (Cantilever), dessen Resonanzfrequenz sich in Abhängigkeit von der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe verschiebt. Beim ersten experimentellen Aufbau des RKM erfolgte die Detektion der Biegebalkenbewegung durch ein RTM, welches im Laufe der Zeit durch eine optische Detektion ersetzt wurde.

Das Rasterkraftmikroskop ermöglicht es somit, Proben zu untersuchen, deren begrenzte Leitfähigkeit eine tunnelmikroskopische Untersuchung verhindert [31]. Da der Transportmechanismus im Inneren der organischen Solarzellen größtenteils auf Tunnelstromprozessen basiert [32], ist die Abbildung der Oberfläche mit dem RTM problematisch. Mit dem RKM steht jedoch eine Untersuchungsmethode zur Verfügung, mit der in den Bereich der Phasenseparation des Zweikomponentengemisches vorgedrungen werden kann.

2.2.1 Funktionsweise im „Nichtkontakt- Modus“

Oberflächenabbildungen mit dem RKM im „Nichtkontakt(nc)-Modus“ beruhen auf der Resonanzverschiebung eines zum Schwingen angeregten Biegebalkens, dessen vorderste Spitze mit der Probe wechselwirkt. Abbildung 3 zeigt den prinzipiellen Versuchsaufbau des RKM in nc-Modus.

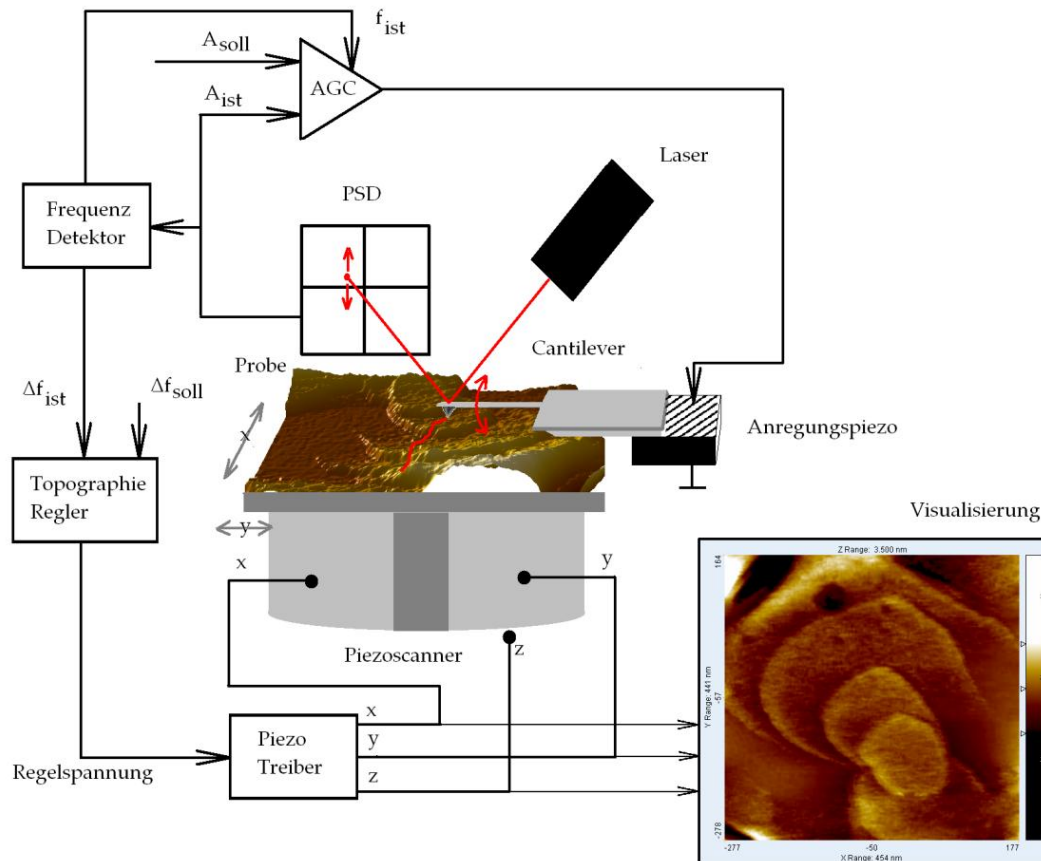


Abbildung 3: Skizze des RKM-Aufbaus mit elektronenmikroskopischer Aufnahme eines RKM-Cantilevers. Visualisierung zeigt beispielhaft die atomaren Stufen einer Goldoberfläche.

Ein Piezoelement am Befestigungspunkt des Biegebalkens regt den Cantilever zum Schwingen an. Der Reflex eines auf der Rückseite des Cantilevers fokussierten Laserstrahls und damit die Bewegung des Cantilevers wird von einem positionssensitiven Detektor (PSD) in ein elektrisches Signal umgewandelt und der Regelung zugeführt. Die Probe kann von einem zweiten Piezoelement in x-, y- und z-Richtung bewegt werden.

Die Schwingung des einseitig eingespannten Cantilevers lässt sich als gedämpfter harmonischer Oszillator mit der Differentialgleichung:

$$\frac{1}{\omega_0^2} \ddot{z}(t) + \frac{1}{\omega_0 Q} \dot{z}(t) + z(t) = A \cos(\omega t) \quad (2.3)$$

beschreiben. Dabei sind ω_0 und ω die Kreisfrequenzen des Systems bzw. der Anregung mit der Amplitude A . Mit der Güte Q wird der Quotient aus Überhöhung der Schwingungsamplitude bei der Resonanzfrequenz und der Anregungsamplitude bezeichnet. Die Güte im Vakuumbetrieb beträgt einige 10^4 .

Die erste Resonanzfrequenz f_{res} lässt sich, mit der Federkonstanten k und der effektiven Masse m^* des Cantilevers, auf folgende Weise bestimmen:

$$f_{res} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^*}}. \quad (2.4)$$

Dabei berücksichtigt m^* die Geometrie des Cantilevers und die Tatsache, dass nicht die gesamte Masse des Cantilevers mitschwingt [33]. Für kleine Oszillationsamplituden verursacht die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe in erster Näherung eine Modifikation der effektiven Federkonstante [34], [35] $k_{eff} = k + \frac{\partial F}{\partial z}$. Die Resonanzfrequenzverschiebung Δf_{res} lässt sich auf diese Weise über:

$$\Delta f_{res} = \frac{f_0}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} \quad (2.5)$$

bestimmen. Für große Oszillationsamplituden muss die wirkende Kraft über eine Schwingungsperiode aufintegriert werden [36].

Bringt man die Spitze des Cantilevers so dicht an die Probe heran, dass es zu einer Wechselwirkung kommt, verschiebt sich die Resonanzfrequenz des Cantilevers. Attraktive Kräfte mit $\frac{\partial F}{\partial z} < 0$ führen zu einer Absenkung, repulsive Kräfte bewirken einen Anstieg der Resonanzfrequenz.

Die zwischen Spitze und Probe wirkenden Kräfte lassen sich in kurzreichweitige und langreichweitige Kräfte unterteilen. Zu den kurzreichweitigen Kräften gehören alle Kräfte deren Wirkung im Bereich weniger Ångström abklingt (z.B. die kovalente Bindung und die Austauschwechselwirkung, die auf dem Pauli-Verbot beruht). Zu den langreichweitigen Kräften zählen vor allem die elektrostatische Wechselwirkung und die van-der-Waals-Wechselwirkung.

Die Gesamtheit aller Wechselwirkungen lässt sich durch den Verlauf des Lennard-Jones-Potentials beschreiben. Aus der negativen Ableitung des Lennard-Jones-Potentials ergibt sich der Abstand, ab dem repulsive Kräfte zwischen Spitze und Probe wirken. Der Übergangspunkt von attraktiven zu repulsiven Kräften fällt jedoch nicht mit dem Wechsel des Vorzeichens der Frequenzverschiebung überein, siehe Abbildung 4. Bei RKM-Messungen im nc-Modus bewegt man sich grundsätzlich im Bereich der attraktiven Wechselwirkung mit negativer Frequenzverschiebung.

Bei RKM-Messungen im nc-Modus bewegt man sich grundsätzlich im Bereich der attraktiven Wechselwirkung mit negativer Frequenzverschiebung, siehe Abbildung 5.

Als Maß für die Wechselwirkung wird die Verschiebung der Resonanzfrequenz herangezogen und von der Regelung verarbeitet. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten RKM erfolgt die Regelung im Frequenzmodulations-Modus. Die Amplitude der Resonanz wird von einer separaten Regelung konstant gehalten. Kommt es auf Grund der Wechselwirkung zu einer Verschiebung der Resonanz, wird diese von einem Phasenregelkreis (Phase-Locked Loop (PLL)) detektiert und als Regelgröße für die Abstandskontrolle genutzt. Das Regelspannungssignal wird dem z-Piezo zugeführt und ermöglicht es einen konstanten Abstand zwischen Probe und Spitze zu halten.

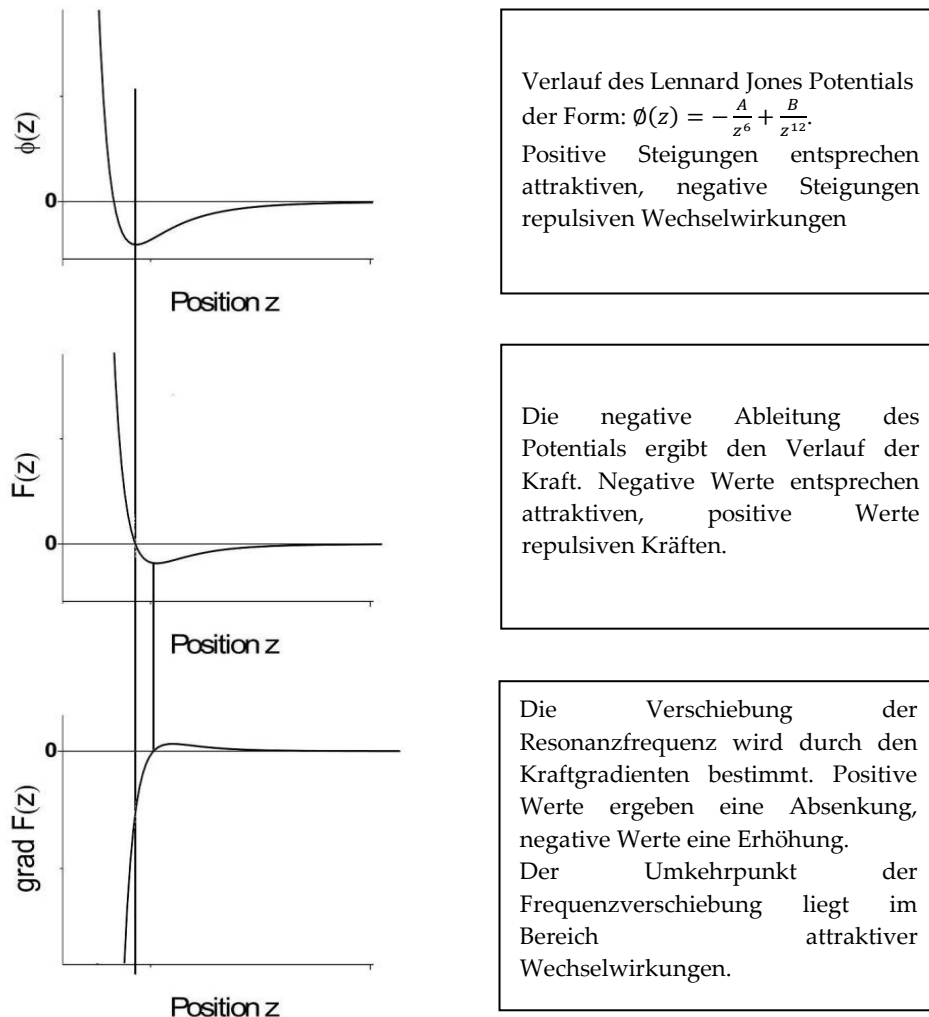


Abbildung 4: Verlauf des Lennard-Jones-Potentials, der daraus abgeleiteten Kraft und des Kraftgradientens, nach [37]

Für eine festgelegte Frequenzverschiebung und damit einer definierten Wechselwirkung (i.A. definierter Abstand) zwischen Probe und Spitze ist das Regelspannungssignal, bei gleichzeitiger Erfassung der Positionsdaten (x,y), ein Maß für die Topographie der Probe.

Prinzipiell lassen sich Rasterkraftmikroskope sowohl an Luft, in Flüssigkeiten als auch im Vakuum betreiben. Im nc-Modus an Luft ist die Darstellung der Topographie auf Grund von beispielsweise Feuchtigkeit auf der Probenoberfläche problematisch. Wechselwirkungen der Spitze mit einem Wasserfilm lassen sich nicht von Wechselwirkungen mit der Probe

unterscheiden. Eine Möglichkeit diese Messfehler zu minimieren, bietet das Betreiben des Mikroskops im Vakuum.

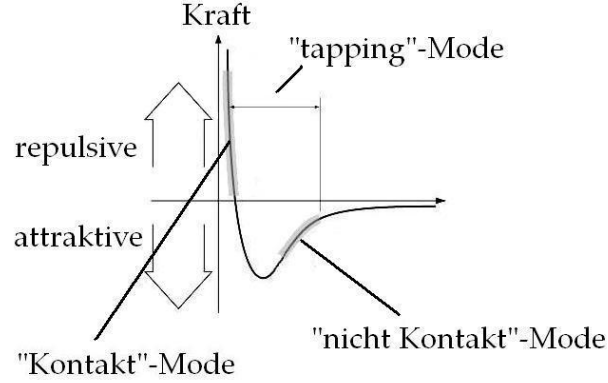


Abbildung 5: Arbeitsbereiche der unterschiedlichen Betriebsmodi eines Rasterkraftmikroskops dargestellt am Verlauf des Lennard-Jones-Potentials, nach [38].

Durch die damit verbundene reduzierte Dämpfung des Cantilevers durch die Luft steigt die Güte und damit auch das Auflösungsvermögen des Mikroskops.

Der minimal detektierbare Kraftgradient lässt sich nach [39] über:

$$\frac{\partial F}{\partial z_{min}} = \sqrt{\frac{kBk_B T}{\pi A^2 f_{res} Q}} \quad (2.6)$$

mit B der Bandbreite der Detektion, k_B der Boltzmann-Konstante, T der Temperatur und A der Oszillationsamplitude des Cantilevers berechnen. Für RKM im nc-Modus unter Vakuumbedingungen liegt dieser Wert für Abstände zwischen Spitze und Probe im Bereich einiger Nanometer bei einer Kraft von $F_{min} \approx 10^{-12} N$ [40]. Insbesondere die hohe Güte der Oszillation im Vakuum erhöht die Empfindlichkeit gegenüber dem „Kontakt-Modus“ um 3 bis 4 Größenordnungen.

2.2.2 Erweiterung zum Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskop

Die Rasterkraftmikroskopie ermöglicht eine Abbildung der Probenoberfläche, lässt aber in Materialmischungen bzw. bei Objekten aus unterschiedlichen Materialien keine direkte Unterscheidung der jeweiligen Materialien zu. Über das Phasenbild können zwar Aussagen über die Dämpfung und damit indirekt über Materialunterschiede getroffen werden, eine quantitative Angabe lässt sich jedoch nicht machen. Das Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskop (Kelvin Probe Force Microscope, KPFM) ist eine Erweiterung des RKM im nc-Modus. Sie beruht auf dem von Lord Kelvin 1898 [41] veröffentlichten Untersuchungen zu Kontaktspannungen bei Metallen. Betrachtet man zwei Metalle mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten Φ , wie in Abbildung 6 dargestellt, so kommt es bei einem Kontakt zu einer Ladungsträgerverschiebung bis sich die Fermi-niveaus der beiden Metalle ausgleichen (elektrochemisches Gleichgewicht).

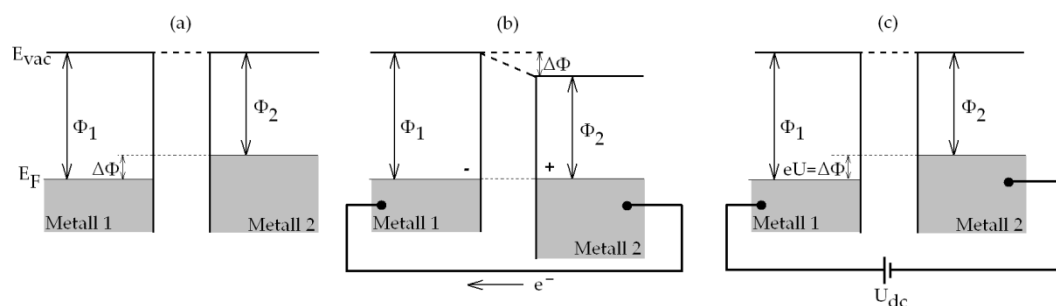


Abbildung 6: Energieniveaushiftung zweier Metalle mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten, (a) ohne Kontakt, (b) nach elektrischer Kontaktierung: Elektronen wandern vom unedleren Metall zum edleren bis das Fermi-niveau E_F ausgeglichen ist, (c) mit einer extern angelegten Spannung U_{dc} lässt sich die durch den Ladungsübertrag generierte Kontaktspannung kompensieren

Durch Anlegen einer Potentialdifferenz U_{dc} lässt sich dieser Verschiebungsstrom kompensieren, siehe Abbildung 6(c).

Überträgt man dieses Prinzip auf das RKM, können Kontaktpotentialdifferenzen zwischen Probe und Spitze untersucht werden. Voraussetzung dafür ist eine leitfähige Spitze bzw. ein leitfähiger Cantilever. Kommerziell vertriebene

Zusätzlich zur mechanischen Oszillation des Cantilevers kann somit im modifiziertem Versuchsaufbau zwischen Probe und Spitze eine Wechsel- (U_{ac}) und eine Gleichspannung (U_{dc}) angelegt werden. Diese führt neben der van-der-Waals-Wechselwirkung zu einer zusätzlichen attraktiven Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe:

$$F_{es} = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} U^2. \quad (2.7)$$

Setzt man für die Spannung U alle oben genannten Beiträge ein:

$$U = \left(U_{dc} - \frac{\Delta\Phi}{e} \right) + U_{ac} \sin(2\pi f_2 t) \quad (2.8)$$

und sortiert nach diesen, so setzt sich die Kraft aus einem statischen und einem von der elektrischen Modulationsfrequenz f_2 abhängigen Teil zusammen:

$$F_{es} = F_{es}(dc) + F_{es}(f_2) + F_{es}(2f_2) \quad (2.9)$$

wobei:

$$F_{es}(dc) = -\frac{\partial C}{\partial z} \left(\frac{1}{2} \left(U_{dc} - \frac{\Delta\Phi}{e} \right)^2 + \frac{U_{ac}^2}{4} \right) \quad (2.10)$$

$$F_{es}(f_2) = -\frac{\partial C}{\partial z} \left(U_{dc} - \frac{\Delta\Phi}{e} \right) U_{ac} \sin(2\pi f_2 t) \quad (2.11)$$

$$F_{es}(2f_2) = \frac{\partial C}{\partial z} \frac{U_{ac}^2}{4} \cos(4\pi f_2 t). \quad (2.12)$$

Die elektrische Modulation $F_{es}(f_2)$ lässt sich, bei geeigneter Wahl der Topographie-Regelparameter, mit einem Lock-In-Verstärker aus dem Signal der Resonanzverschiebung herausfiltern. Sie verschwindet genau dann, wenn die angelegte Gleichspannung U_{dc} der Kontaktpotentialdifferenz (CPD) entspricht:

$$CPD = U_{dc} = \frac{\Delta\Phi}{e}. \quad (2.13)$$

Verwendet man das Signal des Lock-In Verstärkers als Regelgröße für die Gleichspannung U_{dc} , lässt sich die Messung der Kontaktspannungsdifferenz (CPD) während des Abtastens der Topographie durchführen.

Bei der experimentellen Durchführung unterscheidet man, ähnlich wie bei dem nc-Modus, zwischen zwei unterschiedlichen Detektionsmöglichkeiten, der Amplitudenmodulation(AM)- und der Frequenzmodulation(FM)-KPFM. Da im Experiment die FM-Methode verwendet wird, soll nur diese kurz beschrieben werden.

Die elektrische Modulation erfolgt mit der Frequenz f_2 , die leicht oberhalb der Bandbreite der z-Piezoregelung liegt. Modulationen der Topographie durch die Wechselspannung werden so verhindert. Die elektrische Wechselspannung führt zu einer Modulation der Resonanzverschiebung $\Delta f_{res}(f_2)$, welche von einem Lock-In Verstärker gemessen werden kann. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass nicht die Kraft, sondern der vertikale Kraftgradient in z-Richtung gemessen wird:

$$\frac{\partial F_{es}(f_2)}{\partial z} = -\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \left(U_{dc} - \frac{\Delta \Phi}{e} \right) U_{ac} \sin(2\pi f_2 t) \quad (2.14)$$

Dieses führt zu einer höheren lateralen Auflösung [44].

Die die Messung der Topographie beeinflussenden Effekte, z.B. hervorgerufen durch Oberflächenladungen, lassen sich durch Kompensation der elektrischen Wechselwirkungen mittels der KPFM-Methode auch bei RKM-Messungen im nc-Modus eliminieren [45].

3. Präparative und analytische Methoden

3.1 Aufbau und Herstellung der organischen Solarzellen

Die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten organischen BHJ-Solarzellen erfolgte nach der im Folgenden beschriebenen Prozedur.

Als Substrate wurde mit Indium-Zinnoxid (ITO) beschichtetes Floatglas (Dicke 1,1 mm) eingesetzt. Sie verfügen über eine Siliziumdioxid-Barriere zwischen Glas und ITO, welche eine Diffusion von Natrium aus dem Glas in das ITO verhindert. Der Widerstand der ITO-Beschichtung wird vom Hersteller (Präzisions Glas & Optik GmbH, PGO) mit $< 10 \text{ Ohm}/\square$ angegeben. Die ITO-Beschichtung dient als leitfähige lichtdurchlässige Anode, deren Transmission im sichtbaren Bereich über 80 % liegt.

Die Strukturierung der ITO-Beschichtung erfolgte, um Kurzschlüsse bei der späteren Kontaktierung zu vermeiden. Ein Abkleben der beschichteten Substrate (25,4 mm x 25,4 mm) durch eine Klebefolie ermöglicht das gezielte Entfernen der ungeschützten Bereiche der ITO-Beschichtung in einer Ätzlösung aus Salzsäure (36%ig) und Zinkpulver. Nach dem Entfernen der Schutzschicht und einer Grobreinigung mit Seifenlauge, folgten drei Reinigungsschritte mit Aceton, deionisiertem Wasser und Isopropanol im Ultraschallbad. Die auf diese Weise gereinigten Proben wurden danach in einem Sauerstoffplasma von verbleibenden organischen Verunreinigungen befreit. Die Behandlung mit dem Sauerstoffplasma führte zusätzlich zu einer Verschiebung der Austrittsarbeit des ITOs (siehe Kapitel 4.7).

Direkt nach der Plasmareinigung erfolgte das Auftragen der PEDOT:PSS-Schicht aus einer wässrigen Lösung. PEDOT:PSS ist ebenfalls ein organischer Halbleiter, dessen Austrittsarbeit die Austrittsarbeit der ITO-Anode an die der aktiven Schicht anpasst. PEDOT:PSS ist ein dotierter organischer Lochleiter und sorgt dafür, dass die Rekombination von Ladungsträgern an der Anode verhindert

wird. Außerdem sorgt die PEDOT:PSS-Schicht für eine Glättung der ITO-Beschichtung und vermindert so die Gefahr von Kurzschlüssen in der Solarzelle (Schichtdicken siehe Abbildung 8).

Die etwa 50 nm dicke Schicht erhält man durch Aufschleudern des Materials. PEDOT:PSS (P-VP-AI 4083, [46]) liegt als wässrige Lösung vor, die unter Raumluftbedingungen aufgetragen wird. Das Ausheizen der Schicht zur Entfernung des Restwassers erfolgte in der Glovebox mit Stickstoffatmosphäre bei 170°C.

Die aktive Schicht aus P3HT und PCBM wurde ebenfalls durch Aufschleudern einer Lösung hergestellt. Als Lösungsmittel diente o-Dichlorbenzol (Sigma Aldrich), da sich sowohl das verwendete P3HT (Rieke 4002-E, bzw. Honeywell-Polymere) als auch das PCBM (Solenne, [60]-PCBM, 99,5%) in diesem lösen lassen. Das Mischungsverhältnis betrug grundsätzlich 2:1 P3HT:PCBM bei einer Konzentration von 1,2 Gewichtsprozent (gew.-%).

Nach dem Auftragen der aktiven Schicht in der Glovebox erfolgte das Aufdampfen der 120 nm dicken Aluminiumkontakte. Abbildung 8 zeigt den schematischen Aufbau einer auf diese Weise prozessierten Solarzelle sowie ein Photo der fertigen Zelle.

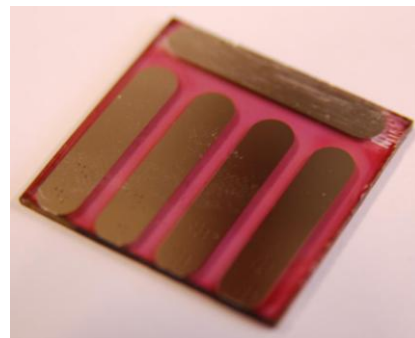
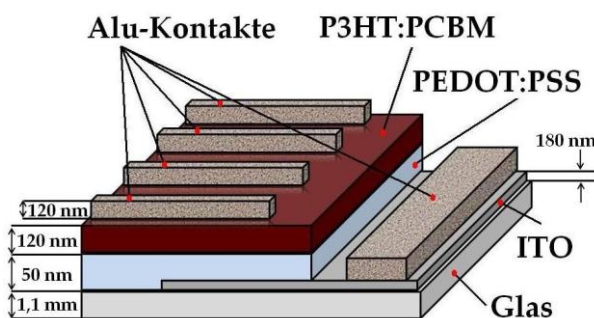


Abbildung 8: Links: Aufbau/Schichtfolge und Schichtdicken (typische Werte) der organischen BHJ-Solarzelle, rechts: Photo einer P3HT:PCBM-Solarzelle.

Da das Licht die aktive Schicht durch das Substrat erreicht, spricht man bei diesem Aufbau der Zelle von einer Superstratgeometrie.

Um einen Alterungsprozess zu verhindern, wurden die Zellen bis zur Durchführung der Messung in einer lichtdichten Verpackung in der Glovebox gelagert. Für eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit, wurden alle Schritte der Zellpräparation immer in der gleichen Reihenfolge und unter möglichst gleichen Bedingungen durchgeführt. Zu diesen gehören zum Beispiel der Sauerstoff- und Wassergehalt der Stickstoffatmosphäre in der Glovebox, die Zeitspanne zwischen den einzelnen Präparationsschritten und der Druck sowie die Aufdampftrate beim Aufbringen der Aluminiumkontakte.

3.2 Aufbau zur Bestimmung der Kenngrößen von Solarzellen

Zur Charakterisierung der Solarzellen steht ein Sonnensimulator (Modell SS100AAA der Firma Photo Emission Tech., Inc.) mit geregelter Leistung des Xenon-Leuchtmittels nach dem AM1,5G-Standard¹ zur Verfügung. Die Strom-Spannungs-Kennlinien werden mit einem Keithley SCS 4200 Parameteranalysator, bestückt mit vier getrennten SMUs (source measure unit, 3x Model 4200, 1x Model 4210), aufgenommen. Die Kalibrierung der Lichtleistung auf 1000 W/m² erfolgt mit einer kalibrierten Siliziumsolarzelle (WPVS-Cell, ISE016-2008, FHG-ISE). Da sich die Temperatur der organischen Solarzellen während der Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien durch die Beleuchtung um bis zu 10°C erhöht, beinhaltet der Probenhalter (siehe Abbildung 9) einen Temperaturfühler (Pt-100) dessen temperaturabhängiger Widerstand von einem Lakeshore LS340-Temperaturregler ausgelesen wird. Die Kühlung der Zellen auf 25°C erfolgt über einen in flüssigem Stickstoff gelagerten Hochlast-Widerstand, dessen Wärmeabgabe den Druck in einem Dewar ansteigen lässt und den

¹ AM1,5G-Standard: Referenzsonnenspektrum unter Berücksichtigung des Sonnenstandes und diffuser Strahlung

verdunstenden Stickstoff durch eine Leitung an der Oberfläche der Solarzelle vorbeispült.

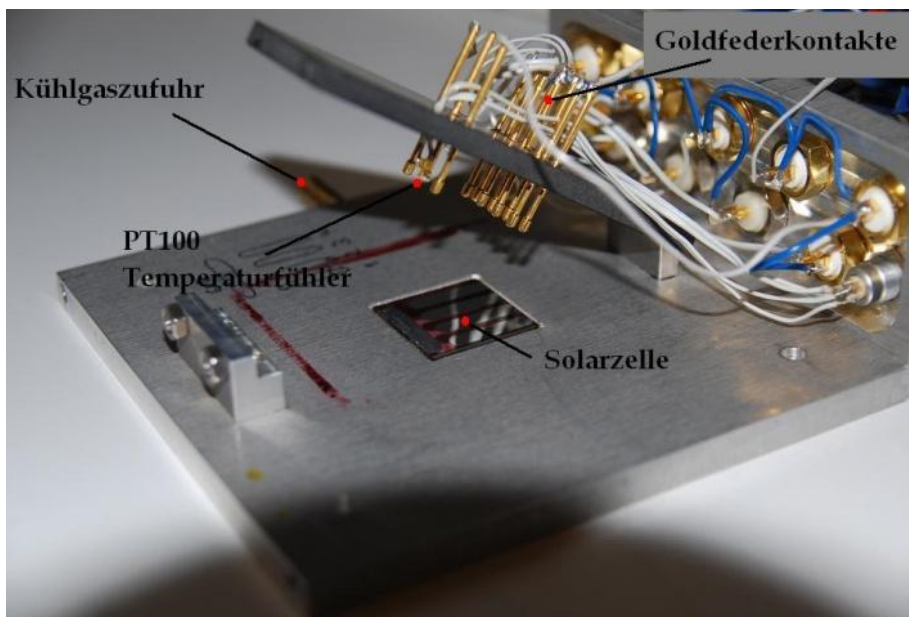


Abbildung 9: Probenhalter zum Kontaktieren und Kühlen der Solarzellen bei der Aufnahme der IU-Kennlinien, Stickstoffdewar und Zufuhr sind nicht abgebildet.

Eine direkte Kühlung der Zellen, z.B. durch ein Peltier-Element, ist auf Grund der Superstratgeometrie nicht möglich.

Die Widerstandsmessung zur Temperaturregelung und die Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien erfolgen als Vierpunktmessung zur Reduktion des Einflusses von Übergangswiderständen.

Die Bestimmung der externen Quanteneffizienz (EQE) erfolgte mit einer Xenonlampe im Bereich zwischen 300 und 750 nm unter Verwendung eines Monochromators. Der Photostrom der Solarzelle sowie des spektral kalibrierten Siliziumdetektors wurden über Lock-In Verstärker aufgenommen und von einer Software in einen wellenlängenabhängigen, auf den Photonenstrom normierten Photostrom umgerechnet. Die EQE gibt damit das Verhältnis von eingestrahlenen Photonen zu den dadurch generierten Ladungsträgern an.

Mobilitätsmessungen wurden mittels CELIV-Technik durchgeführt (CELIV: Charge Extraction with Linearly Increasing Voltage). Diese Methode zur Bestimmung der Ladungsträgermobilität ermöglicht die Untersuchung der Eigenschaften von Gleichgewichtsladungsträgern an den prozessierten Solarzellen. Ein linear ansteigender Spannungspuls wird so an die Probe angelegt, dass es durch eine blockierende Elektrode idealerweise nicht zu einer Ladungsträgerinjektion kommt. Aus den Stromtransienten lässt sich bei bekannter Schichtdicke die Mobilität berechnen. Die Aufnahme dieser Stromtransienten erfolgte mit einem 1 GHz-Speicheroszilloskop der Firma Tektronix (DPO7104) an vollständig prozessierten Solarzellen. Die Proben enthalten daher auch die ITO- und PEDOT:PSS-Schichten. Eine quantitative Auswertung der Mobilität der Ladungsträger in der aktiven Schicht ist auf diese Weise nicht möglich. Um die Solarzellen vergleichen zu können, bezieht sich die Auswertung daher auf Unterschiede in den Mobilitäten in Abhängigkeit vom verwendeten Material.

3.3 UHV-Rasterkraftmikroskop

Für die Abbildung der Topographie und der Bestimmung des Kontaktpotentials wurde ein kommerzielles UHV-Raumtemperatur-Rasterkraft-/Rastertunnelmikroskop der Firma Omicron eingesetzt. Die Mechanik des Mikroskops wird über eine Steuerung der Firma Nanonis bedient. Im Allgemeinen führt die Messung des Kontaktpotentials unter Raumluftbedingung auf Grund von angelagerten Adsorbaten zu einer Absenkung der gemessenen Spannung. Durch die Messung gereinigter Proben im Ultrahochvakuum lässt sich der Einfluss von Adsorbaten an der Probenoberfläche vermindern. Die gemessenen Kontaktpotentiale im Vakuum führen auf diese Weise zu den gleichen Austrittsarbeiten, wie sie z.B. über die Photoelektronenspektroskopie, die auf dem äußeren Photoeffekt beruht, bestimmt wurden.

Die Vakuumkammer ist mit einer Probenheizung ausgestattet, die ein nachträgliches Ausheizen der Proben im Vakuum erlaubt. Zur Probenreinigung, insbesondere der Goldproben, steht eine Argonionen-Sputtereinheit der Firma Specs (IQE 11/35) mit einer Beschleunigungsspannung bis 5 kV und einem Ionenstrom bis 10 mA zur Verfügung. Um eine Verunreinigung der Vakuumkammer zu vermeiden, ist der Sputter in der Probenschleuse angebracht. Die Probenschleuse kann mit bis zu drei Proben-/Spitzenhaltern bestückt werden. Ein spezieller Halter ermöglicht das Einschleusen funktionstüchtiger Solarzellen.

Der Druck im Inneren der Kammer wird über eine Titansublimations- und eine Ionengetterpumpe auf einem Wert kleiner $5 \cdot 10^{-10}$ mbar gehalten.

Das RKM ist an Federn in der Vakuumkammer befestigt und wird von einer Wirbelstromdämpfung, wie in Abbildung 10 zu sehen, fixiert. Die Vakuumkammer verfügt zusätzlich über eine Luftfederung zur Entkopplung von Gebäudeschwingungen.

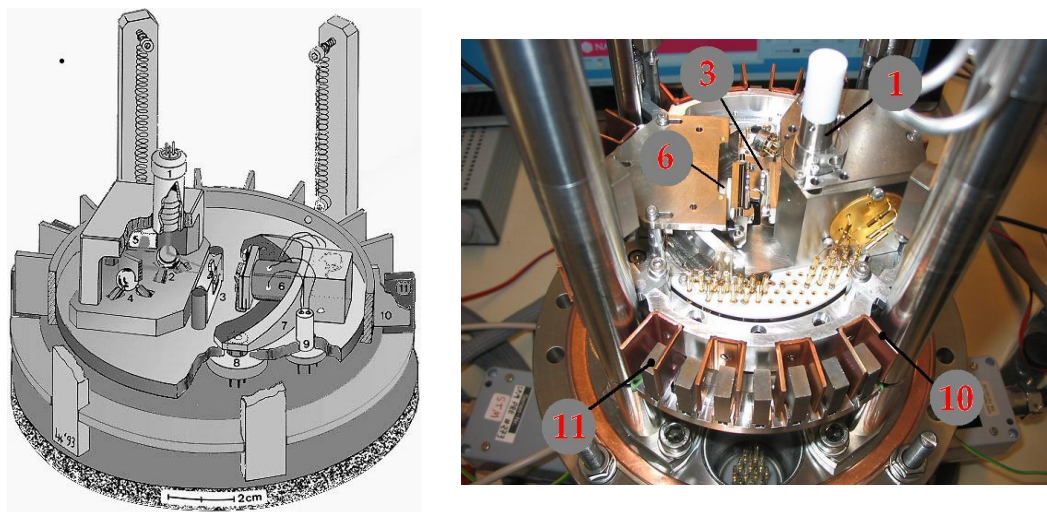


Abbildung 10: Links: Skizze eines AFM mit Wirbelstromdämpfung [47], rechts: Photo des Omicron AFM im geöffneten Zustand (180° gedreht), Beschriftung siehe Text.

Der Lichtstrahl einer Diode (1) wird über einen Spiegel (2) auf die Rückseite des Cantilevers (3) umgeleitet. Der Lichtreflex gelangt über einen weiteren Spiegel (4) auf das PSD (5). Die Probe ist am Piezo (6) fixiert und kann über den Grobtrieb

(Slipstick-Prinzip (8)) an die Spitze herangefahren werden. Kupferbleche (10) und Magnete (11) bilden die Wirbelstromdämpfung, die ein Schwingen des Aufbaus in den Haltefedern verhindert.

Für die Bestimmung der Kontaktpotentiale standen unterschiedliche, leitfähige RKM-Cantilever zur Verfügung, die bei den ersten Testmessungen verglichen wurden (siehe Tabelle 1). Die nachfolgenden Messungen erfolgten mit PPP-NCSTPt-Cantilevern der Firma Nanosensors.

Tabelle 1: Getestete Cantilever mit leitfähiger Beschichtung (lt. Herstellerangaben, typische Werte).

Hersteller	Typ	Resonanz- frequenz	Feder- konstante	Material / Beschichtung
Budget Sensors	ElectriTap190G	190 kHz	48 N/m	Silizium / 5 nm Chrom + 25 nm Platin
Budget Sensors	ElectriMulti75G	75 kHz	3 N/m	Silizium / 5 nm Chrom + 25 nm Platin
Budget Sensors	Multi75GBG	75 kHz	3 N/m	Silizium / 70 nm Gold
Nanosensors	PPP-EFM	75 kHz	2,8 N/m	Silizium / 25 nm Chrom + Platin / Iridium
Nanosensors	PPP-NCSTPt	160 kHz	7,4 N/m	Silizium / 25 nm Chrom + Platin / Iridium
Olympus	AC240TM-SP3	70 kHz	2 N/m	Silizium / Platin

Um die Cantilever im Mikroskop fixieren zu können, müssen diese auf einen speziellen Halter leitfähig aufgeklebt werden. Die genaue Positionierung des Cantilevers auf dem Halter erfolgt anhand einer Schablone. Als leitfähiger Klebstoff dient ein Zweikomponenten-Epoxid-Harz (EpoteK H21D 1OZ) mit hohem Silberanteil. Nach dem Ausheizen für mehrere Stunden bei 120°C in einem Trockenofen hat der Klebstoff eine vernachlässigbare Abdampftrate, so dass eine Verwendung in der Vakuumkammer möglich ist.

3.3.1 Kalibrierung

Erste RKM-Messungen an Proben mit bekannten morphologischen Strukturen ergaben eine deutliche Abweichung der erwarteten lateralen Dimensionen, so dass eine Kalibrierung erforderlich war. Der xy-Kalibrierstandard (Nanosensors, 2D100 Pitch, anisotrop geätztes Silizium) besitzt eine Gesamtabmessung von 5 cm x 7 cm, mit einer strukturierten Fläche von 100 μm x 100 μm . Da das RKM nur über eine X- aber nicht über eine Y-Positionierung verfügt, war es nicht möglich den Kalibrierstandard im Halter des RKM an der richtigen Position zu fixieren. Da der Betrieb des RKM unter Nichtvakuumbedingungen laut Hersteller unkritisch ist, fand die Kalibrierung daher mit geöffneter Vakuumkammer an Luft statt. Nur so war es möglich den Halter der Probe auch in Y-Richtung zu verschieben und zu fixieren. Über die Mittelung eines 2,5 μm x 2,5 μm Topographiebildes (Bildausschnitt siehe Abbildung 11) der Kalibrierprobe ließ sich der Faktor für die Korrektur ermitteln.

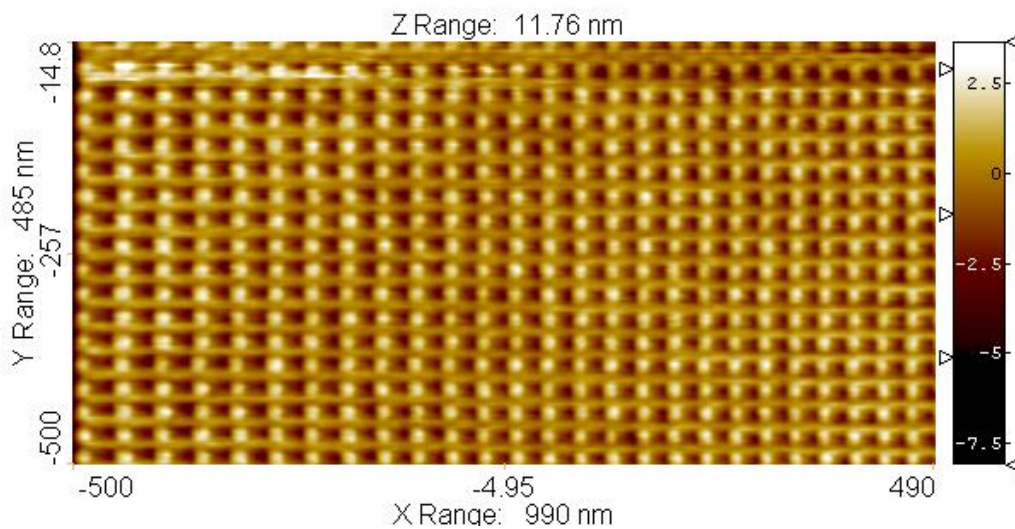


Abbildung 11: Oberfläche der Kalibrierprobe, gemessen im „Kontakt“-Modus vor der Kalibrierung.

Die Kalibrierung in z-Richtung erfolgte an atomaren Stufen von gereinigtem und ausgeheiztem Gold in (111)-Kristallausrichtung, wie sie beispielhaft in Abbildung 12 zu sehen ist (siehe auch Kapitel 3.3.3 Goldeinkristall als Kalibrierstandard).

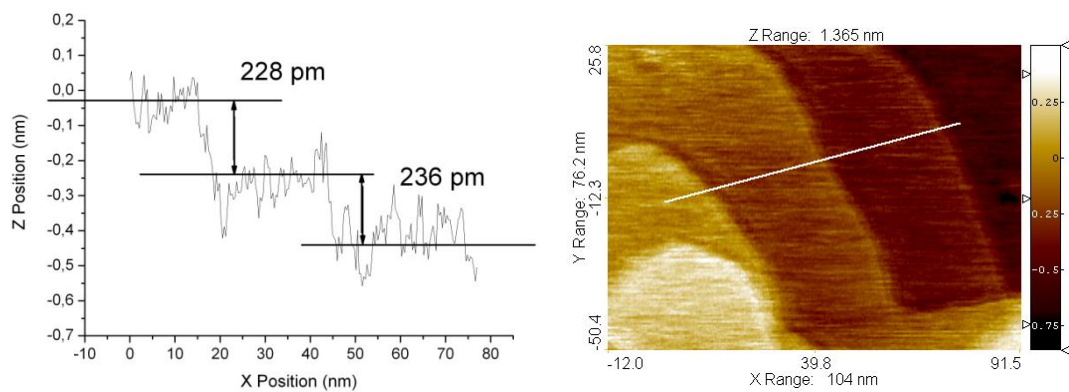


Abbildung 12: Höhenkalibrierung an Goldstufen mit einer Stufenhöhe von etwa (230 ± 15) pm.

Die Messung erfolgte an fünf unterschiedlichen Orten der Probe. Die Mittelung der jeweiligen Stufenhöhen ergab eine gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert von 240 pm [48], so dass keine Nachkalibrierung nötig war.

3.3.2 Charakterisierung an metallischen Proben

Die Messung der Kontaktpotentialdifferenz von metallischen Materialien ist eindeutig. Quantitativ entspricht sie der Austrittsarbeit, also der Energie, die man benötigt, um ein Elektron aus dem jeweiligen Metall so herauszulösen, dass es keine verbleibende Wechselwirkung mit dem Grundgitter mehr spürt. Sie gibt somit die Lage des Ferminiveaus an. Bei der Untersuchung von Halbleitern kommt es jedoch, z.B. durch Oberflächenzustände und Bandverbiegungen an der Oberfläche, zu weiteren elektronischen Zuständen, die bei der Auswertung berücksichtigt werden müssen. Weiterhin unterscheiden sich organische Halbleiter von anorganischen durch die ungeordnete Struktur ihrer elektrischen Zustände. Da eigentlich keine kontinuierlichen Bänder, sondern lokalisierte Zustände vorliegen, erschwert sich die genaue Deutung der gemessenen Kontaktpotentialdifferenzen. Der Einfluss photogenerierter Ladungen (verursacht durch einfallendes Licht) an der Oberfläche spielt in diesem Fall keine Rolle, da die Messungen in einer abgedunkelten Vakuumkammer erfolgten.

Um die Funktionsweise des RKM, und besonders die Erweiterung zum KPFM, genau verstehen und die Messergebnisse bewerten zu können, erfolgten zunächst einige Untersuchungen an Metallen.

Invertierte Goldkugeln auf Chrom:

Für die Herstellung definierter Strukturen im Nanometerbereich wurden Latex-Kugeln mit einem Durchmesser von 1000 nm auf eine Chromschicht aufgetragen. Als Substrat diente frisch gespaltenen Glimmer. Bedampft man anschließend die einlagige Schicht aus Kugeln mit Gold und löst die Kugeln danach ab, erhält man dreieckige Formen aus Gold auf Chrom [49]. Das Gold liegt in diesem Fall polykristallin vor. Abbildung 13 zeigt die Topographie der Probenoberfläche und die gleichzeitig gemessene Kontaktpotentialdifferenz.

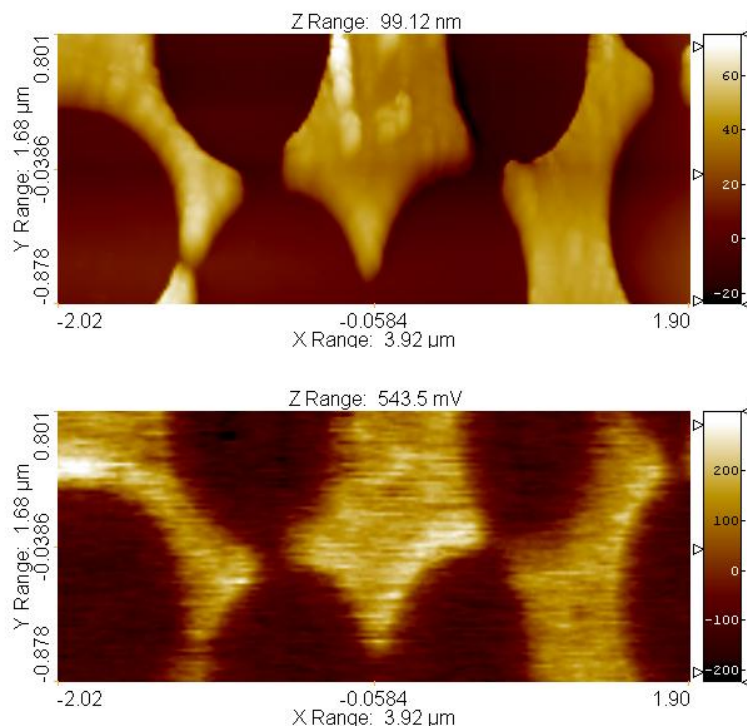


Abbildung 13: Invertierte Goldkugeln, oben: Topographie der mit Gold bedampften Chromschicht, Schichtdicke etwa 120 nm, unten: Kontaktpotentialdifferenz-Aufnahme, simultan mit Topographie aufgenommen ($f_{res}=161,5$ kHz, $\Delta f=20$ Hz, $A=18$ nm, $U_{ac}=100$ mV).

Aus der Literatur bekannte Werte für die Austrittsarbeiten von Gold und Chrom liegen bei $\Phi_{Au} = 5,1$ eV und $\Phi_{Cr} = 4,5$ eV [42]. Das Kontaktpotentialdifferenzbild

zeigt einen deutlichen Materialkontrast, der mit etwa 300 mV jedoch etwas geringer ausfällt als die erwarteten 600 mV. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Proben vorher an Luft präpariert wurden und eine Reinigung der Probe vor der Messung durch Sputtern und Ausheizen auf Grund von Kugelrückständen auf der Probe nicht erfolgen konnte. Adsorbate auf der Oberfläche und damit Abweichungen der Absolutwerte der Austrittsarbeiten sind daher sehr wahrscheinlich.

Gold auf HOPG:

Thermisch auf HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) aufgedampftes Gold bildet inselförmige Strukturen aus [40]. Wird eine frisch gespaltene HOPG-Oberfläche mit Gold bedampft, zeigen sich die in Abbildung 14 dargestellten Strukturen. Die Präparation der Probe erfolgte unter Stickstoffatmosphäre ($O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 0,011$ ppm).

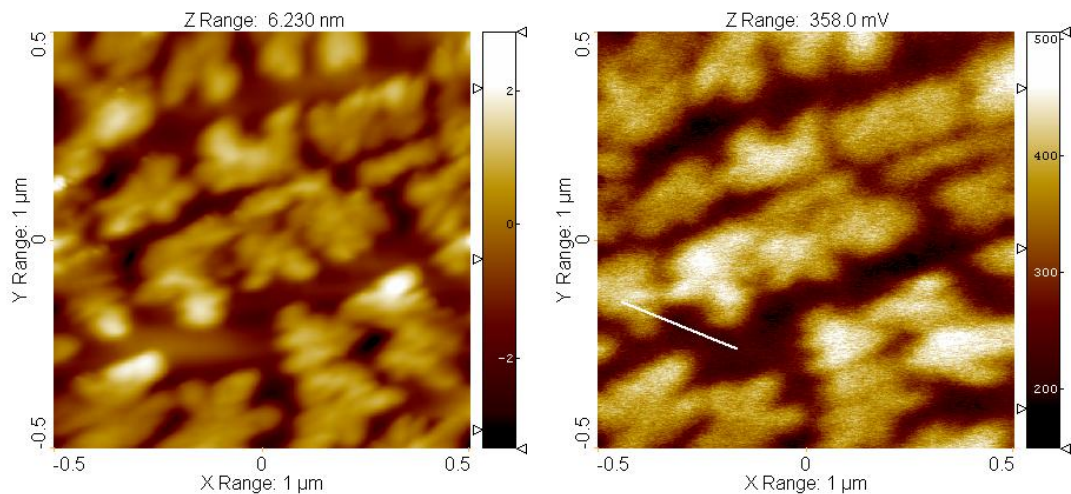


Abbildung 14: Links: Topographie der mit 2 nm Gold bedampften HOPG-Oberfläche im nc-Modus, rechts: Kontaktpotentialdifferenzdarstellung, simultan mit Topographie gemessen ($f_{res}=158$ kHz, $\Delta f=-20$ Hz, $A=40$ nm, $U_{ac}=100$ mV).

Die Austrittsarbeit von HOPG wird in der Literatur mit $\Phi_{HOPGLuft} = 4,6$ eV angegeben [44], [50]. Frisch im Vakuum gespaltene HOPG-Oberflächen weisen hingegen eine Austrittsarbeit von $\Phi_{HOPGuHV} = 5,0$ eV auf [43]. Die Abnahme der Austrittsarbeit an Luft wird vor allem auf an der Oberfläche vorhandene Adsorbate zurückgeführt [44].

Aus dem Zeilenbild in Abbildung 14 (rechts) und Abbildung 15 (links) lässt sich die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Gold und HOPG zu (150 ± 10) mV bestimmen. Nimmt man den oben angegebenen Wert für polykristallines Gold (5,1 eV) als Ausgangspunkt für die quantitative Bestimmung an, so ergibt sich für HOPG eine Austrittsarbeit von $\Phi_{\text{HOPG}} = 4,95$ eV und für die verwendete Spitze von $\Phi_{\text{Cantilever}} = 4,75$ eV (siehe Abbildung 15(c)).

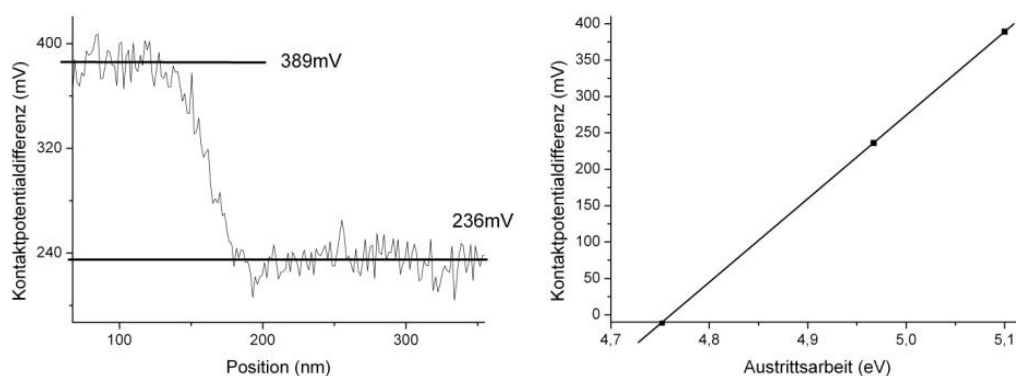


Abbildung 15: Zeilenbild der Kontaktpotentialdifferenz aus Abbildung 14 orts aufgelöst (links), Bestimmung der Austrittsarbeit von HOPG und der verwendeten Spitze über die Kalibrierung an polykristallinem Gold mit 5,1 eV (rechts).

Die Austrittsarbeit für HOPG konnte auf diese Weise gut reproduziert werden. Eine Messung an direkt im Vakuum gespaltenen HOPG ist auf Grund der Handhabung der Proben in der UHV-Kammer nicht möglich. Da die Abweichung vom Literaturwert nur minimal ist, scheint die Präparation der Probe unter Stickstoffatmosphäre und der kurzzeitige Kontakt diese Materialien mit der Umgebungsluft beim Einschleusen der Probe keine Kontamination der Oberfläche mit Adsorbaten zur Folge und somit keinen großen Einfluss auf die Austrittsarbeit zu haben.

Der Literaturwert für Cantilever mit einer Platin-Iridium-Beschichtung schwankt zwischen 4,28 eV [51] und 5,7 eV [52], wobei der Wert stark von der Legierung abhängt und je nach eingesetzter Spitze variieren kann. Auf Grund der starken

Streuung der Literaturwerte lässt sich keine Aussage über die ermittelte Austrittsarbeit der verwendeten Spitze machen.

Die Ortsauflösung der Topographieabbildung liegt, bedingt durch die weichen Übergänge zwischen HOPG und Gold, im Bereich von 10 bis 20 nm. Für die Kontaktpotentialdifferenz beträgt die Ortsauflösung dieser Messung etwa 30 nm. Dieser Wert ist vergleichbar mit Angaben in der Literatur über die Ortsauflösung von KPFM-Messungen unter UHV-Bedingungen [44].

In den dreidimensionalen Darstellungen (siehe Abbildung 16) der Topographie sowie der Kontaktpotentialdifferenz ist deutlich zu erkennen, dass das Biassignal mit den Kanten der Topographie ansteigt und abfällt. Während das Topographiebild auf den Goldinseln den Höhenunterschieden folgt, zeigt das Kontaktpotentialdifferenzbild in diesen Bereichen nur eine geringe Variation und folgt nicht den Höhenunterschieden.

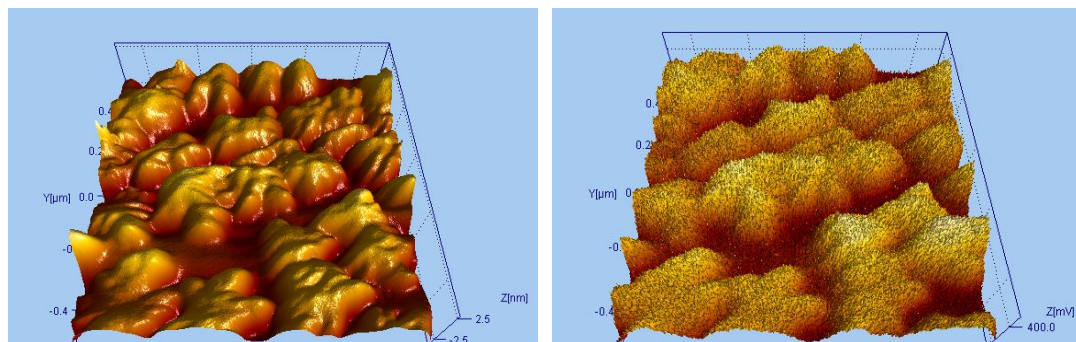


Abbildung 16: 3D-Darstellung der Topographie (links) und Kontaktpotentialdifferenz (rechts) einer mit 2 nm Gold bedampften HOPG-Oberfläche, an Luft präpariert.

Dieses ist ein Indiz für eine gut abgestimmte Regelung von Topographie- (z-Regelkreis) und Kelvinregler (Biasregelkreis). Ein Übersprechen des einen Regelkreises auf den anderen wäre bei einer ungünstigen Wahl der jeweiligen Regelparameter (z.B. bei einer zu hohen Wechselspannung U_{ac} zwischen Spitze und Probe) möglich und würde durch eine starke Korrelation beider Bilder hervortreten.

Die geringere Ortsauflösung der Kontaktpotentialdifferenz im Vergleich zur Topographienaufnahme lässt sich über die Reichweiten der Wechselwirkungen erklären. Die Z-Regelung ist sensitiv auf die van-der-Waals-Wechselwirkungen mit einer Reichweite < 100 nm, während die KPFM-Regelung sensitiv auf die langreichweitige, über mehrere 100 nm reichende, elektrostatische Wechselwirkung ist. Dadurch verschmieren kleinere Strukturen und Kanten über einen größeren Bereich. In diesen Übergangsbereichen ergibt die Messung somit eine mittlere Kontaktpotentialdifferenz.

3.3.3 Goldeinkristall als Kalibrierstandard

Für eine quantitative Auswertung der Kontaktpotentialdifferenzmessungen ist es notwendig, die verwendete Spitze gegen eine Probe mit bekannter Austrittsarbeit zu kalibrieren. Dazu eignen sich Materialien mit einer hoch kristallinen Struktur, wie metallische Einkristalle oder HOPG. Aber auch bei diesen Proben führen Verunreinigungen durch Adsorbate zu einer Abweichung der Austrittsarbeit um mehrere 100 meV [44]. Daher eignen sich nur Materialien, deren Reinigung auch unter Vakuumbedingungen durchgeführt werden und deren Transport in die Vakuumkammer ohne Kontakt mit der Umgebungsluft erfolgen kann. Dazu bietet sich beispielsweise HOPG an, welches erst in der Vakuumkammer gespalten (Abziehen der oberen HOPG-Schicht durch einen Klebestreifen) wird. Da dieses jedoch, wie oben erwähnt, nicht möglich war, erfolgte die Kalibrierung an einem im Vakuum gereinigten Goldeinkristall der Firma Mateck. Der Kristall hat eine Reinheit von 99.999% und liegt als fcc-Kristall in (111)-Ausrichtung vor. Die Orientierung der Oberfläche wurde auf Abweichungen von $< 1^\circ$ poliert.

Die Reinigungsprozedur besteht aus einem Argonionen-Sputterschritt sowie einem Ausheizschritt in der Vakuumkammer. Das Sputtern der Oberfläche erfolgt für 5 Minuten in der Probenschleuse bei einem Druck von $1,2 \cdot 10^{-5}$ mbar, einem Argonionenstrom von 10mA und bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV. Eine typische Oberflächenstruktur einer gesputterten Probe ist in Abbildung 17 (linkes Bild) zu sehen. Die Beschädigungen der Goldoberfläche

heilen beim Ausheizen der Probe aus, so dass sich die in Abbildung 17 (rechtes Bild) dargestellte Oberflächenstruktur einstellt. Es bilden sich die typischen atomaren Goldstufen aus.

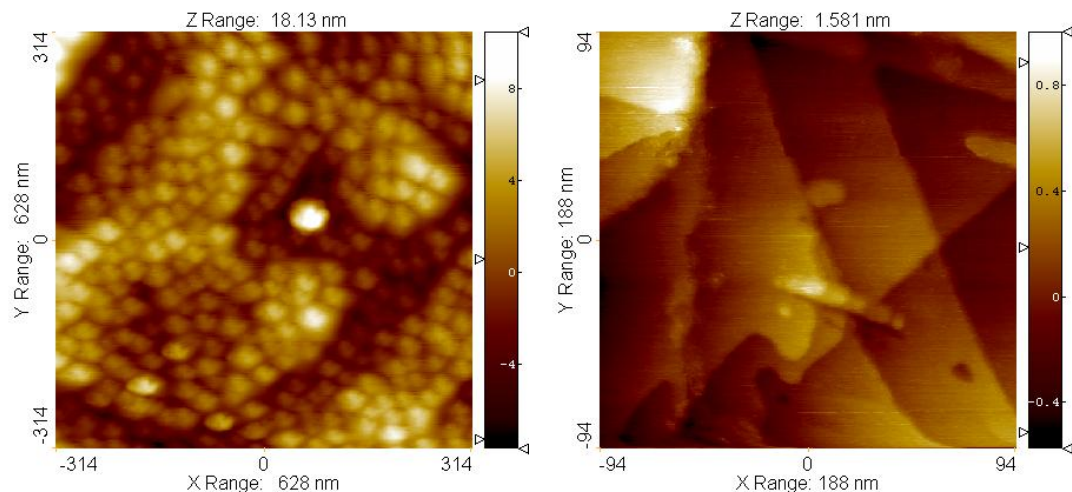


Abbildung 17: Topographie einer Goldprobe: links: nach Beschuss mit Argonionen (5 min bei 5 kV/10 mA), ($f_{res}=152,5$ kHz, $\Delta f=-30$ Hz, $A=15$ nm), rechts mit anschließendem Ausheizen (30 min @ 550°C), (RTM, Bias 0,5 V, $I_T=700$ pA).

Trotz der mehrfachen Durchführung diese Reinigungsschritte sind immer noch Verunreinigungen an den Stufen sowie in zusammenhängenden Ketten zu sehen. Die Anlagerungen solcher Adsorbate wurden auch von anderen Arbeitsgruppen beobachtet [53], [54].

Die Reinigung erfolgte daher bis zu dem Punkt, bei dem eine Auflösung der Rekonstruktion der Goldoberfläche („herringbone“-Struktur) mit dem RTM möglich war (siehe Abbildung 18).

Die Ausbildung dieser Oberflächenrekonstruktion ist stark von vorhandenen Adsorbaten abhängig und tritt nicht bei verunreinigten Oberflächen auf. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass die auf die oben beschriebene Weise gereinigte Probe als Kalibrierprobe ausreichend ist.

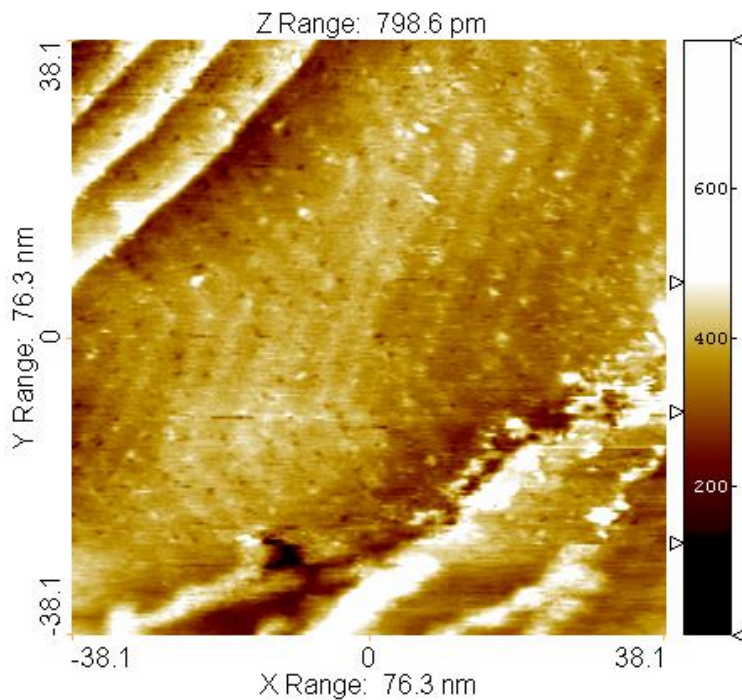


Abbildung 18: Oberflächenrekonstruktion („herringbone“-Struktur) einer im UHV gereinigten Goldprobe (111-Goldeinkristall), (RTM, Bias 0,5 V, $I_t=500$ pA).

Aus der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Probe und Spitze lässt sich über die Austrittsarbeit der Goldoberfläche die Austrittsarbeit der Spitze bestimmen. Mit der kalibrierten Spitze ist es nun möglich, quantitative Messungen an Proben mit unbekannter Austrittsarbeit vorzunehmen:

$$\Phi_{\text{Cantilever}} = \Phi_{\text{au111}} - e * CPD. \quad (3.1)$$

Für mit Platin/Iridium bedampfte Cantilever (NCSTPt, Nanosensors) ergibt sich auf diese Weise bei 20 unterschiedlichen Cantilevern eine durchschnittliche Austrittsarbeit von $(5,75 \pm 0,20)$ eV. Soll eine quantitative Messung einer unbekannten Probe durchgeführt werden, ist es notwendig, die jeweilige Spitze vor der Messung zu kalibrieren. Bei organischen Proben ist zu beobachten, dass diese Kalibrierung nach der Messung teilweise nicht reproduziert werden konnte. Raster-Elektronen-Mikroskopie(REM)-Aufnahmen dieser Spitzen, zu sehen in Abbildung 19, zeigten eine deutliche Beschädigung des vorderen Spitzenbereiches, bzw. dessen Verunreinigung nach der Messung. Basierend auf

dieser Erfahrung erfolgten alle Messungen an organischen Proben mit neuen und jeweils einzeln kalibrierten Cantilevern. Für alle verwendeten Spitzen sind die nach der Messung durchgeführten REM-Aufnahmen im Anhang A aufgeführt. Bei beschädigten oder verunreinigten Spitzen erfolgte eine Wiederholung der Messung.

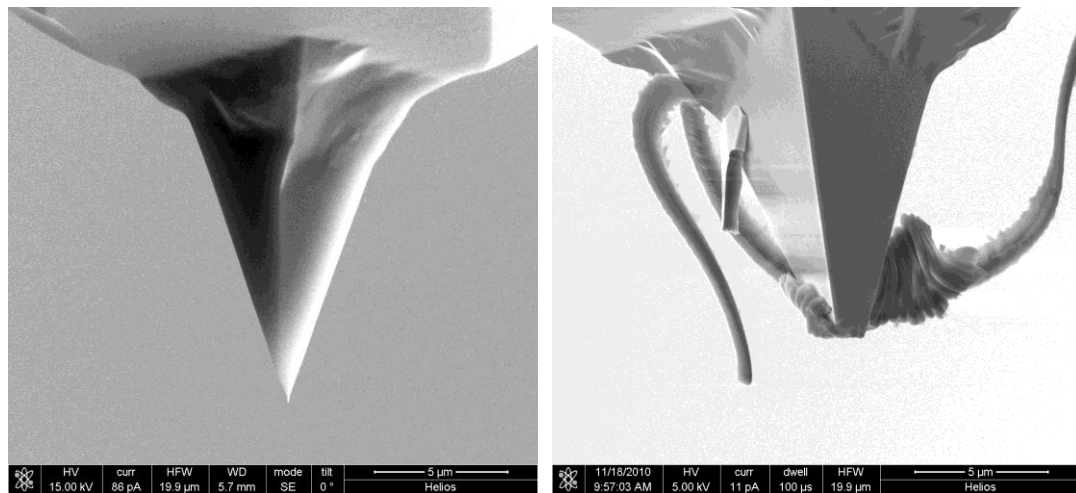


Abbildung 19: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer unbenutzten (links) und einer während der Messung an organischen Schichten beschädigten RKM-Spitze (rechts).

Bei der Betrachtung der Cantilever mit dem REM kommt es zu einer Ablagerung von Kohlenstoff vor allem an der vorderen Spitze. Daher wurden die Cantilever nicht vor den RKM-Messungen vermessen.

3.3.4 Charakterisierung an einer organischen Solarzelle

Aufbauend auf den Messungen an metallischen Proben in Kapitel 3.3.2 erfolgte eine erste Probemessung an organischen Solarzellen. Dazu wurde ein Teilstück einer nach dem in Kapitel 25 aufgeführten Verfahren hergestellten Solarzelle mit Leitsilber (Auromal 38, Amdoduco) auf eine Edelstahl-Probentransferplatte geklebt und in die Vakuumkammer eingeschleust. Abbildung 20 zeigt die Topographie und Ergebnisse der Kontaktpotentialdifferenz-Messung. Die auf diese Weise präparierten Solarzellen erreichen mit hoher Reproduzierbarkeit einen typischen Wirkungsgrad von etwa 2,3%. Unter Berücksichtigung des nicht

optimierten Mischungsverhältnis von 2:1 (P3HT:PCBM) ist dieser Wirkungsgrad vergleichsweise hoch.

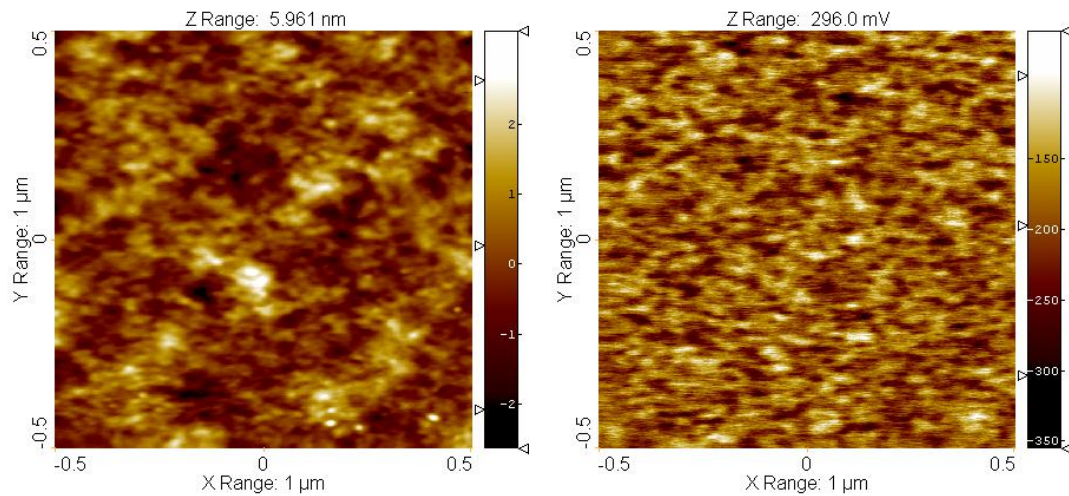


Abbildung 20: Topographie und Kontaktpotenzialdifferenz einer Standard-P3HT:PCBM (2:1, 1,2 gew.-%)-Solarzelle, Dicke der aktiven Schicht ca. 80 nm ($f_{res}=65,4$ kHz, $\Delta f=-20$ Hz, $A=10$ nm, $U_{ac}=100$ mV).

Die Rauigkeit der Oberfläche beträgt etwa 2,8 nm (RMS). Die Kontaktpotenzialdifferenz variiert über einen Bereich von etwa 300 mV. Es lassen sich Strukturen bis zu einer Größe von etwa 20 nm im Kontaktpotentialdifferenzbild unterscheiden. Eine Zuordnung zu den Bestandteilen P3HT und PCBM ist jedoch nicht möglich. Wie in Kapitel 4 gezeigt, liegt der Unterschied zwischen den Austrittsarbeiten der beiden Materialien im Bereich von etwa 800 mV und weicht somit von der ermittelten Kontaktpotentialdifferenz ab. Die auftretenden Formen sind möglicherweise auf unterschiedliche Kristallstrukturen des sich an der Oberfläche befindenden Materials zurückzuführen. Auch wäre es denkbar, dass die Austrittsarbeit der obersten Schicht durch die Austrittsarbeit ausgedehnter Bereiche des darunterliegenden Materials beeinflusst wird und sich in diesen Bereichen eine mittlere Austrittsarbeit beider Materialien einstellt.

Im Weiteren wird der Begriff Austrittsarbeit bei der Beschreibung organischer Halbleiter verwendet, auch wenn noch nicht gänzlich geklärt ist, wie sich die Austrittsarbeit bei stark lokalisierten Zuständen physikalisch deuten lässt und wovon sie zusätzlich (z.B. von der Polarisation des Moleküls) abhängt. Die in [55]

dargestellten KPFM-Untersuchungen zeigen am Beispiel des Fulleren C_{60} , dass die Austrittsarbeit mit dieser Methode unter Berücksichtigung der Schichtdicke und der Anregungsamplitude korrekt gemessen wird. Lediglich für zu geringe Schichtdicken ($< 10 \text{ nm}$) und zu große Anregungsamplituden treten Abweichungen durch den Einfluss des Substrates bzw. durch eine Ladungsverschiebung auf.

Die oben dargestellten Ergebnisse konnten an mehreren Orten der Probe und für weitere, auf gleiche Weise präparierte, Proben reproduziert werden. Die Veränderungen durch die Wahl unterschiedlicher Regelparameter und Kenngrößeneinstellungen, wie Frequenzverschiebung, Anregungsamplitude für die Aufnahme der Topographie sowie Kontaktpotentialdifferenz, wurden an diesen Proben untersucht und für die weiteren Messungen die Einstellungen mit der höchstmöglichen Auflösung gewählt und beibehalten. Dadurch sollte eine gute Vergleichbarkeit der Bilder und Austrittsarbeiten gewährleistet sein.

Die durchgeführten Messungen ließen sowohl eine Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenzen vom Abstand als auch von der Amplitude der eingestellten Wechselspannung zwischen Spitze und Probe erkennen. Dieses wurde ebenfalls bei der Untersuchung anderer Materialien gezeigt [44], [56]. Um diesen Einfluss so gering wie möglich zu halten, erfolgten alle weiteren Untersuchungen mit den gleichen Grundeinstellungen.

Neben den veränderbaren Grundeinstellungen hat auch der Cantilever, bzw. die Spitze einen Einfluss auf die gemessene Austrittsarbeit. Untersuchungen an unterschiedlichen Spitzenformen zeigten einen deutlichen Einfluss der Geometrie auf sowohl den Wert der Kontaktpotentialdifferenz als auch auf das Auflösungsvermögen [57]. Daher wurden für alle Messungen Cantilever des gleichen Typs eingesetzt. Veränderungen der Spitze während der Messung können ebenfalls die Austrittsarbeit beeinflussen. Cantilever, deren leitfähige Beschichtung an der Spitze durch den Kontakt mit der Probe beschädigt wurde,

zeigten nach dem Kontakt starke Änderungen in den Kontaktpotentialdifferenzbildern. Das Topographiebild weist hingegen nur geringfügige Veränderungen auf (siehe Abbildung 21).

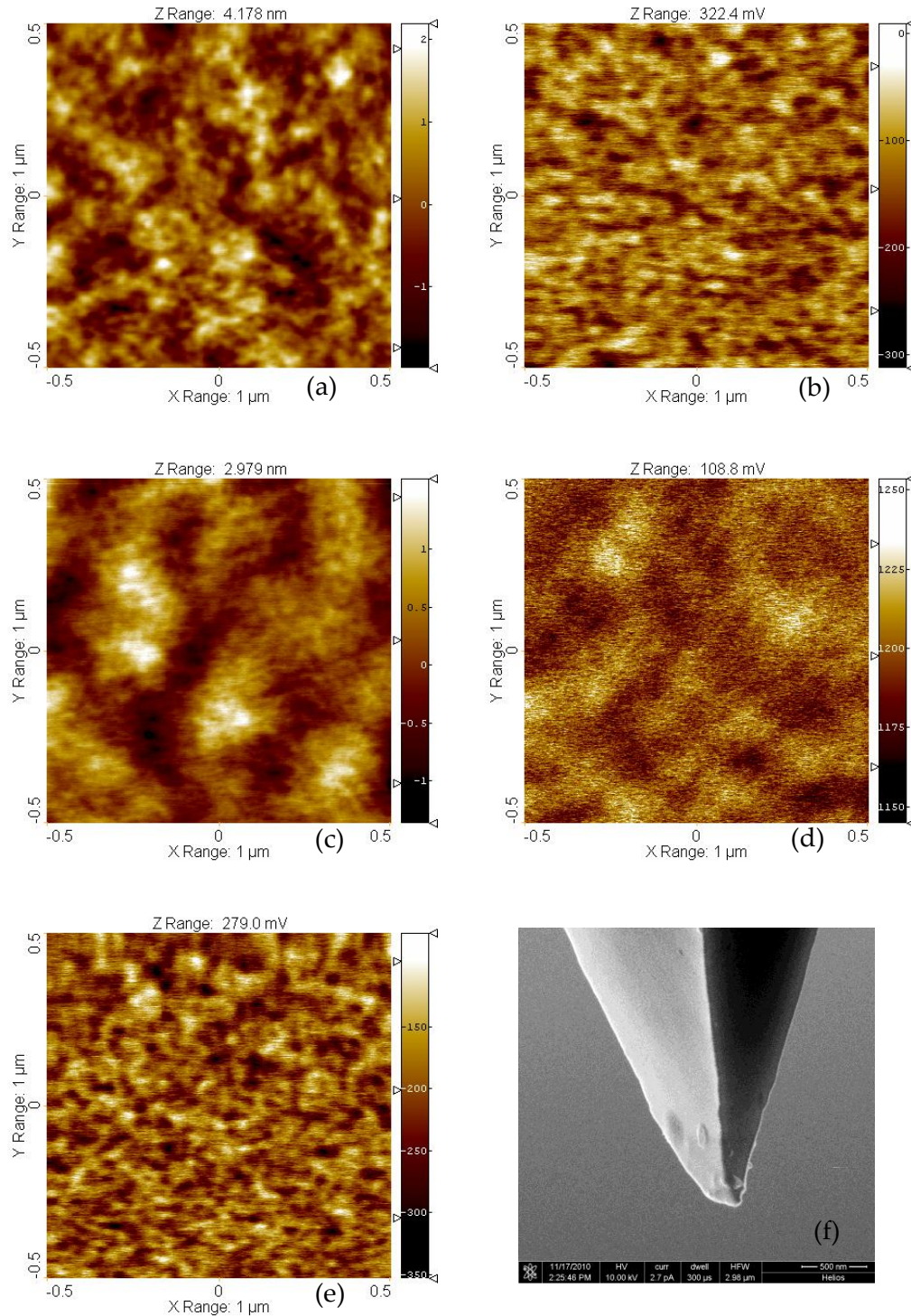


Abbildung 21: Topographie (a) und Kontaktpotentialdifferenzbild (b) vor, und Topographie (c) und Kontaktpotentialdifferenzbild(d) nach einem Ausfall der Regelung mit Kontakt von Probe und Spitze, Wiederholung der Kontaktpotentialdifferenzmessung mit neuer Spitze (e), sowie REM-Aufnahme der beschädigten Spitze (f).

Die REM-Abbildung zeigt deutlich die Beschädigung der Spitze des Cantilevers. Der Kontakt der Spitze mit der Probe bzw. die Veränderung der Spitze durch Aufnahme von Verunreinigungen wurde auch durch Veränderungen in den Regelparametern sichtbar. Ein Anstieg der Modulationsamplitude für die mechanische Schwingung des Cantilevers, bzw. die Verschiebung der Resonanzfrequenz des Cantilevers deuteten in den meisten Fällen auf eine Verunreinigung bzw. Beschädigung hin. Auffällige Spitzen wurden für folgende Versuche nicht weiter verwendet.

Zusammenfassung:

Die Voruntersuchungen an organischen Solarzellen aus P3HT und PCBM zeigten, dass das ausgewählte Messprinzip grundsätzlich bei organischen Proben einsetzbar ist und, unter Berücksichtigung der oben genannten Faktoren, zu repräsentativen Ergebnissen führt. Die örtliche Auflösung der Kontaktpotentialdifferenz erreicht, bei einem Rauschniveau von ± 25 mV, etwa 20 nm. Eine direkte Zuordnung der Materialien kann jedoch nur bei Kenntnis der Austrittsarbeiten der einzelnen Komponenten erfolgen (siehe Kapitel 4).

4. Ergebnisse und Diskussion

Der experimentelle Teil dieser Arbeit befasst sich zum einen mit der Charakterisierung der hergestellten organischen Solarzellen mit den gängigen Methoden, wie beispielsweise der Aufnahme von IU-Kennlinien unter Beleuchtung und der Messung der Quantenausbeute, zum anderen mit der morphologischen Untersuchung der Oberfläche mittels der RKM- und KPFM-Technik. Die einzelnen Teilversuche bestehen jeweils aus der Aufnahme der elektrischen Kenngrößen und den RKM- und KPFM-Messungen. Letztere erfolgten teilweise nach einer mechanischen Bearbeitung der Solarzellen und somit im Anschluss an die elektrische Charakterisierung.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der durchgeführten Messungen aufgeführt. Sie umfassen die Untersuchungen an unterschiedlichen Polymeren und einem Fulleren hinsichtlich des Einflusses des Lösungsmittels, der Nachbehandlung der Solarzellen durch Ausheizschritte und des Mischungsverhältnisses. Basierend auf diesen Ergebnissen konnten neue Erkenntnisse über die vertikale Struktur der aktiven Schicht bei der Betrachtung deren Vorder- und Rückseite gewonnen werden. Anschließend an die Analyse des direkten Einflusses auf die aktive Schicht der Solarzelle folgte eine Untersuchung des Rückkontaktes.

4.1 Charakterisierung unterschiedlicher P3HT-Polymere

Im Rahmen einer Studie zur Bewertung von Materialeigenschaften konjugierter Polymere zur Herstellung organischer Solarzellen, erfolgte eine genauere Untersuchung des Einflusses verschiedener P3HT-Polymere mit leicht unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften auf die Eigenschaften der organischen Solarzellen. Bei den untersuchten Polymeren handelt es sich um Proben unterschiedlicher Entwicklungsstufen, die im Laufe der Materialoptimierung des Polymers entnommen wurden. Es standen sieben unterschiedliche Polymere (siehe Tabelle 2) der Firma Honeywell aus Seelze zur

Verfügung, deren genaue Eigenschaften in Anhang C aufgelistet sind. Die Polymere unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Dotierung mit Metallpartikeln, ihres Molekulargewichtes und ihrer Regioregularität. Anhand der mit diesen Polymeren prozessierten Solarzellen sollte ein möglicher Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der KPFM-Messungen an den reinen Polymeren und den Kenndaten der Solarzellen untersucht werden. Das standardmäßig verwendete Polymer (Rieke Metals Inc.) wurde zum Vergleich mit einbezogen. Da es sich bei dem Rieke-Polymer um ein für organische Solarzellen optimiertes Material handelt, erfolgten alle Vergleiche auf Basis der Polymerunterschiede und nicht im Hinblick auf die Qualität der hergestellten Solarzellen.

Tabelle 2: Übersicht der untersuchten P3HT-Polymere (detaillierte Informationen siehe Anhang C)

Polymer	Hersteller
72690	Honeywell
73160	Honeywell
63470	Honeywell
72600	Honeywell
73250	Honeywell
7054P	Honeywell
73230	Honeywell
4002-E	Rieke Metals

Die Herstellung der Solarzellen erfolgte nach dem im Kapitel 3.1 beschriebenen Verfahren. KPFM-Messungen wurden an circa 60 nm dicken Polymerfilmen auf gereinigtem und mit PEDOT:PSS beschichteten ITO-Substraten durchgeführt. Durch den abschließenden Ausheizschritt bei 140°C unter Stickstoffatmosphäre konnten Lösungsmittelreste verflüchtigt und die Bildung kristalliner Bereich in den Polymeren gefördert werden.

Elektrische und optische Parameter der Solarzellen:

Zur Charakterisierung der aus den jeweiligen Polymer-Fulleren-Lösungen hergestellten Solarzellen wurden die IU-Kennlinien aufgenommen und die externe Quantenausbeute sowie die Mobilität der Ladungsträger in den vollständig prozessierten Solarzellen vermessen. Mobilitätsmessungen erfolgten an denselben Solarzellen, die auch zur Bestimmung der EQE- und der IU-Kennlinien verwendet wurden. Die mit der CELIV-Methode in Abhängigkeit vom verwendeten Polymer ermittelte Mobilität kann, da die Solarzellen inklusive der PEDOT:PSS- und ITO-Schicht vermessen wurden, nur Aussagen über Änderungen der Mobilität liefern. Damit lassen sich die Solarzellen zwar untereinander vergleichen; eine quantitative Aussage kann auf diese Weise jedoch nicht erfolgen. Die Aufnahme der Absorptionskoeffizienten erfolgte sowohl für die reinen Polymerfilme, als auch für die Polymer-Fulleren-Schichten. Für die Herstellung der Polymer-Fulleren-Schichten wurden dieselben Lösungen wie bei der Herstellung der Solarzellen eingesetzt. Abbildung 22 zeigt exemplarisch den Verlauf der IU-Kennlinien für Solarzellen auf Basis der jeweiligen konjugierten Polymere.

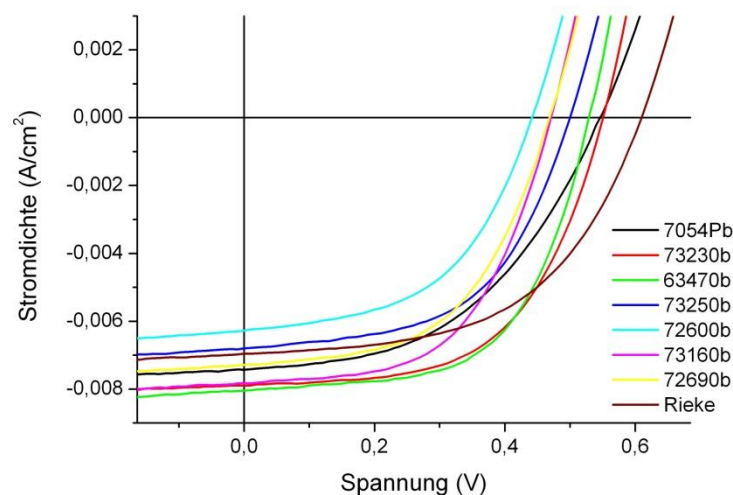


Abbildung 22: IU-Kennlinien der aus den unterschiedlichen Polymeren hergestellten Solarzellen unter Beleuchtung (AM1,5G, 100 mW/cm²).

Die Herstellung der untersuchten Solarzellen erfolgte jeweils aus einer P3HT:PCBM-Lösung. Drei Probenserien mit jeweils 4 Solarzellen, die im Abstand von 7 Tagen hergestellt und vermessen wurden, gehen in die Auswertung mit ein.

Die IU-Kennlinien weisen deutliche, nicht auf eine Variation in der Herstellung zurückzuführende Unterschiede auf. Zum Vergleich sind in Abbildung 23 die Solarzellen-Kenndaten für die Leerlaufspannung, die Kurzschlussstromdichte, den Füllfaktor sowie für den Wirkungsgrad dem verwendeten Polymer gegenübergestellt. Die dargestellten Fehlerbalken geben die Standardabweichung der gemessenen Parameter unter Berücksichtigung des Fehlers bei der Bestimmung der aktiven Fläche der Solarzelle wieder.

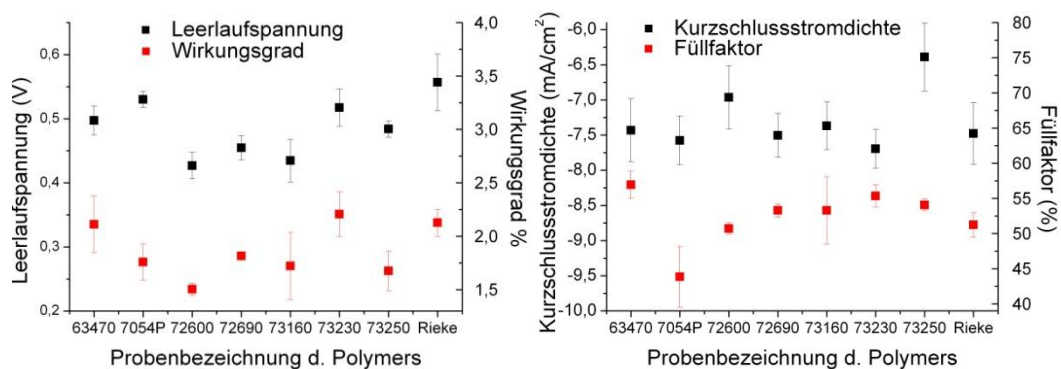


Abbildung 23: links: Leerlaufspannung und Wirkungsgrad, rechts: Kurzschlussstromdichte und Füllfaktor der aus den unterschiedlichen Polymeren hergestellten Solarzellen.

Bei einer Beleuchtung mit 100 mW/cm^2 liefern die Solarzellen eine Kurzschlussstromdichte von $6,6 \text{ mA/cm}^2$ (73250) bis $7,7 \text{ mA/cm}^2$ (73230). Die Leerlaufspannung liegt zwischen $0,43 \text{ V}$ (72600) und $0,56 \text{ V}$ (Rieke). Den maximalen Wirkungsgrad erreicht mit $2,2\%$ das Polymer (72230), den niedrigsten das Polymer (72600) mit $1,5\%$.

Hinsichtlich der externen Quantenausbeute, siehe Abbildung 24, zeigt sich für alle Polymere ein ähnlicher Verlauf. Das Polymer (7054P) verfügt im Bereich von 450 nm bis zur Oberkante der Absorption die höchste Quanteneffizienz.

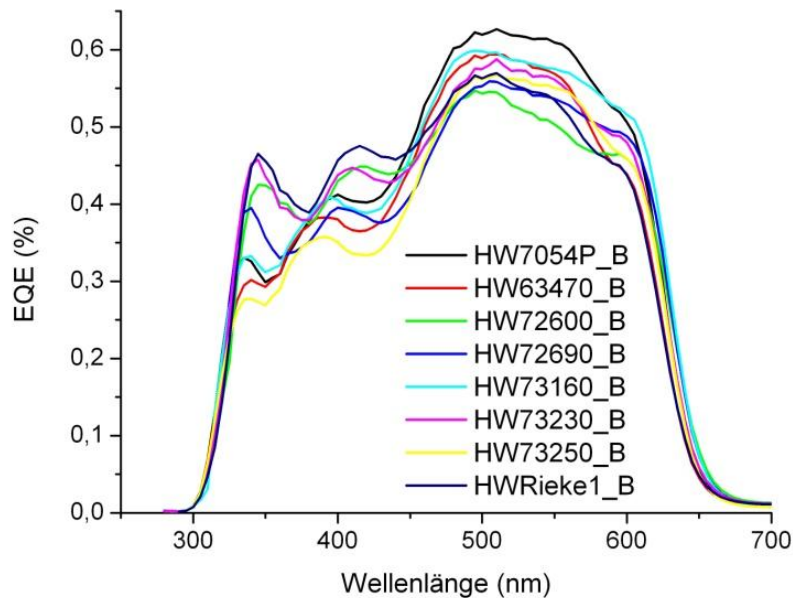


Abbildung 24: Externe Quantenausbeute in Abhängigkeit von dem verwendeten Polymer.

Im Bereich unterhalb des Absorptionsbandes bis 450 nm weist die Solarzellen mit dem Referenz-Polymer (Rieke), dessen Quanteneffizienz über den gesamten Absorptionsbereich relativ ausgeglichen verläuft, die höchste Quanteneffizienz auf. Für die Solarzellen mit den Polymeren (73160), (72690), (63470), (73250) und (7054P) verschiebt sich das zweite lokale Maximum der Quanteneffizienz zu niedrigeren Wellenlängen. Die Ausprägung der Schulter um 620 nm fällt für die verwendeten Polymere (72600), (72690) und (73160) im Vergleich zu den übrigen Proben relativ gering aus.

In den Absorptionskurven der reinen Polymerschichten und der Polymer-Fulleren-Schichten in Abbildung 25 zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den Honeywell-Polymeren und dem Rieke-Polymer.

Für die Honeywell-Polymere liegt das Maximum des Absorptionskoeffizienten bei einer Wellenlänge von 554 nm, das des Rieke-Polymers um etwa 38 nm zu kleineren Wellenlängen hin verschoben bei 516 nm. Die Verschiebung findet sich

auch im Verlauf des Absorptionskoeffizienten der Polymer-Fulleren-Schichten wieder. Jedoch ist hier nur eine geringe Verschiebung um wenige Nanometer zu beobachten.

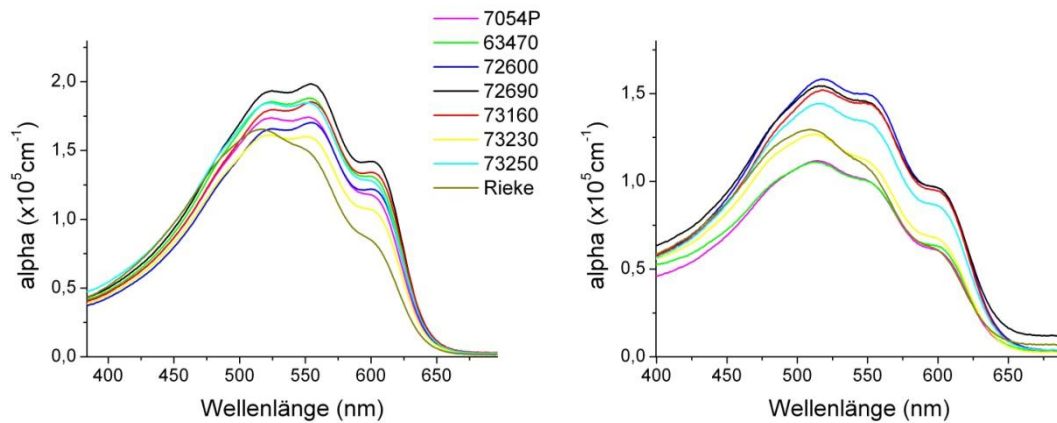


Abbildung 25: Absorptionskoeffizienten für die reinen Polymer- (links) und die Polymer-Fulleren-Schichten (rechts).

Den höchsten Absorptionskoeffizienten besitzt das Polymer (72690) bei 555 nm, für die Polymer-Fulleren-Schichten liegt das Maximum bei 518 nm beim verwendeten Polymer (72600).

Tabelle 3 enthält neben den oben beschriebenen Daten zusätzlich die in den Solarzellen gemessenen Mobilitäten der Ladungsträger. Die Messung erfolgte nach der CELIV-Methode [58]. Darüber hinaus sind die HOMO- und LUMO-Energien, bestimmt mittels Zyklovoltammetrie, aufgeführt (Daten entnommen aus [59]). Die Bestimmung der Ladungsträgerdichte erfolgte aus Impedanzmessungen an den Polymerschichten (Daten entnommen aus [60]). Eine ausführliche Zusammenstellung der Polymer-Daten ist im Anhang C zu finden.

Tabelle 3: Übersicht über die Kenngrößen der Solarzellen und einige ausgewählte Parameter der verwendeten Polymere: M: Molekulargewicht (n: auf Anzahl der Moleküle gewichtet, w: auf Gewicht der Moleküle gewichtet), RR: Regioregularität, weitere Abkürzungen siehe Text.

Probe	63470	7054P	72600	72690	73160	73230	73250	Rieke
Mn (g/mol)	10513	15066	12139	13330	14005	14300	13677	10513
Mw (g/mol)	21367	30094	24898	21936	24907	29057	27566	21367
RR (%)	95,4	94,7	94,6	94,8	94,5	95,0	94,6	> 98,5
Jsc (mA/cm²)	7,43	7,58	6,96	7,50	7,37	7,69	6,39	7,48
Uoc (V)	0,497	0,530	0,427	0,455	0,435	0,517	0,484	0,557
FF (%)	56,9	43,9	50,7	53,3	53,3	55,3	54,1	51,2
Eta (%)	2,11	1,76	1,50	1,81	1,72	2,21	1,68	2,13
Rs (Ω)	4,4	6,0	7,6	6,0	6,1	4,6	5,6	6,5
Rp (Ω)	1049,5	1685,9	1763,0	2011,2	1409,6	1306,6	2944,8	1705,2
HOMO (eV)	5,47	5,36	5,50	5,36	5,42	5,57	5,44	5,32
LUMO (eV)	2,40	2,46	2,44	2,47	2,44	2,44	2,46	2,46
n (·10¹⁵/cm³)	4,47	5,75	4,24	5,20	4,52	5,67	10,99	

RKM- und KPFM-Messungen:

Die kraftmikroskopischen Aufnahmen wurden an 1 µm x 1 µm großen Bereichen der Proben durchgeführt und an unterschiedlichen Orten der Probe stichprobenweise wiederholt. Jede Messung erfolgte mit einem neuen, an gereinigtem Gold kalibrierten, Cantilever (PPP-NCSTPt, Nanosensors). Um die Photogeneration von Ladungsträgern und damit möglicherweise einer Photospannung an der Oberfläche der Probe zu verhindern, wurde bei abgedunkelter Vakuumkammer gemessen. Eine Beeinflussung durch die Vakuum-Druckmesszelle (Glühemission) konnte nicht festgestellt werden.

In Tabelle 4 sind die Austrittsarbeiten der einzelnen Polymere sowie die mittlere Rauigkeit der Oberfläche aufgeführt. Die Abbildungen der Topographie- und der KPFM-Messung sind im Anhang B aufgeführt.

Tabelle 4: Übersicht über die Austrittsarbeiten (Φ) und die Oberflächenrauigkeit ΔZ der untersuchten Polymere.

RKM-Spitze	Probe Polymer	CPD (mV)	Δ CPD (mV)	Φ Spitze (eV)	Φ Probe (eV)	ΔZ RMS (nm)
34	#7054P	-724	40	5,59	4,87	2,7
29	#73230	-834	30	5,75	4,91	4,7
30	#63470	-890	20	5,78	4,89	3,2
32	#73250	-874	30	5,80	4,92	2,7
35	#72600	-846	70	5,78	4,94	7,1
36	#73160	-384	40	5,19	4,80	4,9
38	#72690	-918	60	5,86	4,94	3,5
39	Rieke	-909	60	5,87	4,96	3,6

Die Austrittsarbeiten der einzelnen Polymere liegen relativ nah beieinander. Die Werte bewegen sich in einem Bereich von 4,80 eV bis 4,96 eV, wobei für alle Werte eine Messungenauigkeit von etwa 70 meV angenommen werden muss. Alle Polymerlösungen bilden ebene geschlossene Filme, deren Rauigkeiten unter 7,1 nm liegen. Lediglich Probe #73250 zeigte makroskopisch eine inhomogene Filmbildung bei der Präparation, die die RKM-Messungen jedoch nicht beeinflussten.

Betrachtet man beispielhaft das in Abbildung 26 dargestellte Energiediagramm für das Polymer #73250, so zeigt sich, dass die Austrittsarbeit, und damit formell das Fermi-niveau dicht am HOMO des Polymers liegt. Da es sich bei P3HT um einen organischen p-Halbleiter handelt, entspricht diese Beobachtung der Erwartung. Eine Beeinflussung der genauen Lage der Austrittsarbeit durch mögliche Adsorbate, wie z.B. Feuchtigkeit, kann, wegen des Kontaktes der Probe mit der Umgebungsluft beim Einschleusen, nicht ausgeschlossen werden.

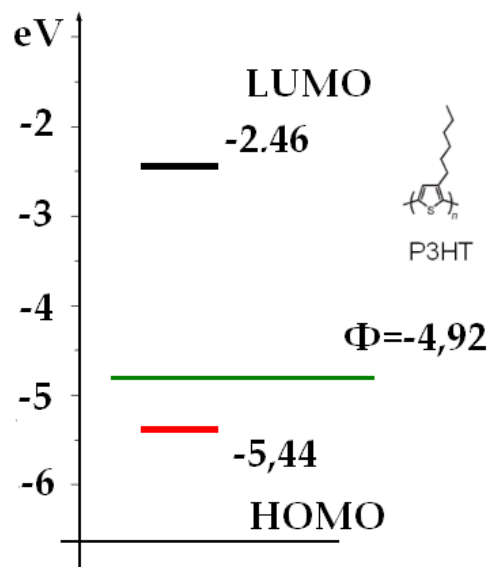


Abbildung 26: Energiediagramm des P3HT-Polymers #73250 mit gemessenen HOMO-, LUMO-Energien und der Austrittsarbeit; P3HT ist ein p-Halbleiter.

Diskussion und Zusammenfassung:

Aus den Polymeren lassen sich nach dem oben beschriebenen Verfahren mit einem Donator-Akzeptor-Gemisch von 2:1 Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von maximal 2,2% herstellen. Der Wirkungsgrad der unterschiedlichen Solarzellen wird dabei hauptsächlich von der Leerlaufspannung beeinflusst.

Aus den Absorptionsspektren und den IU-Kennlinien ergibt sich, dass Solarzellen mit höheren Absorptionskoeffizienten vorwiegend eine geringere Leerlaufspannung aufweisen. Ein eindeutiger Zusammenhang zum Wirkungsgrad besteht jedoch nicht.

Alle Honeywell-Polymere weisen einen ähnlichen Verlauf der Absorptionsspektren auf. Die hierzu beobachtete Abweichung des Spektrums des Rieke-Polymers lässt sich auf Unterschiede in der Regioregularität zurückführen. Für die Honeywell-Polymere liegt der Wert der Regioregularität zwischen 94,5% und 95,4%, der des Rieke-Polymers über 98,5%. Der hier ermittelte Zusammenhang zwischen Regioregularität und Absorptionsspektrum wird auch in der Literatur beschrieben [61].

Weiterhin zeigt sich, dass die Zugabe von PCBM die Absorption der einzelnen Polymere in den Gemischen unterschiedlich stark beeinflusst. Für alle Polymere sind eine Absenkung des Absorptionskoeffizienten und eine Verschiebung der Absorption hin zu kleineren Wellenlängen zu beobachten. Die Absenkung ist jedoch stark vom verwendeten Polymer abhängig, während die Verschiebung systematisch auftritt.

Zwischen den einzelnen Kenngrößen der Solarzellen und den physikalischen Eigenschaften der Polymere besteht keine signifikante Korrelation. Auch zwischen der Kurzschlussstromdichte und der Mobilität ist, ebenso wie zwischen der Leerlaufspannung und der HOMO-Energie, kein Zusammenhang erkennbar. Der Abstand zwischen dem HOMO des Polymers und dem LUMO des Fulleren wird allgemein als maximal mögliche Leerlaufspannung angenommen, die durch verschiedene Faktoren herabgesetzt wird. Ein Zusammenhang zwischen der Leerlaufspannung und dem LUMO des Fulleren konnte bereits nachgewiesen werden [62]. Ein niedrigeres LUMO-Niveau führt zu einer geringeren Leerlaufspannung. Da die Unterschiede in den gemessenen HOMO-Energien des Polymers nur geringfügig variieren, ist eine deutliche Variation der Leerlaufspannung nicht zu erwarten. Weiterhin variieren mit der HOMO-Energie auch physikalische Größen, wie die Verunreinigung durch Metallpartikel, so dass der Zusammenhang zwischen der Lage des HOMO-Niveaus und der Leerlaufspannung von weiteren Einflussfaktoren überdeckt werden könnte.

Ein Zusammenhang zwischen Kurzschlussstromdichte und Ladungsträgermobilität in der Solarzelle kann auf Grund der unterschiedlichen Prozessen zu Grunde liegenden Mechanismen nicht beobachtet werden. Für die Kurzschlussstromdichte sind (1) die Trennung der Coulomb-gebundenen Elektron-Loch-Paare, (2) die räumliche Separation und (3) der Transport der getrennten Ladungen (Polaronen) zu den jeweiligen Elektroden die fundamentalen Mechanismen. Die Ladungsträgermobilität

dagegen beruht auf der Effizienz des Transportmechanismus über lokalisierte Zustände des organischen Halbleiters und der Anbindung der Metallkontakte an die Zustände des Halbleiters. Die Effizienz dieser Prozesse wird somit von unterschiedlichen Randbedingungen und insbesondere von der Phasenseparation der BHJ beeinflusst.

Darüber hinaus ergeben sich auch keine eindeutigen Zusammenhänge zwischen den physikalischen, den gemessenen elektrischen und den gemessenen optischen Parametern (siehe Anhang D).

Die mit der KPFM-Methode bestimmten Austrittsarbeiten weisen geringe Unterschiede auf. Die Vermutung, dass die Metallpartikel (siehe Anhang C) als Dotierung einen Einfluss auf die Lage der Austrittsarbeit haben, konnte nicht bestätigt werden. Ein Zusammenhang zwischen den einzelnen Metallen bzw. der Gesamtheit aller Metallpartikel und den Austrittsarbeiten ist in den Messergebnissen nicht zu erkennen. Es zeigt sich ebenfalls kein Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht und der Austrittsarbeit, der jedoch im Hinblick auf eine Beeinflussung der Kristallisation des P3HTs durch das Molekulargewicht denkbar gewesen wäre.

Die Lage der bestimmten Austrittsarbeiten relativ zu den HOMO- und LUMO-Energien bestätigt, dass es sich bei dem Polymer P3HT um einen p-Halbleiter handelt.

Die Ergebnisse der elektrischen und optischen Untersuchungen sowie der KPFM-Messungen zeigen zwar deutliche Unterschiede in den Eigenschaften der Polymere, bzw. der aus ihnen hergestellten Solarzellen, jedoch ergeben sich keine eindeutigen Korrelationen zwischen der bestimmten Austrittsarbeit und den einzelnen physikalischen Parametern, wie Molekulargewicht, Regioregularität, Metallpartikelkonzentration. Auch zwischen den Austrittsarbeiten der Polymere und deren elektrischen und optischen Eigenschaften können keine signifikanten

Zusammenhänge ermittelt werden. Die Ladungsträgerdichten haben keinen Einfluss auf die gemessenen Austrittsarbeiten.

4.2 Charakterisierung des PCBM-Fullerens

Die Untersuchungen der einzelnen Polymere in Kapitel 4.1 haben gezeigt, wie aufwendig die Messung der Austrittsarbeiten reiner Materialien mittels der KPFM-Methode ist. Grundsätzlich wäre auch eine weniger aufwendige Messung mit einer makroskopischen Kelvinsonde möglich gewesen. Für die eindeutige Unterscheidung zweier Materialien in einem Polymer-Fulleren-Gemisch, wie es bei den organischen Solarzellen vorliegt, ist es jedoch notwendig, die hochauflösende Rasterkraftmikroskopie einzusetzen. Um die Ergebnisse der Vermessung der reinen Materialien denen des Gemisches zuordnen zu können, wurden daher sowohl für die reinen als auch für die Materialgemische die gleiche Messmethode verwendet.

RKM- und KPFM-Messung:

Zur Untersuchung des PCBM-Fullerens wurde eine circa 80 nm dicke Schicht einer 1,2 gew.-% PCBM-Lösung (Solenne, in Chlorbenzol) prozessiert auf gereinigtem mit PEDOT:PSS beschichtetem ITO untersucht. Abbildung 27 zeigt die Topographie sowie die Kontaktpotentialdifferenz.

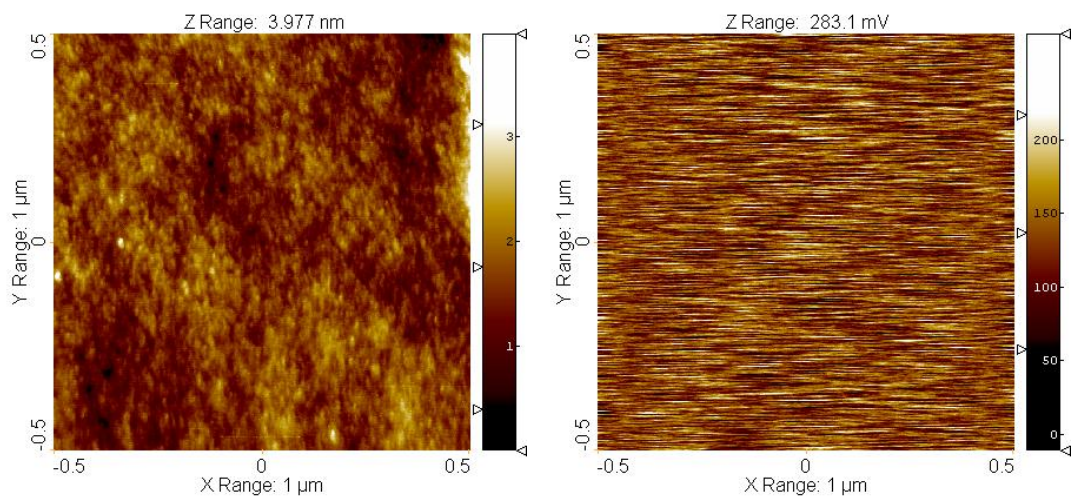


Abbildung 27: Ergebnisse der Topographie- und Kontaktpotentialdifferenz-Messung einer 80 nm dicken PCBM-Schicht.

Die Messung wurde für eine weitere, auf gleiche Weise prozessierte Probe wiederholt. Über die an Gold kalibrierte Spitze erhält man eine Austrittsarbeit für PCBM von:

$$\Phi_{PCBM} = (5,71 \pm 0,07) \text{ eV}.$$

Betrachtet man die ermittelte Austrittsarbeit im Vergleich zu den in [63] für dieses PCBM angegebenen Werten für HOMO und LUMO (Abbildung 28),

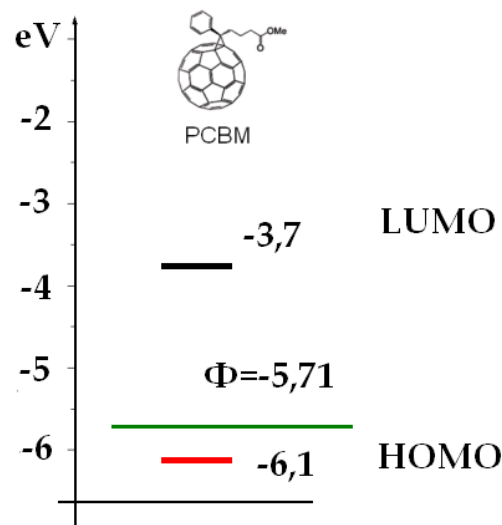


Abbildung 28: Energiediagramm des PCBM-Fullerens mit HOMO-, LUMO-Energien aus [63] und der gemessenen Austrittsarbeit; PCBM ist ein n-Halbleiter.

so zeigt sich, dass das Fermi-niveau für einen n-Halbleiter zu nah am HOMO des Fullerenes liegt.

Diskussion und Zusammenfassung:

Die Bestimmung der Austrittsarbeit des PCBM konnte reproduzierbar durchgeführt werden. Für einen n-Halbleiter befindet sich die entsprechende Lage des Fermi-niveaus jedoch zu nah am HOMO-Niveau. Prinzipiell hätte man für einen n-Halbleiter erwartet, dass es näher am LUMO des Fullerenes liegt.

Die in [51] angegebene Austrittsarbeit für PCBM beträgt 4,4 eV und weicht damit deutlich von dem hier ermittelten Wert ab. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass

die dort durchgeführten Messungen an Proben erfolgten, die beim Einschleusen in die Vakuumkammer nicht mit der Umgebungsluft in Kontakt kamen. Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass der Kontakt der Proben mit der Umgebungsluft zu einer Veränderung der Austrittsarbeit führt. Da alle in dieser Arbeit vermessenen Proben der Umgebungsluft ausgesetzt waren, können die an reinen PCBM-Schichten ermittelten Austrittsarbeiten zur Charakterisierung der Polymer-Fulleren-Gemische herangezogen werden. Es ist davon auszugehen, dass auch in den Solarzellen eine Absenkung der Austrittsarbeit des PCBM durch den Kontakt mit der Umgebungsluft erfolgt.

Die Austrittsarbeitendifferenz zwischen dem PCBM und den in Kapitel 4.1 untersuchten Polymeren liegt im Bereich von etwa 800 meV.

4.3 Einfluss von Lösungsmittelmischungen auf die Eigenschaften von organischen Solarzellen

Nachdem die Bestimmung der Austrittsarbeiten der reinen Materialien mittels der KPFM-Messung zu reproduzierbaren Ergebnissen geführt hat, erfolgte im nächsten Schritt die Erfassung des Lösungsmiteleinflusses auf die Solarzeleigenschaften. Da sich die Polymere und Fullerene in den jeweiligen Lösungsmitteln unterschiedlich gut lösen lassen, geht man von einem Einfluss des verwendeten Lösungsmittels auf die Schichtbildung und damit die Verteilung der P3HT- und PCBM-Bereiche sowie deren Tendenz zur Kristallisation aus.

Verdampft das für P3HT besser geeignete Lösungsmittel schneller als das, in dem sich das PCBM besser lösen lässt, erstarrt die P3HT-Phase schneller als die PCBM-Phase. Der Siedepunkt des Lösungsmittels spielt daher eine große Rolle. Zusätzlich stört das PCBM die Ausbildung von kristalliner P3HT-Domänen über größere Raumbereiche [64], [65]. Über die Wahl der Lösungsmittel und deren Mischungsverhältnis lässt sich auf diese Weise eine vertikale Strukturierung der

organischen Halbleiterschicht erreichen. Zum einen zeigt sich der Einfluss der vertikalen Variation in den elektrischen und optischen Eigenschaften der Solarzellen, zum anderen ist von einer Strukturänderung an der Oberfläche auszugehen. Um diese Annahmen zu überprüfen, wurden Solarzellen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und Lösungsmittelmischungen hergestellt und anschließend elektrisch und optisch sowie mittels KPFM-Messungen charakterisiert.

Elektrische und optische Parameter der Solarzellen:

Die in diesem Kapitel untersuchten Proben wurden von Antonietta De Sio hergestellt [66] und weichen daher von dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Herstellungsverfahren ab. Die Herstellung der Solarzellen erfolgte aus einer 1,5 gew.-% P3HT:PCBM-Lösung im Verhältnis 1:1. Das Polymer P3HT (Merck KGaA) hat ein Molekulargewicht (M_n) von 23600 g/mol und eine Regioregularität von 94,2%, als Fulleren wurde das in Kapitel 4.2 beschriebene PCBM (Solenne) eingesetzt. O-Dichlorbenzol (oDCB, Sigma Aldrich, 99%, wasserfrei) diente als Hauptlösungsmittel, als Zusätze wurden Chlorbenzol (CB, Sigma Aldrich, 99,8%, wasserfrei) und Tetrahydronaphthalin (Tetralin) (THN, Sigma Aldrich, 99%, wasserfrei) verwendet. Die Prozessierung der Solarzellen erfolgte nach der in Kapitel 3.1 beschriebenen Reihenfolge. Die aktive Fläche lag zwischen 0,10 und 0,15 cm² und als Kathodenmaterial wurden 20 nm Calcium und 130 nm Aluminium aufgedampft. Die Aufnahme der IU-Kennlinien unter AM1,5G-Beleuchtung (K.H. Steuernagel) erfolgte mit einer SMU (Advantest TR 6143), die der Quanteneffizienz wie in Kapitel 4.1 beschrieben.

Tabelle 5 gibt einen Überblick über die verwendeten Lösungsmittel und die ermittelten elektrischen Kenngrößen der Solarzellen (Herstellung der Proben und elektrische/optische Messungen durchgeführt von Antonietta De Sio).

Die Messungen zeigen eine deutlich höhere Kurzschlussstromdichte bei den mit einem Lösungsmittelgemisch hergestellten Solarzellen. Ebenfalls ist eine leichte Zunahme der Leerlaufspannung zu beobachten.

Tabelle 5: Übersicht über die verwendeten Lösungsmittelgemische und deren Eigenschaften sowie ausgewählte elektrische Kenngrößen der Solarzellen.

Lösungs- mittel	Siedepunkt (°C)	Leerlauf- spannung (V)	Kurzschlussstrom-dichte (mA/cm ²)
oDCB	180	0,587 +/-0,031	4,06 +/-0,91
oDCB:CB	130	0,599 +/-0,021	6,9 +/-0,91
oDCB:THN	207	0,590 +/-0,013	7,31 +/-1,0

Neben den IU-Kennlinien liefern die in Abbildung 29 dargestellten Ergebnisse der EQE-Messungen weitere Informationen über die Auswirkungen der Lösungsmittelmischungen.

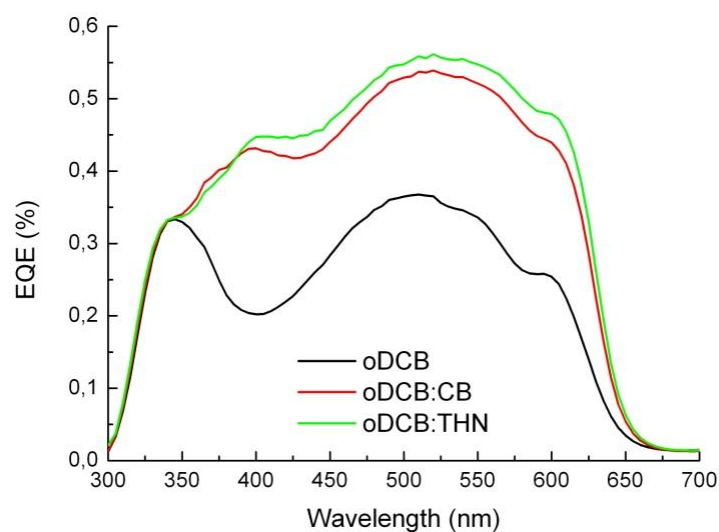


Abbildung 29: Externe Quantenausbeute in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittelzusatz.

Solarzellen mit dem Lösungsmittelzusatz Tetralin erreichen die höchste Quanteneffizienz, gefolgt von Solarzellen, die mit Chlorbenzol hergestellt wurden. Der Verlauf der Quantenausbeute weist für die reine o-Dichlorbenzol-Zelle eine deutliche Abnahme im Bereich von 350 nm bis 400 nm auf.

Während die externe Quantenausbeute für die Solarzelle mit Lösungsmittelzusatz Tetralin den höchsten Wert annimmt, zeigt das Spektrum in Abbildung 30, dass die Absorption für reine oDCB-Lösungen am höchsten ist. Dieses spricht zwar für eine höhere Ladungsträgergeneration in den aus reinen oDCB-Lösungen hergestellten Solarzellen, führt jedoch, in Verbindung mit einer erhöhten Rekombination durch eine stärkere Durchmischung der Materialien und eine weniger stark ausgeprägten Kristallinität, zu einer geringeren EQE.

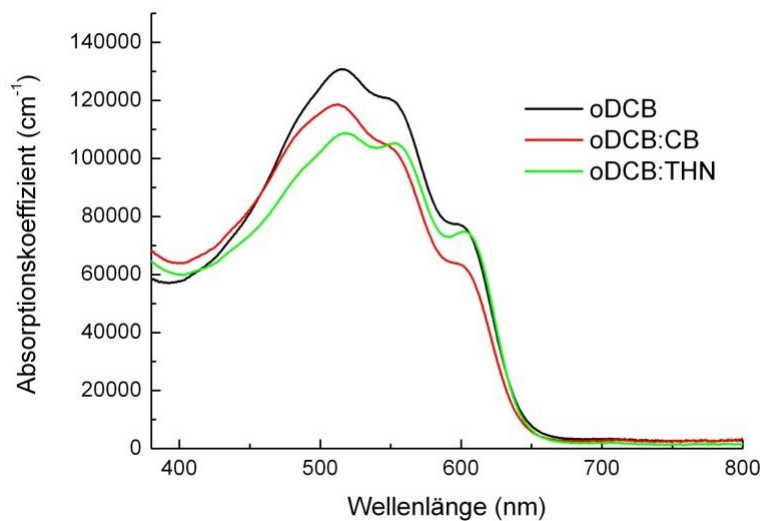


Abbildung 30: Absorptionskoeffizient der P3HT:PCBM-Schichten in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittelzusatz.

Die Schulter im Bereich von 620 nm ist für die Tetralin-Zelle deutlicher ausgeprägt als bei den beiden anderen Lösungsmitteln. Zusätzlich verschiebt sich das Maximum der Absorption für die Tetralin-Zelle leicht zu größeren Wellenlängen.

RKM- und KPFM-Messungen:

Die Aufnahme der in Abbildung 31 dargestellten RKM- und KPFM-Bilder erfolgte an den auch zur Aufnahme der Absorptionskennlinien eingesetzten Proben. Die Proben waren daher bereits längere Zeit an der Umgebungsluft, bevor sie in die Vakuumkammer eingeschleust wurden.

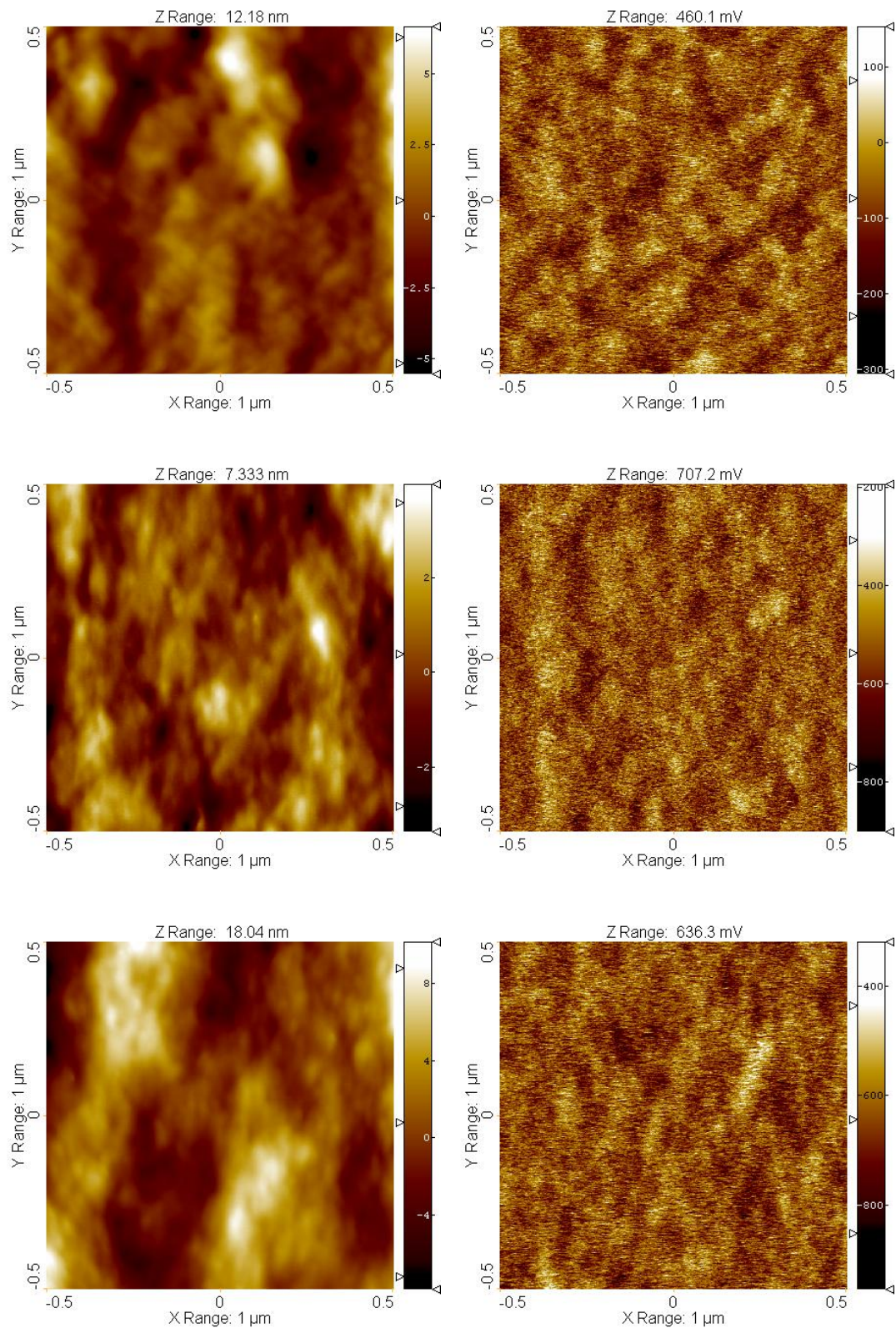


Abbildung 31: Topographie (links) und Kontaktpotentialdifferenz (rechts) der mit den Lösungsmitteln oDCB (oben), oDCB:CB (Mitte) und oDCB:THN (unten) hergestellten Solarzellen.

Die Topographie der Solarzelle mit Tetralin als Zusatz zeigt eine höhere Oberflächenrauigkeit von etwa 4,6 nm, während die Zellen mit reinem o-Dichlorbenzol (1,1 nm) und einem Zusatz aus Chlorbenzol (0,9 nm) sich kaum unterscheiden.

In den KPFM-Aufnahmen sind die Kontaktpotentialdifferenzen angegeben. Unterschiede in den Austrittsarbeiten der jeweiligen Proben sind deutlich zu erkennen, können in den Histogrammen wegen des hohen Rauschniveaus jedoch nicht getrennt werden. Für den Lösungsmittelzusatz Tetralin ist in Abbildung 32 (links) das Histogramm der Kontaktpotentialdifferenz beispielhaft dargestellt.

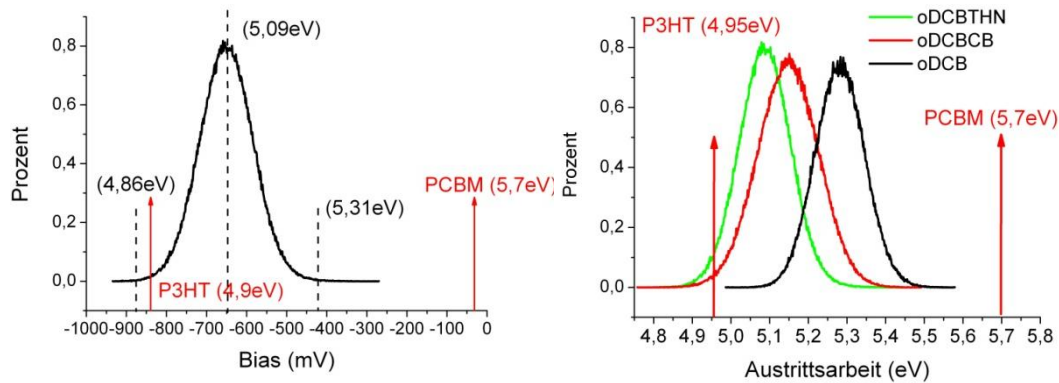


Abbildung 32: Histogramm der Kontaktpotentialdifferenzmessung, links: unkalibriert am Beispiel des Lösungsmittelzusatzes Tetralin, rechts: kalibriert für alle drei Lösungsmittelmischungen.

In der gleichen Abbildung sind die gegen Gold kalibrierten Austrittsarbeiten und die Positionen der reinen Materialien P3HT und PCBM aufgeführt. Der Verlauf des Histogramms weist keine Asymmetrie auf, die auf eine Mischung der beiden Komponenten hinweisen würde. In Abbildung 32 (rechts) ist lediglich eine Verschiebung der mittleren Austrittsarbeit um etwa 200 mV in Richtung des P3HTs für die mit zusätzlichem Lösungsmittel prozessierten Solarzellen zu erkennen. Die Lage der mittleren Austrittsarbeit lässt vermuten, dass sich keine PCBM-Kristalle an der Oberfläche befinden, die die Lage der mittleren Austrittsarbeit beeinflussen könnten. Ein Vergleich der drei Mischungsansätze zeigt eine ähnliche Verteilung und Größenordnung der Bereiche mit

vergleichbarer Austrittsarbeit. Eine systematische Veränderung im Zusammenhang mit der Wahl des Lösungsmittels ist nicht erkennbar. Inwieweit Inhomogenitäten in der vertikale Struktur vorliegen, ist mit der KPFM-Technik nicht erfassbar. Ein direkter Einfluss des Lösungsmittels auf die hier untersuchten Oberflächen konnte nicht festgestellt werden.

Diskussion und Zusammenfassung:

Der positive Einfluss von Lösungsmittelmischungen auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzellen konnte anhand der hier vorgestellten Ergebnisse gezeigt werden. Die geringere Quanteneffizienz der aus reinem o-Dichlorbenzol hergestellten Solarzelle im Bereich zwischen 350 nm und 400 nm ist auf eine schlechte Ordnung der Polymere bzw. auf eine fehlende Kristallbildung des PCBM zurückführen [67]. Die geringere Kurzschlussstromdichte spricht ebenfalls für diese Annahme. Die stärker ausgeprägte Schulter des Absorptionsspektrums der Tetralin-Solarzelle (620 nm) ist ein Indikator für die Kristallinität des P3HTs in der Schicht [68].

Die aus den IU-Kennlinien ermittelten Kurzschlussstromdichten liegen im Mittel etwa $0,3 \text{ mA/cm}^2$ unter den Werten, die sich aus der integralen Bestimmung der Kurzschlussstromdichte aus den EQE-Messungen ergeben. Da die EQE-Messungen ohne Licht-Bias aufgenommen wurden, erfolgt die Aufnahme der IU-Kennlinien unter einer höheren Lichtintensität. Die dadurch hervorgerufene höhere Ladungsträgerdichte führt zu einer Zunahme der Rekombination und damit zu einem leichten Rückgang der Kurzschlussstromdichte [69], [11].

Ein Zusammenhang zwischen den elektrischen Eigenschaften und einer Verteilung der beiden Materialien an der Oberfläche ergibt sich dagegen nicht, da sich die Proben in der Verteilung der Bereiche mit vergleichbarer Austrittsarbeit nicht unterscheiden. Auch die in der Quanteneffizienz sichtbare Zunahme der P3HT-Kristallinität zeigt keinen Einfluss auf die Verteilung der beiden Komponenten an der Oberfläche. Eine Abnahme der mittleren

Austrittsarbeit für die mit Tetralin hergestellte Solarzelle steht im Widerspruch zu den deutlichen Verbesserungen der weiteren Solarzelleneigenschaften. Es ist davon auszugehen, dass eine effiziente Solarzelle ein Konzentrationsgefälle des P3HT-Anteils vom Rückkontakt zum Frontkontakt aufweist [70]. Nur bei einer hinreichend ausgeprägten Anbindung der Kathode an den Akzeptor kann eine effiziente Ladungsträgerextraktion erfolgen. Die hier gemessene Austrittsarbeit deutet jedoch auf eine hohe Konzentration des P3HT an der Oberfläche hin. In Kapitel 4.8 wird dieses Ergebnis erneut aufgegriffen und weiterverfolgt.

4.4 Einfluss des Ausheizens auf die Eigenschaften von organischen Solarzellen

Die Effizienz der aus dem Polymer-Fulleren-Gemisch P3HT:PCBM bestehenden Solarzellen wird durch kurzzeitiges Ausheizen im Anschluss an die Herstellung verbessert [71]. Durch das Ausheizen der Proben erhöht sich die Beweglichkeit der Moleküle, und es kommt zu einem Auskristallisieren der einzelnen Komponenten. Untersuchungen an nicht behandelten Proben deuten darauf hin, dass das PCBM eine Kristallisation des P3HT ohne diesen Ausheizschritt unterbindet. Röntgenbeugungsaufnahmen an P3HT:PCBM-Schichten und die Analyse der Schichten mit dem Transmissionselektronenmikroskop zeigen, dass das Ausheizen der Schichten die Kristallisation der P3HT-Moleküle begünstigt [72]. Auch Untersuchungen an unbehandelten und behandelten Proben mittels Raman-Spektroskopie bestätigen dieses [73].

Mit der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten KPFM-Analyse sollte in Abhängigkeit von der Ausheizdauer gezeigt werden, inwieweit die Kristallisation bis an die Oberfläche der Solarzelle reicht und sich die Verteilung von P3HT und PCBM verändert.

Die KPFM- sowie die elektrischen Messungen erfolgten, um präparationsbedingte Unterschiede in den Schichten auszuschließen, an einer Solarzelle. Ein spezieller Halter (Abbildung 33) ermöglichte die Handhabung der funktionstüchtigen Solarzelle (Herstellung in Kapitel 3.1 beschrieben) in der Vakuumkammer des RKM. Die jeweiligen Ausheizschritte fanden unter Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 120°C statt.

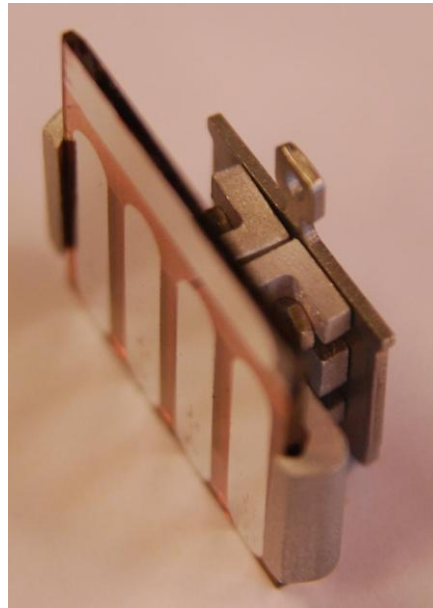


Abbildung 33: UHV-Probenhalter für funktionstüchtige Solarzellen, Proben können ohne Beschädigung und elektrisch leitend fixiert und eingeschleust werden.

Elektrische und optische Parameter der Solarzelle:

Die IU-Kennlinie der Solarzelle wurde vor und nach der KPFM-Messung aufgenommen. Ein Einfluss des in der Vakuumkammer herrschenden Drucks von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle war nicht festzustellen.

In Abbildung 34 ist der Verlauf der IU-Kennlinien in Abhängigkeit von der Ausheizdauer dargestellt.

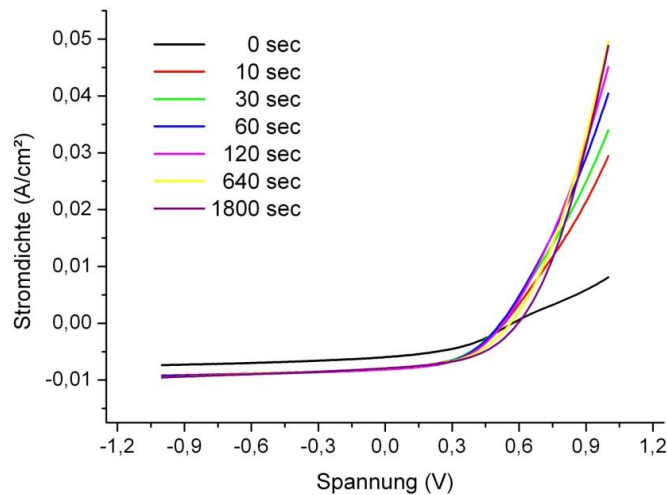


Abbildung 34: Verlauf der IU-Kennlinien einer Solarzelle in Abhängigkeit von unterschiedlichen Ausheizschritten (angegeben ist die kumulative Gesamtausheizdauer) unter Beleuchtung (AM1,5G).

Die IU-Kennlinien zeigen deutlich den Anstieg der Solarzelleneffizienz mit zunehmender Ausheizdauer. Die gemessenen weiteren Kenngrößen (Tabelle 6) zeigen hingegen zwei unterschiedliche Trends auf. Die Stromdichte steigt bis zu einer Ausheizdauer von 30 Sekunden um 36% auf 8,1 mA/cm² an, fällt im Weiteren jedoch wieder auf Werte unter 8 mA/cm² ab. Die Leerlaufspannung folgt einem entgegengesetzten Verlauf und sinkt um 50 mV in den ersten 60 Sekunden ab, um im weiteren Verlauf auf nahezu 0,6 V anzusteigen. Der Füllfaktor und der Serienwiderstand zeigen beide einen positiven Trend, während der Parallelwiderstand jedoch stetig abfällt. Über den gemessenen Zeitraum ergibt sich so eine Verbesserung der Effizienz um fast einen Prozentpunkt auf 2,3%.

Tabelle 6: Solarzellen-Kenngrößen in Abhängigkeit von der Ausheizdauer (kumulative Angaben).

Ausheizdauer (sec) @120°C	J _{sc} (mA/cm ²)	U _{oc} (mV)	FF (%)	eta (%)	R _s (Ω)	R _p (Ω)
0	5,97	568	41,1	1,39	41,5	1261,8
10	8,02	533	47,3	2,02	11,8	1550,7
30	8,14	516	47,5	1,99	10,6	1095,4
60	8,14	517	48,5	2,05	8,5	1488,0
120	8,14	529	48,9	2,11	7,1	799,4
640	7,95	560	48,5	2,16	5,8	565,7
1800	7,93	595	48,5	2,29	5,4	535,2

RKM- und KPFM-Messungen:

In Abbildung 35 sind die Topographie- und Kontaktpotentialbilder, die zwischen den einzelnen Aufheizrhythmen aufgenommen wurden, zu sehen.

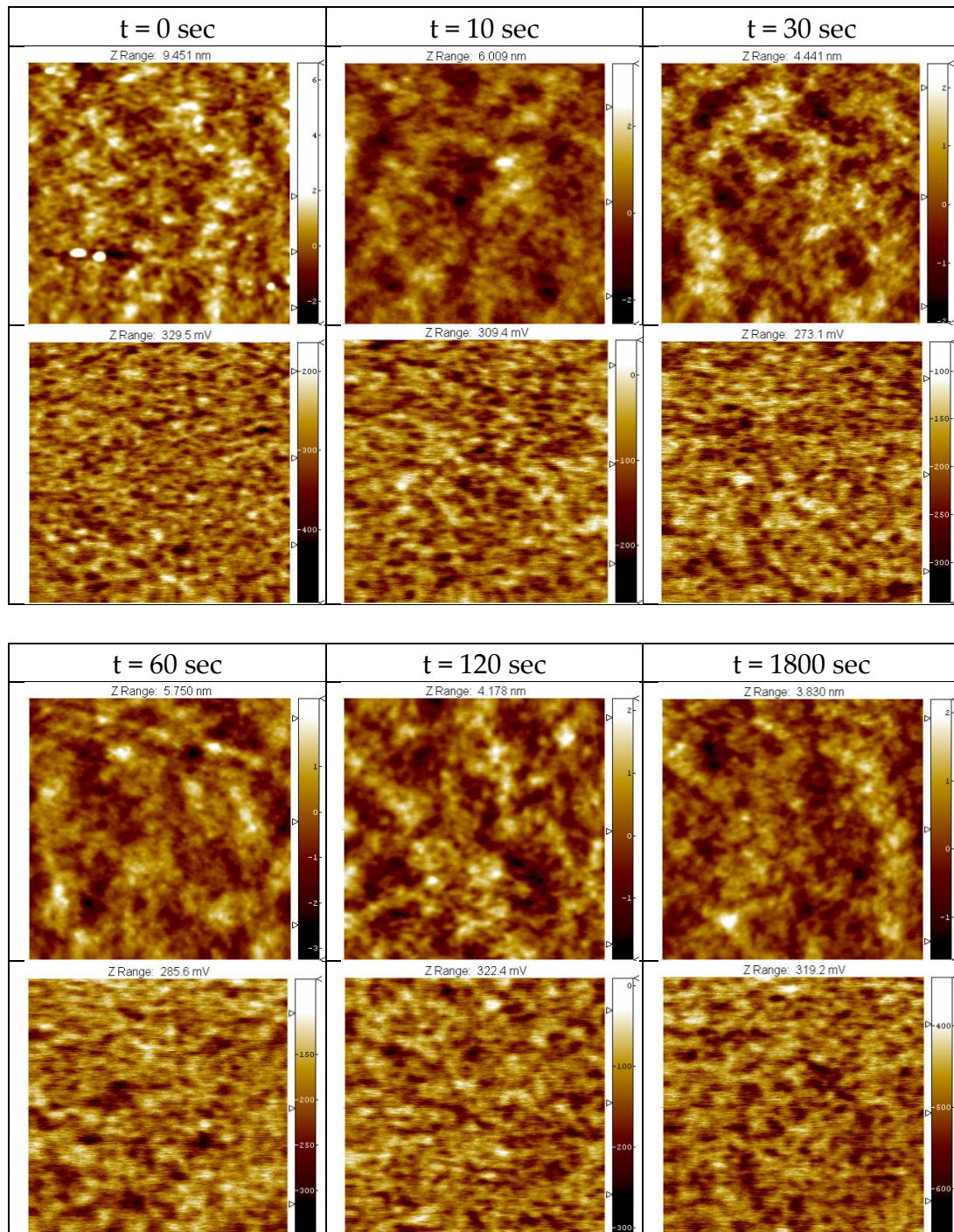


Abbildung 35: Verlauf von Topographie (erste und dritte Zeile) und Kontaktpotentialdifferenz (zweite und vierte Zeile) in Abhängigkeit von der Ausheizdauer, die angegebenen Zeiten entsprechen der kumulativen Gesamtausheizdauer. Scanbereich $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$, Farbskala in nm bzw. mV.

Die Oberflächenrauigkeit zeigt während des Ausheizens keine Veränderung. Die mittlere Austrittsarbeit fällt während des Ausheizens von 5,21 eV auf 5,13 eV ab. Berücksichtigt man die messtechnisch bedingte Variation von 70 mV, so ist kein eindeutiger Trend erkennbar. Auch die Verteilung der Bereiche mit gleicher Austrittsarbeit zeigt im Verlauf der Ausheizschritte keine ausgeprägte Veränderung. Lediglich die nicht ausgeheizte Probe ($t=0$) verfügt, beim Vergleich des Histogramms der Kontaktpotenzialdifferenz mit einer Gaußkurve, über eine etwas geringere Halbwertsbreite. Alle Histogramme der unterschiedlichen Ausheizschritte weisen eine geringe linksschiefe Asymmetrie auf. Diese Verschiebung ist jedoch nicht ausreichend ausgeprägt, um auf ein weiteres Material (PCBM) an der Oberfläche schließen zu können.

Diskussion und Zusammenfassung:

Ein kritischer Parameter für die Effizienz organischer Solarzellen ist die Verteilung und Kristallinität der einzelnen Komponenten. Eine Ladungstrennung erfolgt lediglich in einem schmalen Bereich um die Grenzfläche zwischen Polymer und Fulleren. Daher ist eine gute Durchmischung der Komponenten für eine hohe Ladungsträgergeneration wichtig. Das Abfließen der Ladungen kann jedoch nur dann geschehen, wenn hinreichend ausgeprägte Leitungspfade im Material vom Generationsort der Ladungsträger zu den Kontakten vorhanden sind. Mit der Ausheizprozedur ist ein Anstieg der Stromdichte zu verzeichnen. Dieses lässt sich mit einer fortschreitenden Verbindung der einzelnen Kristalle zu geschlossenen Pfaden und den dadurch verbesserten Transporteigenschaften erklären. Eine weitere Vergrößerung der Kristalle führt, durch eine Verringerung der Grenzflächen bedingte Abnahme der Ladungsträgergeneration, zu einer Abnahme der Stromdichte. Die Abnahme des Serienwiderstandes deutet ebenfalls auf eine deutlichere Ausprägung der Strompfade im Inneren der aktiven Schicht hin. Der Rückgang des Parallelwiderstandes spricht für eine Zunahme von Kurzschlüssen, führt jedoch zu keiner nennenswerten Abnahme des Füllfaktors.

Die Höhe der Leerlaufspannung U_{oc} steht im Zusammenhang mit dem Abstand zwischen dem HOMO des Polymers und dem LUMO des Fulleren. Dieser Abstand gilt als obere Grenze für die Leerlaufspannung. Der Zusammenhang konnte für PCBM Derivate mit unterschiedlichen LUMO-Energien bereits nachgewiesen werden [62]. Auch die Ausbildung von kristallinen Bereichen beeinflusst den energetischen Abstand zwischen den Orbitalen. Da die Leerlaufspannung organischer Solarzellen weit entfernt vom erwarteten Maximum liegt [74], [75], [76] und die genauen theoretischen Zusammenhänge noch nicht geklärt sind, kann der Verlauf der Leerlaufspannung beim Ausheizen der Solarzellen noch nicht eindeutig beschrieben werden.

Aus den KPFM-Aufnahmen lässt sich kein Einfluss des Ausheizens auf die Verteilung der einzelnen Bestandteile der Solarzelle ableiten. Für alle Ausheizschritte ergibt sich ein vergleichbares KPFM-Bild. Zusätzlich sinkt die mittlere Austrittsarbeit im Verlauf des Ausheizens nur um 80 meV ab und liegt damit nur minimal über der erreichten Auflösungsgrenze (70 meV). Die Bereiche mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten besitzen eine laterale Ausdehnung von 50 bis 100 nm, was, bei einer Schichtdicke der Polymer-Fulleren-Filme von 120 nm, nicht der Ausdehnung kristalliner Bereiche entsprechen kann.

Ein Zusammenhang zwischen den kristallinen Phasen der beiden Komponenten und den ermittelten elektrischen Kennwerten der Solarzelle lässt sich auf Grund der nicht vorhandenen Strukturunterschiede an der Oberfläche nicht bestimmen. Es zeigt sich, wie auch schon bei der Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Lösungsmittelmischungen, dass kein PCBM an der Oberfläche zu finden ist. Dieses Ergebnis wird im Kapitel 4.8 erneut aufgegriffen und diskutiert. Zum weiteren Verständnis tragen die in Kapitel 4.6 beschriebenen Untersuchungen der zur Anode gewandten Seite der aktiven Schicht bei.

Ergänzende Betrachtung:

Die bisher dargestellten Untersuchungen erfolgten an einer schrittweise ausgeheizten Solarzelle. Um einen möglichen Einfluss der kurzzeitigen Unterbrechung des Aufheizens auf die Änderungen an der Oberfläche und die Austrittsarbeit ausschließen zu können, wurde eine auf die gleiche Weise hergestellte Solarzelle über einen Zeitraum von 10 Minuten bei 140°C ausgeheizt und vermessen.

Auch für diese Zelle ergibt sich keine eindeutige Änderung der Verteilung an der Oberfläche sowie für die gemessene Austrittsarbeit. Der Verlauf der Solarzellenkennwerte folgt dem Trend der schrittweise ausgeheizten Probe. Die Oberflächenrauigkeit vor dem Ausheizschritt betrug 1,6 nm, sie verringerte sich durch die Wärmebehandlung auf 0,5 nm.

4.5 Einfluss unterschiedlicher Mischungsverhältnisse der Materialien auf die Eigenschaften von organischen Solarzellen

Nach den Betrachtungen zum Einfluss des Lösungsmittels und der Ausheizschritte als Nachbehandlung auf die Eigenschaften der organischen Solarzelle, erfolgt in diesem Kapitel eine Untersuchung des Mischungsverhältnisses der beiden Komponenten P3HT und PCBM in einem Lösungsmittel (Chlorbenzol, Sigma Aldrich, 99,8%, wasserfrei). Es wurden dafür Solarzellen aus Polymer-Fulleren-Lösungen mit den Mischungsverhältnissen 1:2, 1:1 und 2:1 nach der in Kapitel 3.1 dargestellten Anleitung hergestellt, die IU-Kennlinien unter Beleuchtung aufgenommen und die morphologischen Eigenschaften ermittelt.

Elektrische Parameter der Solarzellen:

Abbildung 36 zeigt die für die drei unterschiedlichen Mischungsverhältnisse ermittelten charakteristischen IU-Kennlinien.

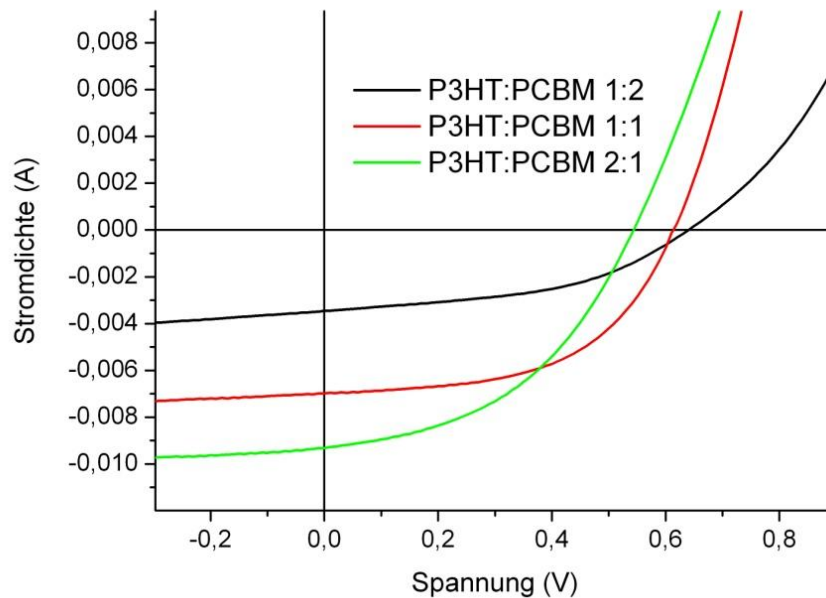


Abbildung 36: IU-Kennlinien für Solarzellen im Mischungsverhältnis P3HT:PCBM 1:2, 1:1 und 2:1 unter AM1.5-Beleuchtung mit 100 mW/cm.

Die IU-Kennlinien weisen deutliche Unterschiede in allen Kenngrößen auf. Die Kurzschlussstromdichte steigt stark mit dem Anteil des Polymers von 3,46 mA/cm² (1:2-Lösung) bis auf 9,31 mA/cm² (2:1-Lösung) an. Gleichzeitig fällt die Leerlaufspannung von 640 mV auf 543 mV ab. Die aus der 1:1-Lösung hergestellte Probe besitzt mit 54% den höchsten Füllfaktor, während die Proben mit höherem bzw. niedrigerem Fullergehalt bei etwa 45% liegen. Sowohl der Serien- als und auch der Parallelwiderstand sind für die Solarzellen aus der 2:1-Lösung am günstigsten. Auf Grund des hohen Füllfaktors erreicht die Zelle mit dem 1:1-Gemisch von den drei Proben den höchsten Wirkungsgrad von 2,31%. Nur minimal geringer fällt der Wirkungsgrad für die mit der 2:1-Lösung präparierten Probe (2,28%) aus (1:2-Gemisch nur 1,01%).

Die Tabelle 7 zeigt die Kenngrößen der untersuchten Solarzellen.

Tabelle 7: Kenngrößen der Solarzellen in Abhängigkeit von den Mischungsverhältnissen von P3HT und PCBM.

Probe Mischungsverhältnis	J_{sc} (mA/cm ²)	U_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω)	R_p (Ω)
P3HT:PCBM 1:2	3,46	640	45,9	1,01	15,6	794,3
P3HT:PCBM 1:1	7,00	614	53,9	2,31	5,7	739,6
P3HT:PCBM 2:1	9,31	543	45,0	2,28	9,2	1281,6

RKM- und KPFM-Messungen:

Wie auch bei den vorherigen Untersuchungen der Kontaktpotentialdifferenz zeigte sich kein Einfluss der Prozessierung auf die Strukturunterschiede an der Oberfläche der Solarzelle (Abbildung 37).

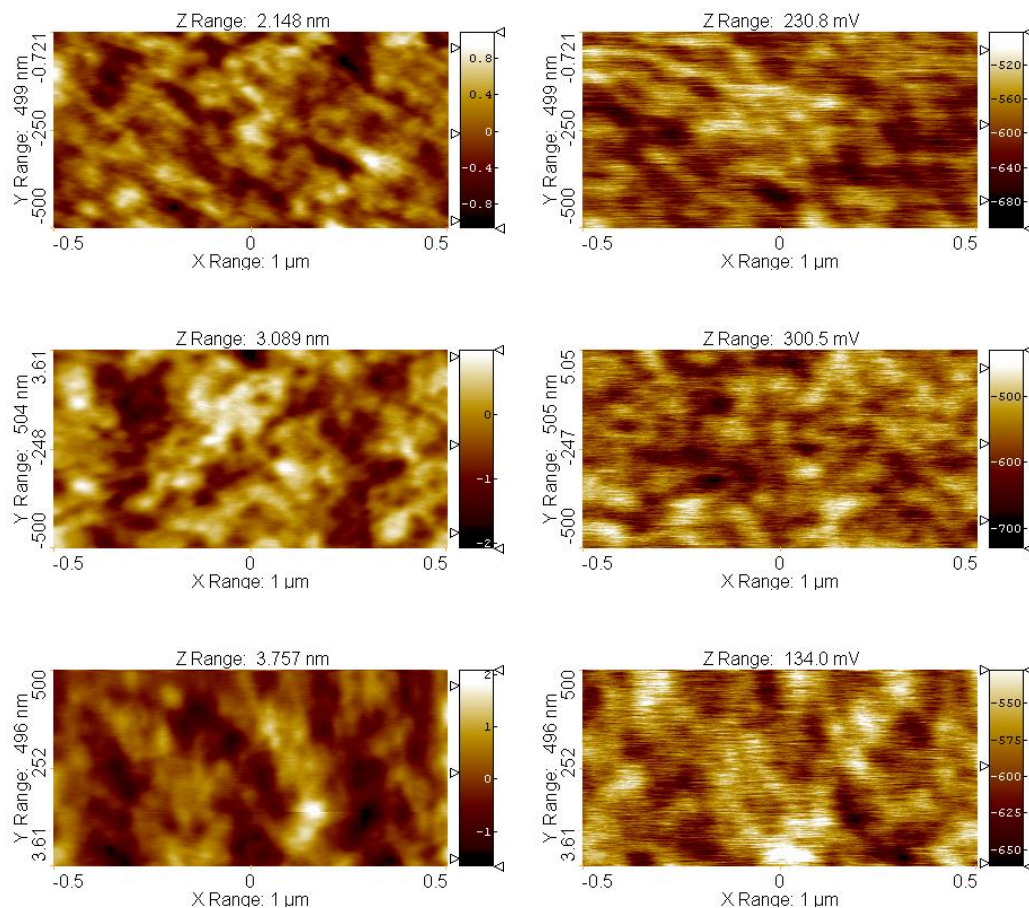


Abbildung 37: Verlauf von Topographie (links) und Kontaktpotentialdifferenz (rechts) für die Mischungsverhältnisse P3HT:PCBM 1:2 (oben), 1:1 (Mitte) und 2:1 (unten).

Die ermittelte Oberflächenrauigkeit korreliert mit dem P3HT-Anteil und steigt von 0,31 nm (1:2-Lösung) über 0,56 nm (1:1-Lösung) auf 0,60 nm (2:1-Lösung). Auffällig ist die geringe Halbwertsbreite des Histogramms für die Kontaktpotentialdifferenz der aus der 1:1-Lösung hergestellten Solarzelle (siehe Abbildung 38).

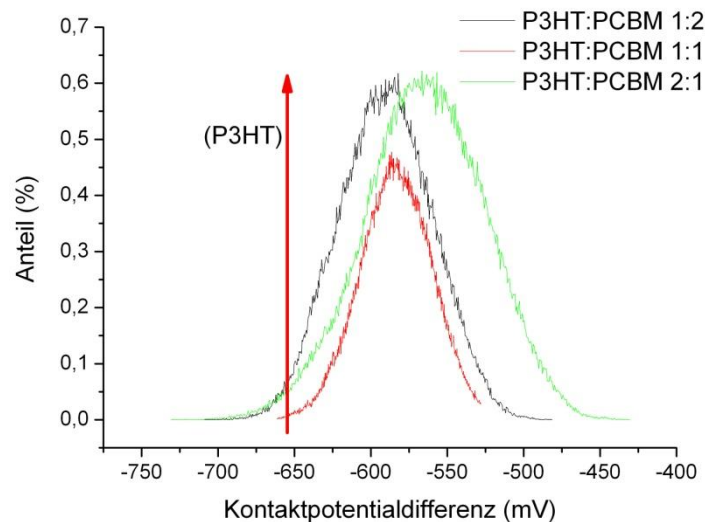


Abbildung 38: Histogramme der Kontaktpotentialdifferenzbilder für die Solarzellen mit Mischungsverhältnissen P3HT:PCBM 1:2, 1:1 und 2:1, zum Vergleich ist die Lage des reinen P3HTs ebenfalls angegeben.

Auch diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass an der Oberfläche keine deutliche PCBM-Phase zu finden ist.

Diskussion und Zusammenfassung:

Organische Solarzellen, hergestellt aus Lösungen mit variierendem Mischungsverhältnis, zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Solarzellenkenngrößen von der Wahl des Verhältnisses. Die Abhängigkeit der Kurzschlussstromdichte vom P3HT-Anteil spricht für einen besseren Ladungsträgertransport durch ausgedehntere P3HT-Kristalle. Die morphologischen Untersuchungen der Oberfläche ergaben keinen Einfluss der Prozessierung auf die Phasenverteilung der Probe. Lediglich die leichte Zunahme der Oberflächenrauigkeit, als Indiz für eine Zunahme der Kristallisation der einzelnen Materialien, korreliert mit dem Anstieg der

Kurzschlussstromdichte der Solarzellen. Untersuchungen an Solarzellen mit gleichem Mischungsverhältnis mittels Transmissionselektronenmikroskopie zeigen eine Abhängigkeit der PCBM-Kristallbildung von der Konzentration des PCBM in der Lösung [77]. Mit steigender PCBM-Konzentration sind auch eine Zunahme der PCBM-Kristalle sowie deren laterale Ausdehnung zu beobachten. Die Bildung ausgedehnter PCBM Kristalle stört die P3HT-Kristallisation und wirkt sich somit negativ auf die Kurzschlussstromdichte aus. Eine Auswirkung dieser Kristallbildungsprozesse ist an der Oberfläche mit der KPFM-Methode nicht feststellbar. Auch konnten für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Solarzellen keine ausreichend großen Bereiche mit PCBM-Kristallen an der Oberfläche nachgewiesen werden.

4.6 Untersuchung der Vorder- und Rückseite der aktiven Schicht einer organischen Solarzelle

Basierend auf den vorangegangenen Untersuchungen und vor dem Hintergrund, dass für organische Solarzellen aus dem Polymer-Fulleren-Gemisch P3HT:PCBM eine vertikale Inhomogenität erwartet wird [70], [78], erfolgte eine Untersuchung der dem PEDOT:PSS zugewandten Seite der aktiven Schicht. Um eine organische Solarzelle mit einem Wirkungsgrad im Bereich von 4% herstellen zu können, scheint eine Abnahme des P3HT-Gehaltes von der Unterseite (dem PEDOT:PSS zugewandte Seite) zur Oberseite (dem Aluminium-Kontakt zugewandte Seite) ausschlaggebend zu sein [70]. Da die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Solarzellen lediglich über einen Wirkungsgrad von maximal 2,5% verfügen, wäre ein prinzipieller Unterschied zu der in [70] beschriebenen Solarzellen denkbar.

Zur Überprüfung eines möglichen Materialgradienten erfolgte die Untersuchung der Unterseite der aktiven Schicht einer organischen Solarzelle. Um die Rückseite der aktiven Schicht erreichen zu können, ist ein Ablösen dieser Schicht vom Substrat notwendig. Möglich ist dieses auf Grund der Löslichkeit der

PEDOT:PSS-Schicht in Wasser. Die mechanisch zugeschnittene Solarzelle wurde für etwa 15 Minuten in ein Wasserbad (18,2 M Ω /cm) gelegt. Die aktive Schicht löst sich von der PEDOT:PSS-Schicht und schwimmt auf der Wasseroberfläche. Mit einem ITO-beschichteten Glassubstrat kann der Film, mit der Oberseite nach unten zeigend, aus dem Wasserbad herausgenommen werden. Die hohe Leitfähigkeit des ITOs ermöglicht eine ausreichende elektrische Kontaktierung des Films.

Da der Kontakt des Polymer-Fulleren-Films mit dem Wasser bereits zu einer Veränderung führen und diese sich in der Austrittsarbeit zeigen könnte, erfolgte eine Kontrollmessung an einem ebenfalls für 15 Minuten im Wasserbad gelagerten, aber nicht gedrehten Film. Die Kontaktpotenzialdifferenz dieses Films wird mit der Messung einer unbehandelten Schicht verglichen. Auf diese Weise kann ausgeschlossen werden, dass die gemessenen Unterschiede allein auf den Kontakt der Probe mit dem Wasser zurückzuführen sind.

RKM- und KPFM-Messungen:

In Abbildung 39 sind die Ergebnisse der Kontaktpotentialdifferenzmessungen der unbehandelten, der im Wasserbad gelagerten und der um 180° gedrehten Absorberschicht gegenübergestellt.

Der etwas höhere Wert der mittleren Austrittsarbeit an der Rückseite der Solarzelle (5,65 eV) stimmt sehr gut mit der in Kapitel 4.2 ermittelten Austrittsarbeit von PCBM (5,71 eV) überein. Daraus lässt sich schließen, dass die hier untersuchten Solarzellen zwar über eine vertikale Inhomogenität der P3HT- und PCBM-Verteilung verfügen, diese aber gegenläufig zu der in [70] beschriebenen verläuft.

An der Oberfläche überwiegt der P3HT-Anteil mit einer Austrittsarbeit von 5,15 eV, während auf der Unterseite eine höhere PCBM-Konzentration vorliegt.

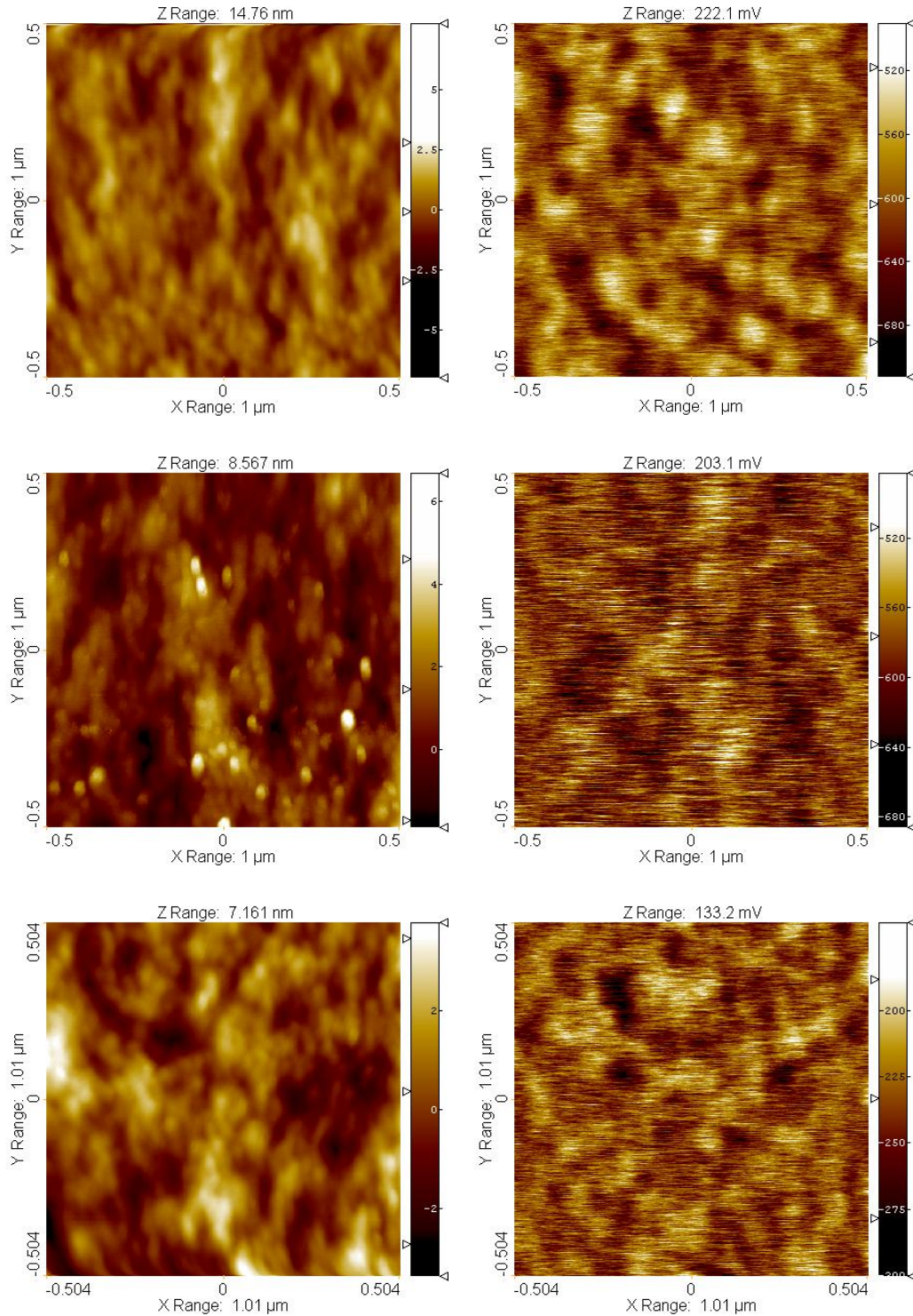


Abbildung 39: Topographie (linke Spalte) und Kontaktpotentialdifferenz (rechte Spalte) für die unbehandelte (oben), in Wasser gelagerte (Mitte) und gedrehte (unten) Solarzelle.

Für eine effektive Ladungsträgerextraktion wäre eine gute Ankopplung der Kathode an das PCBM und der Anode über das PEDOT:PSS an das P3HT

notwendig. Daher trägt die ermittelte inverse Verteilung der Solarzellenmaterialien auch zu dem geringen Wirkungsgrad bei.

In Wasser gelagerte Schichten zeigen eine deutlich geringere Variation in der Kontaktpotentialdifferenz auf. Die mittlere Austrittsarbeit steigt jedoch nur geringfügig und lässt sich vermutlich auf eine Wechselwirkung mit dem Wasser zurückführen. Sie liegt jedoch im Rahmen der Messungenauigkeit.

Der mit einer erhöhten P3HT-Konzentration an der Oberfläche einhergehende Einbruch („S-Shape“) der IU-Kennlinie konnte hier jedoch nicht nachgewiesen werden [78].

4.7 Untersuchung der lichtdurchlässigen Elektrode einer organischen Solarzelle

Abschließend zu den Untersuchungen der aktiven Schicht und deren Einfluss auf die elektrischen, optischen und morphologischen Eigenschaften von organischen BHJ-Solarzellen, wird in diesem Kapitel die Anode der organischen Solarzelle untersucht. Die Austrittsarbeit der ITO-Elektrode beeinflusst in einem gewissen Bereich die Konstellation der Energiebänder der auf ihr aufgetragenen organischen Halbleiter (hier PEDOT:PSS und P3HT:PCBM). In der in Kapitel 3.1 beschriebenen Anleitung zur Herstellung der organischen BHJ-Solarzellen erfolgt vor dem Aufbringen der PEDOT:PSS-Schicht ein Reinigungsschritt der ITO-Beschichtung mit einem Sauerstoffplasma. Dieses dient zum einen zur Beseitigung von organischen Spuren, die durch die vorherigen Reinigungsschritte nicht entfernt wurden. Zum anderen wird das ITO durch die Plasmabehandlung oxidiert [79] und durch die Zunahme des Sauerstoffgehalts an der Oberfläche die Austrittsarbeit erhöht. Der Anstieg der Austrittsarbeit reduziert die Barriere am Halbleiter-ITO-Übergang und verbessert die Eigenschaften der organischen Solarzellen.

Vor dem Hintergrund des stark gestiegenen Rohstoffpreises für Indium und den dadurch bedingten Preissteigerungen für ITO-beschichtete Substrate ist man auf der Suche nach alternativen Materialien. Ein möglicher Ersatz für die leitfähige und lichtdurchlässige Elektrode bietet sich dotiertes Zinkoxid (ZnO) an, dessen Materialpreis sich, auf Grund des hohen Vorkommens und guter Wiederverwertungsquote, in den letzten Jahren reduziert hat.

RKM- und KPFM-Messungen des ITO Substrates:

Abbildung 40 stellt die RKM- und KPFM-Aufnahmen der lösungsmittelgereinigten ITO-Probe vor und nach der Sauerstoffplasma-Reinigung gegenüber.

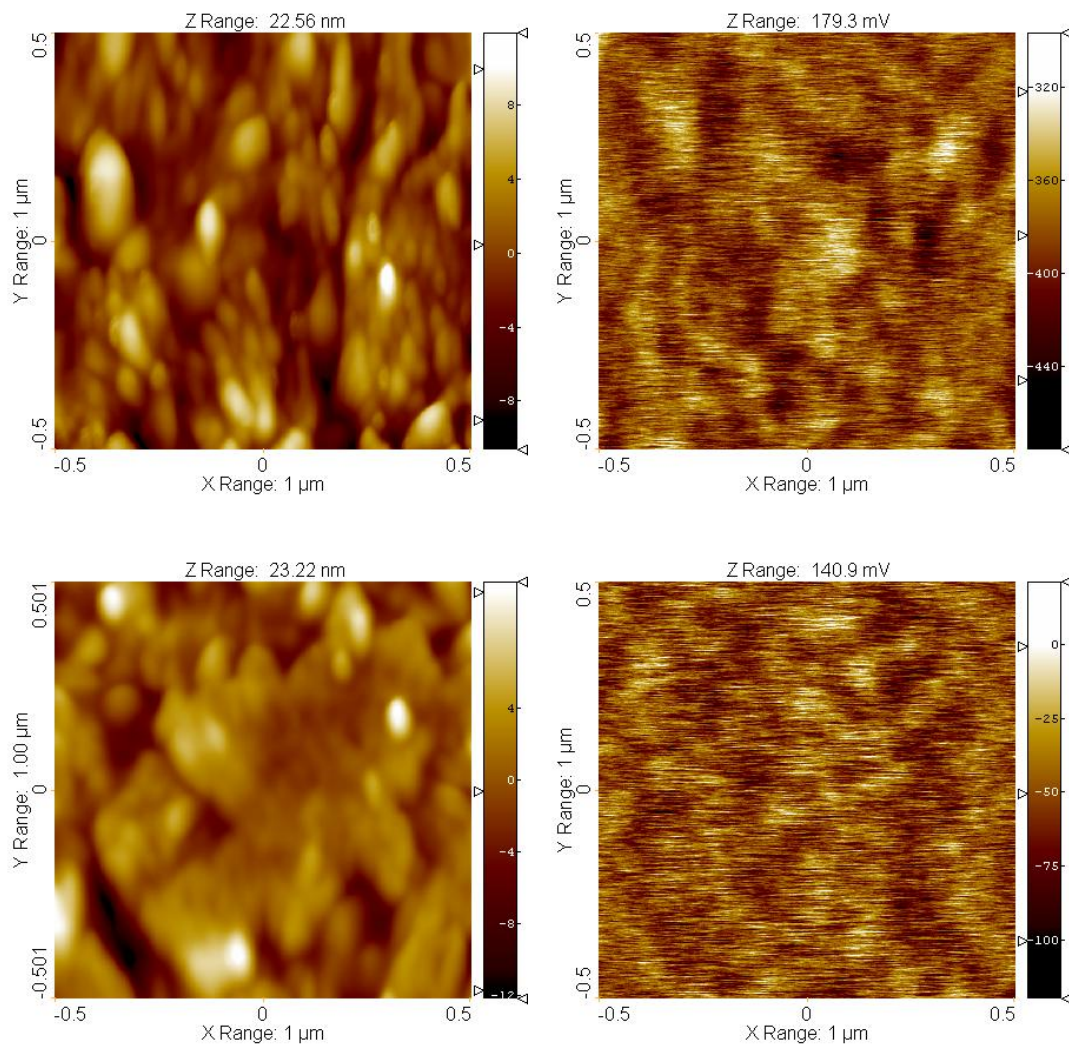


Abbildung 40: Topographie (links) und Kontaktpotentialdifferenz (rechts) einer mit Lösungsmitteln gereinigten (oben) und einer nachträglich mit Sauerstoffplasma gereinigten (unten) ITO-Beschichtung.

Die Austrittsarbeit der Probe vor der Plasmabehandlung beträgt, kalibriert gegen gereinigtes Gold (111-Kristall, siehe Kapitel 3.3.3):

$$\Phi_{ITO} = (5,54 \pm 0,04) \text{ eV}.$$

Dieser Wert für die Austrittsarbeit liegt etwas über dem in [80] angegebenen Wert von $\Phi_{ITolit} = 5,3 \text{ eV}$ für unbehandeltes ITO (Samsung Corning, Korea). Die Abweichung des gemessenen Wertes lässt sich auf herstellungsbedingten Unterschiede in der Stöchiometrie des ITOs zurückführen. Insbesondere der Zinnanteil des ITOs besitzt einen starken Einfluss auf die Austrittsarbeit der ITO-Schicht [81]. Eine detaillierte Angabe zur Zusammensetzung der Materialien in der ITO-Beschichtung wurde vom Hersteller nicht herausgegeben.

Nach einer 20-minütigen Reinigung im Sauerstoffplasma wurde die Probe erneut vermessen und eine Austrittsarbeit von:

$$\Phi_{ITO+Plasma} = (5,82 \pm 0,08) \text{ eV}$$

ermittelt.

Die in [82] angegebene Austrittsarbeit von $5,78 \text{ eV}$ für ein Sauerstoffplasma-gereinigtes ITO-Substrat ist mit dem hier gemessenen Wert vergleichbar. Eine durch die Sauerstoffplasmabehandlung bedingte Zunahme konnte somit deutlich gezeigt werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenrauigkeit des ITO-Substrates durch die Sauerstoffplasma-Behandlung leicht ansteigt. Die Zunahme der Oberflächenrauigkeit wird auch in [79] beschrieben. Die Oberfläche zeigt nach der Reinigung deutlich größere Strukturen, deren Ausprägung vor der Reinigung durch Adsorbate überdeckt wurde.

RKM- und KPFM-Messungen des ZnO-Substrates:

Abbildung 41 zeigt die untersuchte Oberfläche der ZnO-Probe ohne vorherige Reinigungsschritte (wie Plasma- oder Lösungsmittelreinigung). Die Herstellung der Probe (EWE-Forschungszentrum Next Energy, Oldenburg) erfolgte mittels Kathodenzerstäubung (DC-Sputtern) einer ZnO-Quelle mit einem Aluminiumanteil von 2%. Die Schichtdicke beträgt etwa 275 nm.

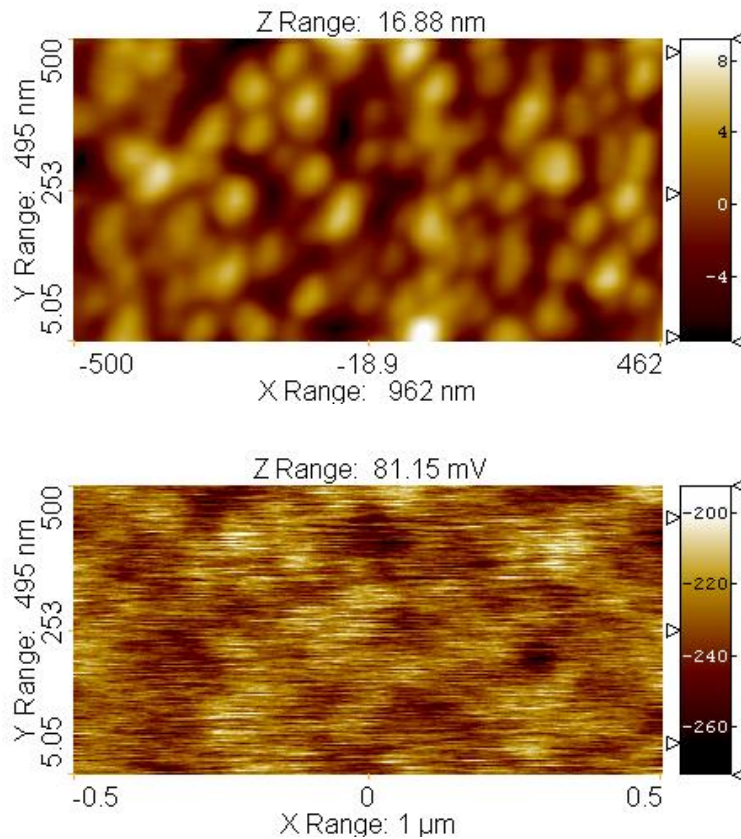


Abbildung 41: Topographie und Kontaktpotentialdifferenz einer ZnO Schicht.

Aus den Kontaktpotentialdifferenzmessungen ergibt sich für diese ZnO-Probe eine Austrittsarbeit von:

$$\Phi_{\text{ZnO}} = (5,19 \pm 0,11) \text{ eV}.$$

Intrinsisches ZnO besitzt eine Austrittsarbeit im Bereich von 5,1 eV bis 5,3 eV [83], [84]. Für aluminiumdotiertes ZnO (ZnO:Al) erwartet man eine geringere Austrittsarbeit von 3,7 eV bis 4,6 eV [85], [86] in Abhängigkeit vom

Aluminiumanteil und dem bei der Herstellung verwendeten Sauerstoffdrucks. Da diese Probe durch Kathodenzerstäubung einer ZnO-Kathode mit einem Aluminium von 2% hergestellt wurde, wäre somit eine Austrittsarbeit im niedrigen Bereich zu erwarten. Die gemessene Austrittsarbeit von 5,19 eV lässt auf einen sehr geringen Aluminiumanteil an der Oberfläche der ZnO-Schicht schließen. Ebenfalls kann ein hoher Sauerstoffdruck während der Herstellung der ZnO-Schicht zu einer Austrittsarbeit im Bereich von 5 eV führen [87].

Diskussion und Zusammenfassung:

Es konnte gezeigt werden, dass sich die Austrittsarbeit der ITO-Elektrode mit einer Sauerstoffplasma-Behandlung erhöhen lässt. Die hier vermessene ZnO-Probe weist eine geringere Austrittsarbeit als die der ITO-Beschichtung auf. Der gemessene Wert liegt jedoch höher als für aluminiumdotiertes ZnO zu erwarten wäre. Beide Probenmaterialien verfügen über die gleiche Oberflächenrauigkeit von 3,1 nm. Eine Verwendung von ZnO als transparente Elektrode ist somit prinzipiell denkbar. Es ist aber zu berücksichtigen, dass ITO ein Lochleiter ist, während intrinsisches und aluminiumdotiertes ZnO Elektronenleiter sind. Die Anwendung als transparente Elektrode ist daher nur durch ein Invertieren der Architektur der Solarzelle möglich. Inwieweit organische Solarzellen sich auf dieser Ersatzelektrode prozessieren lassen und wie sich der Austausch der Elektrode auf die optischen Eigenschaften der Solarzelle auswirkt, sollte in weiterführenden Untersuchungen betrachtet werden.

4.8 Untersuchung einer modifizierten Solarzelle

Aus den in Kapitel 4.3 bis 4.6 aufgeführten Ergebnissen geht deutlich hervor, dass die Oberfläche der Solarzelle vorwiegend P3HT aufweist. Da man jedoch für eine effiziente BHJ-Solarzelle eine abnehmende Konzentration des P3HT-Gehaltes von der Unterseite zur Oberfläche der Zelle erwartet, könnte die gemessene invertierte P3HT-Verteilung auf eine die Effizienz limitierende Morphologie hinweisen.

Um dieses zu verifizieren, wurden Solarzellen mit einer modifizierten Schichtfolge hergestellt. Die Herstellung der Zellen erfolgte bis einschließlich des Auftragens der aktiven Schicht aus P3HT und PCBM in Chlorbenzol nach dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Verfahren. Abweichend von den weiteren Prozessschritten wurde eine Pufferschicht aus Isopropanol (pro analysis) direkt im Anschluss an das Aufschleudern der aktiven Schicht bei 900 rpm für 20 Sekunden aufgeschleudert. Während des Abdampfens der Isopropanol-Schicht erfolgte das Aufbringen der PCBM-Abschlussschicht. Damit die bereits aufgetragene P3HT:PCBM-Schicht nicht von der PCBM-Lösung angelöst und weggeschwemmt wurde, war das PCBM der Abschlussschicht in Dichlormethan (Sigma Aldrich, 99,8%, wasserfrei) gelöst (5 gew.-% Lösung). Abschließend erfolgte das Aufbringen der Aluminiumschicht zur Kontaktierung der Solarzelle. Abbildung 42 zeigt die aufgenommenen IU-Kennlinien der standardmäßig hergestellten und der modifizierten BHJ-Solarzelle.

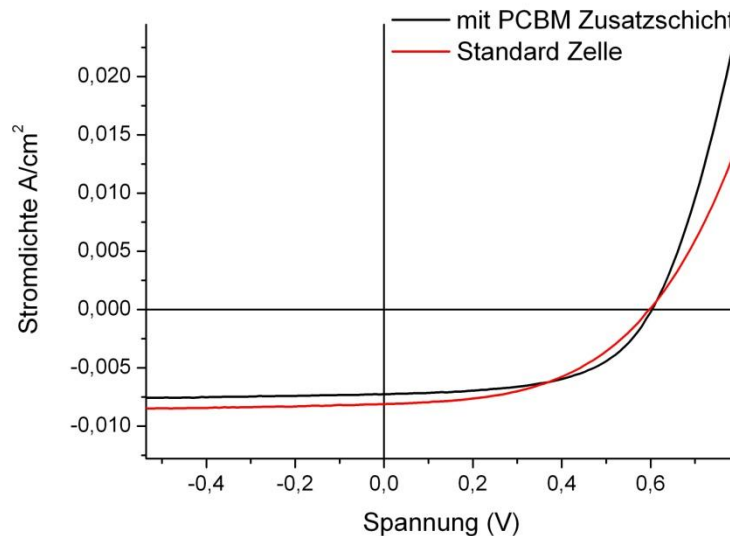


Abbildung 42: IU-Kennlinien für eine nach Kapitel 3.1 und eine mit einer zusätzlichen PCBM-Schicht hergestellten Solarzelle unter AM1,5G-Beleuchtung.

Auch wenn die Kurzschlussstromdichte für die modifizierte Zelle vergleichsweise um etwa 10% zurückgeht, führt der Anstieg des Füllfaktors zu einem Anstieg des Wirkungsgrades. Für die Solarzelle mit PCBM Zusatzschicht ist eine deutliche Zunahme des Parallelwiderstandes zu erkennen. Die

zusätzliche PCBM-Schicht verringert demnach die direkte Verbindung der beiden Elektroden. Der Rückgang der Kurzschlussstromdichte lässt sich durch eine Verschiebung des Intensitätsmaximums in der aktiven Schicht erklären. Durch die zusätzliche PCBM-Schicht wird sich dieses Maximum vermutlich in Richtung der Kathode verschieben. Da dort eine geringere Konzentration an P3HT vorliegt, ist mit einem Rückgang der generierten Ladungsträger und damit des Stroms zu rechnen. Der Transport der Ladungsträger zu den jeweiligen Kontakten verbessert sich durch die zusätzliche PCBM-Schicht, sodass sich effektiv die Effizienz der Solarzelle leicht erhöht.

Diskussion und Zusammenfassung:

Diese Untersuchung sollte zeigen, ob eine nachträglich aufgebrachte PCBM-Schicht zu einer Verbesserung der Solarzelleneigenschaften führt. Eine umfassendere Untersuchung der Eigenschaftsveränderungen sowie eine Schichtdickenoptimierung unter Berücksichtigung der Interferenz des Lichtes in der Solarzelle sind notwendig, um genaue Aussagen über den Einfluss der Zusatzschicht treffen zu können.

5. Schlussfolgerung und Ausblick

Mit den hier vorgestellten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Kelvinsondenmikroskopie im Ultrahochvakuum prinzipiell geeignet ist, um Informationen über die Morphologie organischer Solarzellen zu liefern. Eine Durchführung der Untersuchungen an Luft ist auf Grund des sich bildenden Wasserfilms an der Oberfläche der Probe nicht möglich. Bei Vergleichsmessungen an organischen Solarzellen unter Raumluftbedingungen konnte weder die Auflösung des UHV-RKM erreicht noch die Verteilung der Komponenten an der Oberfläche dargestellt werden. Die Handhabung der Proben im UHV ist jedoch, auch wegen der Kalibrierung der Spitze, sehr zeitaufwendig. Die Aufnahme der einzelnen Bilder erfolgte in Zeiträumen von teilweise über acht Stunden. Daher sind jegliche Temperaturschwankungen, die zu einer mechanischen Drift von Probe und/oder Spitze führen, über diesen Zeitraum zu verhindern (Nachtabenkung der Heizung usw.).

Neben den generellen Einschränkungen durch die Messmethode (Temperaturstabilität, lange Messzeiten, usw.) traten auch durch den Aufbau bedingte Probleme auf. Zum einen kam es durch unzureichend verklebte und durch bereits vor der Messung verunreinigte Cantilever wiederholt zu einem Zusammenbrechen der Regelung des RMKs. Zum anderen war eine Instabilität der Regelung in Abhängigkeit von der Position des Cantilevers auf dem Halter festzustellen, die sich vermutlich auf eine Beschädigung eines der Piezoelemente zum Ausrichten der Spiegel im Strahlengang des Lasers zurückführen lässt.

Die KPFM-Untersuchungen erreichten eine örtliche Auflösung von 20 nm. Eine weitere Verbesserung der Auflösung wäre z.B. durch eine Regelung auf die Seitenbänder der elektrischen Modulation (AM-Modus) der Resonanzfrequenz und einen Umbau des Strahlengangs des Lasers möglich. Eine Darstellung kleinerer Strukturen auf der Probenoberfläche und eine genauere

Differenzierung zwischen den verwendeten Komponenten P3HT und PCBM wären somit prinzipiell erreichbar. Beide Maßnahmen erfordern jedoch einen umfassenden Eingriff in den verwendeten Messaufbau sowie eine Aufrüstung des Mikroskops und sollten für weitergehende Untersuchungen in Betracht gezogen werden.

Für zukünftige Forschungsprojekte an organischen Solarzellen, die unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit prozessiert wurden, ist die Konstruktion einer Probentransferkammer (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) um Einschleusen der Proben ohne einen Kontakt mit der Umgebungsluft geplant.

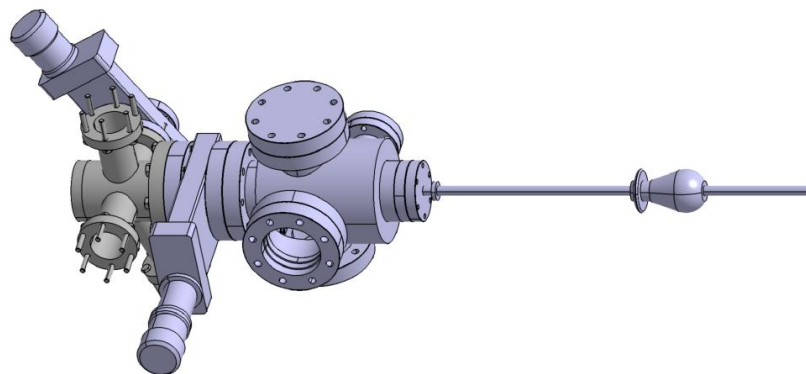


Abbildung 43: Konstruktionsskizze der geplanten Transferkammer zum Einschleusen von Proben unter Inertgas-/Vakuum-Bedingungen.

Durch die Verwendung einer solchen Transferkammer könnte ein Benetzen der Oberfläche mit Feuchtigkeit und anderen Adsorbaten verhindert und diese somit als Störfaktoren ausgeschlossen werden. Eine systematische Untersuchung des Einflusses der Adsorbate wäre damit ebenfalls denkbar. Um weitere Informationen über die Oberfläche und vorhandener Adsorbate zu erhalten, ließe sich die Probenoberfläche mit Hilfe eines rasternden Auger-Elektronenspektrometers (AES) analysieren, dessen Aufbau zurzeit vorgenommen wird.

Weiterhin sollten Untersuchungen von Zellquerschnitten, die sich mit Hilfe der Ionenstrahlolithographie herstellen lassen, durchgeführt werden. Sie könnten weitere Informationen über die vertikale Verteilung der verschiedenen, molekularen Bestandteile in der Absorberschicht organischer Solarzellen liefern. Ein hochauflösendes Raster-Elektronenmikroskop mit Ionensäule (Gallium) steht seit kurzem zur Bearbeitung von Proben zur Verfügung. Inwieweit der damit verbundene Galliumeintrag zu Veränderungen der Probe führt, wird ebenfalls Bestandteil der Untersuchungen sein müssen.

Die Kalibrierung der Cantilever erfolgt zurzeit nach dem in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Verfahren. Da sich die Oberfläche des Goldeinkristalls auch bei ständiger Aufbewahrung der Probe in der UHV-Kammer verändert und sich weitere Adsorbate anlagern, ist eine Reinigung des Goldeinkristalls in kurzen Abständen notwendig. Die Reinigung der Goldprobe verlängert die Dauer einer Messreihe jedoch erheblich. Ein über einen längeren Zeitraum stabiler Kalibrierstandard wäre daher wünschenswert. Es sollte eine Untersuchung weiterer Materialien, die sich prinzipiell als Kalibrierstandard eignen könnten, erfolgen und deren Verhalten unter UHV-Bedingungen mit einbezogen werden. Möglicherweise lässt sich ein geeigneteres Material zur Kalibrierung finden, dessen Handhabung im UHV vorteilhaft gegenüber der Goldprobe ist. Vor allem wäre dafür die Verwendung von HOPG in Verbindung mit einer mechanischen Bearbeitungsmöglichkeit in der Vakuumkammer interessant. Auf diese Weise könnten die RKM-Spitzen an frisch gespaltenem HOPG kalibriert und damit der Kalibriervorgang erheblich beschleunigt werden.

Die in Kapitel 4.8 dargestellten Erkenntnisse deuten bereits jetzt vielversprechende Verbesserungen der organischen Solarzellen an, deren weitere Untersuchung zu einer Steigerung der Effizienz führen könnte.

Auch könnte der Austausch der ITO-Elektrode gegen die um ein Vielfaches günstigere (aluminiumdotierte) ZnO-Elektrode einen Beitrag zur Kostensenkung leisten und damit zur Wettbewerbsfähigkeit der organischen Solarzellen beitragen.

Neben den hier durchgeführten Untersuchungen an organischen Solarzellen eignet sich die KPFM-Methode auch zur Charakterisierung anderer Materialien und könnte beispielsweise für die Analyse der Korngrenzen in polykristallinen Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen eingesetzt werden.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte eine umfassende Untersuchung des Einflusses herstellungsbedingter Unterschiede auf die elektrischen und optischen Eigenschaften organischer BHJ-Solarzellen. Die Ergebnisse der elektrischen und optischen Charakterisierung wurden mit den kraftmikroskopischen Analysen der Halbleiterschichten verglichen und auf mögliche Zusammenhänge untersucht.

Die Untersuchungen erfolgten an organischen Halbleitermischschichten, hergestellt auf Basis des Polymer-Fulleren-Gemisches P3HT und PCBM. Neben der Variation der verwendeten Materialien (u.a. unterschiedliche Dotierungen und Molekulargewichte des Polymers) wurden Unterschiede in den Solarzellen durch die Wahl des verwendeten Lösungsmittels, der Wärmebehandlung im Anschluss an die Herstellung sowie des Mischungsverhältnisses der einzelnen Komponenten betrachtet.

Die kraftmikroskopische Analysen der auf unterschiedliche Weise prozessierten Solarzellen erfolgten mittels der Rasterkraftmikroskopie im nc-Modus mit zeitgleicher Ermittlung der Kontaktpotenziale durch die KPFM-Methode. Neben den topographischen Unterschieden der jeweiligen Oberflächen ließen sich auf diese Weise Informationen über die Verteilung der Materialien an der Oberfläche und im Bereich des Frontkontaktes gewinnen.

Vor Beginn der eigentlichen Materialcharakterisierung erfolgten zunächst der Aufbau und die Kalibrierung des UHV-RKM sowie die Implementierung der KPFM-Methode. Die Funktionsweise des Messaufbaus wurde an metallischen Proben mit bekannten Eigenschaften untersucht, um spätere Messergebnisse besser einordnen zu können. Die Erkenntnisse aus diesen Voruntersuchungen

konnten so für die Charakterisierung der organischen Solarzellen herangezogen werden.

Variationen des Herstellungsverfahrens der Solarzellen lassen sich eindeutig auf Veränderungen in den Solarzellenkenngrößen abbilden. So führt beispielsweise die Zugabe des Lösungsmittels Tetralin zu einem Anstieg der Solarzelleneffizienz. Auch konnten der positive Einfluss der Wärmebehandlung auf die Solarzelleneffizienz und deren Abhängigkeit von der Konzentration des PCBM in der Lösung gezeigt werden.

Ein Zusammenhang zwischen den Solarzellenkenngrößen und der Verteilung der beiden Materialkomponenten im Bereich der Oberfläche (d.h. im Bereich des Rückkontaktes) besteht, unter Berücksichtigung der Auflösung des Mikroskops, nicht. Es lassen sich keine Unterschiede in der Verteilung für die jeweiligen Messreihen feststellen. Für alle untersuchten Proben zeigt sich jedoch, dass die ermittelten Austrittsarbeiten an der der Kathode zugewandten Fläche der Solarzelle auf einen überwiegenden Anteil des Polymers P3HT schließen lässt. Dieses steht im Widerspruch zu den in der Literatur beschriebenen Erkenntnissen und könnte ein Hinweis auf eine ungünstige Schichtbildung bzw. Entmischung der heterogenen Absorberschicht sein.

Durch die Untersuchung der der Anode zugewandten Fläche der aktiven Schicht konnte eine vertikale Inhomogenität der Verteilung der Komponenten P3HT und PCBM ermittelt werden. Die ermittelte Austrittsarbeit entspricht der des PCBM. Basierend auf der gewonnenen Erkenntnis, dass sich bei den in dieser Arbeit hergestellten Solarzellen überwiegend P3HT an der Oberfläche befindet, konnte eine Verbesserung der Solarzeleigenschaften durch eine nachträgliche aufgebraute PCBM-Schicht gezeigt werden. Eine deutliche Zunahme des Füllfaktors führt trotz Rückgang der Stromdichte zu einer höheren Effizienz der Solarzelle. Der Anstieg der Effizienz ist auf die bessere energetische Anbindung des Metallkontaktes an die LUMO-Zustände des PCBM zurückzuführen ist.

Neben der Untersuchung von Zusammenhängen zwischen Solarzellenkenngrößen und morphologischer Verteilung der Komponenten der Solarzelle erfolgte eine Analyse der Austrittsarbeit der verwendeten Anode. Es zeigt sich eine Abhängigkeit der Austrittsarbeit der ITO-Elektrode von den durchgeführten Reinigungsschritten (z.B. Aktivierung durch Sauerstoffplasma). Für das ebenfalls untersuchte Alternativmaterial ZnO:Al wurden die Austrittsarbeit und die Oberflächenrauigkeit ermittelt. Letztere ist vergleichbar mit der der zuvor untersuchten ITO-Beschichtung. Weiterführende Untersuchungen hinsichtlich der Eignung von aluminiumdotiertem ZnO als transparente Elektrode in organischen Solarzellen sollten zur Überprüfung der Grenzflächenbildung durchgeführt werden.

7. Summary

The aim of this study was to investigate the influence of different preparation procedures on the electrical and optical properties of organic solar cells. These results of the electrical and optical characterization were compared to the results of the force-microscopic analysis.

The influence of different material compositions (i.e. different doping and molecular weight of the polymer), solvents, post-treatments, and mixing ratios on organic solar cells, based on solvent-processable polymer-fullerene-mixtures of P3HT and PCBM, was analyzed.

Atomic force microscope measurements were conducted in non-contact mode together with simultaneous determination of the contact-potential-difference by means of the KPFM-method. Applying this method, information about topological features as well as the material distribution at the surface of the blends were obtained.

Prior to analyzing the solar cells, the atomic force microscope was calibrated and the KPFM-setup implemented. Pre-investigations on metallic samples with known surface were carried out for a better understanding and classification of measurements accomplished on organic samples.

The results of the electrical and optical characterizations showed that variations in the preparation procedures can be directly assigned to changes in the solar cells' properties. An increase in the solar cell efficiency could be observed by adding small amounts of tetralin to the host-solvent. This behavior was also observed for solar cells with additional annealing. A dependency of the solar cell efficiency on the PCBM concentration within the solution could be shown.

It could be shown that the surface, which is facing the cathode of the solar cell, reveals a higher concentration of P3HT than PCBM. This is contrary to results presented in literature; where a higher concentration of PCBM at the blend surface is claimed, but proves as well the vertical phase separation in the blend. This might be a hint for an unfavorable lamination of the organic film.

Measurements of the surface of the organic film facing the anode showed a work function which was in accordance with the work function measured for neat PCBM. Therefore, a vertical phase separation with an increasing concentration of PCBM towards the anode can be assumed. Based on these findings a more efficient solar cell could be prepared by adding an additional PCBM layer on top of the solar cell.

Additionally to the analysis of organic solar cells, the influence of the preparation procedures, like oxygen plasma treatment, on the work function of the anode material (ITO) was investigated. Furthermore, ZnO:Al, an alternative anode material, was analyzed. Measurements of the work function and surface roughness showed that the latter was comparable to the ITO surface roughness. Further investigations on the applicability of ZnO:Al as an electrode material for organic solar cells, considering the work function, are recommended.

Literaturverzeichnis

- [1]. **Neuber GmbH & Co KG**, <http://www.energy-sunbags.de/en/solar-technique--interesting-information-german.html>, letzter Aufruf 21.03.2011.
- [2]. **Conrad Elektroniks**, <http://www.conrad.de/ce/de/product/110487/PP-120-ORGANISCHES-MODUL>, letzter Aufruf 21.03.2011.
- [3]. **Konarka Technologies**, <http://www.konarka.com/index.php/power-plastic/about-power-plastic/>, letzter Aufruf 21.03.2011.
- [4]. **V. Wesselak, T. Schabbach**, *Regenerative Energietechnik*. Springer Verlag Berlin, 2009. ISBN 978-3-540-95881-9.
- [5]. **A. Einstein**, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*. 1905, 132, 17.
- [6]. **D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson**, A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *Journal of Applied Physics*. 1954, 25, 676.
- [7]. **H. Spanggaard, F.C. Krebs**, A Brief History of the Development of Organic and Polymeric Photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2004, 83, 125.
- [8]. **C.W. Tang**, Two-Layer Organic Photovoltaic Cell. *Applied Physical Letters*. 1986, 48, 2.
- [9]. **Rieke Metals Inc.**, <http://riekemetals.thomasnet.com/item/cialty-conducting-polymers-product-numbers-4000-s-/cialty-conducting-polymers-product-numbers-4000-2/4002-e?> Lincoln, letzter Aufruf 14.03.2011.
- [10]. **Solenne BV**, <http://www.solennebv.com/content/view/30/13/>, letzter Aufruf 14.03.2011.
- [11]. **C. Deibel, V. Dyakonov**, Polymer–Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Rep. Prog. Phys.* 2010, 73, 096401.
- [12]. **E. Bundgaard, F.C. Krebs**, Low Band Gap Polymers for Organic Photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2007, 91, 954.
- [13]. **S.F. Alvarado, P.F. Seidler, D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley**, Direct Determination of the Exciton Binding Energy of Conjugated Polymers Using a Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review Letters*. 1998, 81, 5.
- [14]. **J. Hanisch**, *Optimierung von Kathoden und Zwischenschichten für Polymersolarzellen*. Universität Karlsruhe, Dissertation, 2009.
- [15]. **P.E. Shaw, A. Ruseckas, I.D.W. Samuel**, Exciton Diffusion Measurements in Poly(3-hexylthiophene). *Advanced Materials*. 2008, 20, 3516.
- [16]. **N.S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl**, Semiconducting Polymer-Buckminsterfullerene Heterojunctions: Diodes, Photodiodes, and Photovoltaic Cells. *Applied Physical Letters*. 1993, 62, 6.
- [17]. **N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger and F. Wudl**, Semiconducting Polymers (as Donors) and Buckminsterfullerene (as Acceptor): Photoinduced Electron Transfer and Heterojunction Devices. *Synthetic Metals*. 1993, 59, 333.
- [18]. **J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes**, Efficient Photodiodes from Interpenetrating Polymer Networks. *Nature*. 1995, 376, 498.

- [19]. **G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger**, Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*. 1995, 270, 1789.
- [20]. **U. Zhokhavets, T. Erb, H. Hoppe, G. Gobsch, N. S. Sariciftci**, Effect of Annealing of Poly(3-hexylthiophene)/Fullerene Bulk Heterojunction Composites on Structural and Optical Properties. *Thin Solid Films*. 2006, 496, 679.
- [21]. **M. Hallermann, E. Da Como, J. Feldmann, M. Izquierdo, S. Filippone, N. Martín, S. Jüchter, E. von Hauff**, Correlation Between Charge Transfer Exciton Recombination and Photocurrent in Polymer/Fullerene Solar Cells. *Applied Physical Letters*. 2010, 97, 023301.
- [22]. **N.C. Giebink, G.P. Wiederrecht, M.R. Wasielewski, S.R. Forrest**, Ideal diode equation for organic heterojunctions. I. Derivation and application. *Physical Review B*. 2010, 82, 155305.
- [23]. **I. Riedel, E. van Hauff, J. Parisi, N. Martin, F. Giacalone, V. Dyakonov**, Diphenylmethanofullerenes: New and Efficient Acceptors in Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials*. 2005, 15, 1979.
- [24]. **D. Monroe**, Hopping in Exponential Band Tails. *Physical Review Letters*. 1985, 54, 2.
- [25]. **S.D. Baranovskii, H. Cordes, F. Hense, I. G. Leising**, Charge-Carrier Transport in Disordered Organic Solids. *Physical Review B*. 2000, 62, 12.
- [26]. **Heliatek GmbH**, Pressemitteilung vom 11.10.2010.
<http://www.heliatek.com/news-19>, letzter Aufruf 8.Jan.2011
- [27]. **G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, Y. Yang**, Investigation of Annealing Effects and Film Thickness Dependence of Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene). *Journal of Applied Physics*. 2005, 98, 043704.
- [28]. **G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel**, Tunneling Through a Controllable Vacuum Gap. *Applied Physical Letters*. 1982, 40, 2.
- [29]. **G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel**, 7x7 Reconstruction on Si (111) Resolved in Real Space. *Physical Review Letters*. 1983, 50, 2.
- [30]. **M. Gänsler**, Interview mit G. Binning. 2010.
<http://www.drillingsraum.de/gerd-binnig/gerd-binnig-1.html>, letzter Aufruf 8.Jan.2011.
- [31]. **G. Binning, C. F. Quate, Ch. Gerber**, Atomic Force Mikroskopie. *Physical Review Letters*. 1986, 56, 9.
- [32]. **M. Schwoerer, H. Ch. Wolf**, *Organische Molekulare Festkörper*. WILEY-VCH Weinheim, 2005. ISBN 3-527-40539-9.
- [33]. **J. P. den Hartog**, *Mechanische Schwingungen*. Springer Verlag Berlin, 1952. 2. Edition.
- [34]. **Y. Martin, C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe**, Atomic Force Microscope-Force Mapping and Profiling on a Sub 100-Å Scale. *Journal of Applied Physics*. 1987, 61, 4723.
- [35]. **G. M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang**, Atomic Force Microscopy: General Principles and New Implementation. *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*. 1987, 6, 1307.
- [36]. **F. J. Giessibl**, Advances in Atomic Force Microscopy. *Review of Modern Physics*. 2003, 75, 3.

- [37]. **S. Molitor**, *Rasterkraftmikroskopie im UHV*. Universität Osnabrück, Dissertation, 2001.
- [38]. **L. Benatar, R. Howland** *A practical guide to scanning probe microscopy*. ThermoMicroscopes, 2000.
- [39]. **T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar**, Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics*. 1991, 69, 668 .
- [40]. **R. Wiesendanger**, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*. Cambridge University Press, Cambridge, 1998. ISBN 0-521-41810-0.
- [41]. **Lord Kelvin**, Contact Electricity of Metals. *Philosophical Magazine*. 1898, 278, 82.
- [42]. **H. B. Michaelson**, The Work Funktion of the Elements and its Periodicity. *Journal of Applied Physics*. 1977, 48, 11.
- [43]. **M. Böhmisch, F. Burmeister, A. Rettenberger, J. Zimmermann, J. Boneberg, P. Leiderer**, Atomic Force Microscope Based Kelvin probe Measurements: Application to an Electrochemical Reaction. *Journal of Physical Chemistry B*. 1997, 101, 10162.
- [44]. **Ch. Sommerhalter**, *Kelvinsondenkraftmikroskopie im Ultrahochvakuum zur Charakterisierung von Halbleiter-Heterodioden auf der Basis von Chalkopyriten*. Freie Universität/ Hahn-Meitner-Institut, Berlin, Dissertation, 1999.
- [45]. **S. Sadewasser, M.Ch. Lux-Steiner**, Correct Height Measurement in Noncontact Atomic Force Microscopy. *Physical Review Letters*. 2003, 91, 26.
- [46]. **H.C. Starck Clevios GmbH**, *Sicherheitsdatenblatt Nr.1907/2006 PEDOT:PSS*. 2009.
- [47]. **Ch. Loppacher**, *Nichtkontakt Rasterkraftmikroskopie mit digitalem Phasenregelkreis*. Basel, Dissertation, 2000.
- [48]. **Specs Surface Nano Analysis GmbH**, *SPM 150 Aarhus with KolibriSensor Atomic resolution, NC-AFM imaging on Au(111) at room temperature*. Berlin.
- [49]. **D. Hellmann**, *Nahfeldwärmeübertrag strukturierter Oberflächen*. Diplomarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Diplomarbeit, 2010.
- [50]. **T. Takahashi, H.Tokailin, T. Sagawa**, Angel-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of the unoccupied Band Structure of Graphite. *Physical Review B*. 1985, 32, 8317.
- [51]. **H. Hoppe, T. Glazel, M. Niggemann, A. Hinsch, M.C. Lux-Steiner, N.S. Sariciftci**, Kelvin Probe Force Microscopy on Conjugated Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Nano Letters*. 2005, 5, 2.
- [52]. **W. Zhou, F. Lin, L. Ren, X. Huang, C. Ran, S. Ding, H. Peng, Z. Liu**, Thermochemical Hole Burning Performance of TCNQ-Based Charge Transfer Complexes with Different Electrical Conductivities. *Nanotechnology*. 2008, 19, 235303.
- [53]. **L. Worbes**, *Entwicklung von Methoden zu Oberflächenrekonstruktion und Adsorbatbeseitigung von Proben zur Rasterthermomikroskopie*. Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Diplomarbeit, 2009.
- [54]. **S. Ernst**, *Optimisation of the preparation process for tips used in scanning tunneling microscopy*. MPI und TU Dresden, Dissertation 2006.
- [55]. **H. Ishii, N. Hayashi, E.Ito, Y. Washizu, K. Sugi, Y. Kimura, M. Niwano, Y. Ouchi, K. Seki**, Kelvin Probe Study of Band Bending at Organic

Semiconductor/Metal Interfaces: Examination of Fermi Level Alignment. *Physica Status Solidi*. 2004, 201, 1075.

[56]. **U. Zerweck-Trogisch**, *Auflösungsvermögen und Genauigkeit der Kelvinsondenmikroskopie und deren Anwendungen an molekularen Systemen*.

Technische Universität Dresden, Dissertation, 2007.

[57]. **H. O. Jacobs, P. Leuchtmann, O.J. Homan, A. Stemmer**, Resolution and Contrast in Kelvin Probe Force Microscopy. *Journal of Applied Physics*. 1998, 84, 1168.

[58]. **J. Schafferhans, A. Baumann, A. Wagenpfahl, C. Deibel, V. Dyakonov**, Oxygen Doping of P3HT:PCBM Blends: Influence on Trap States, Charge Carrier Mobility and Solar Cell Performance. *Organic Electronics*. 2010, 11, 1693.

[59]. **S. Jüchter**, *Bestimmung von Energieniveaus in Donor-Akzeptor-Systemen mit Hilfe von Zyklovoltammetrie*. Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Diplomarbeit, 2009.

[60]. **B. Ecker, J.C. Nalasco, J. Pallarés, L.F. Marsal, J. Posdorfer, J. Parisi, E. von Hauff**, Degradation Effects Related to the Hole Transport Layer in Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*. Veröffentlichung in Arbeit, 2011.

[61]. **C.H. Woo, B.C. Thompson, J. Kim, M.F. Toney, J.M.J. Fréchet**, The Influence of Poly(3-hexylthiophene) Regioregularity on Fullerene-Composite Solar Cell Performance. *Journal of the American Chemical Society*. 2008, 130, 16324.

[62]. **E. Bodeico, P. Morvillo**, A Fullerene Silirane Derivative to Improve the Open Circuit Voltage in a Polymer-Fullerene Solar Cell: a theoretical study. *Physica Status Solidi*. 2008, 2, 260.

[63]. **V.I. Krinichnyia, E.I. Yudanov**, Light-induced EPR spectroscopy of charge carriers photoinduced in polymer/fullerene bulk heterojunctions. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 2009, 1, 4.

[64]. **A. De Sio, T. Madena, R. Huber, J. Parisi, F. Dreschler, S. Neyshadt, E. Da Como, S. Esposito, E. von Hauff**, The Role of Phase Segregation in Tuning the Photovoltaic Performance of P3HT/PCBM Blends. *Veröffentlichung in Arbeit*. 2011.

[65]. **V. Shrotriya, J. Ouyang, R.J. Tseng, G. Li, Y. Yang**, Absorption Spectra Modification in Poly(3-hexylthiophene):Methanolfullerene Blend Thin Films. *Chemical Physical Letters*. 2005, 411, 138.

[66]. **A. De Sio**, *Device Optimization and Stability in Solution Processed Polymer Solar Cells*. Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Dissertation, voraussichtliche Veröffentlichung 2012.

[67]. **X. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, J.M. Kroon, M.A.J. Michels, R.A.J. Janssen**, Nanoscale Morphology of High-Performance Solar Cells. *Nano Letters*. 2005, 5, 579.

[68]. **R.A. Marsh, J.M. Hodgkiss, S. Albert-Seifried, R.H. Friend**, Effect of Annealing on P3HT:PCBM Charge Transfer and Nanoscale Morphology Probed by Ultrafast Spectroscopy. *Nano Letters*. 2010, 10, 923.

[69]. **C.G. Shuttle, R. Hamilton, B.C. O'Regan, J. Nelson, J.R. Durrant**, Charge-Density-Based Analysis of the Current-Voltage Response of Polythiophene/Fullerene Photovoltaic Devices. 2010, 107, 38.

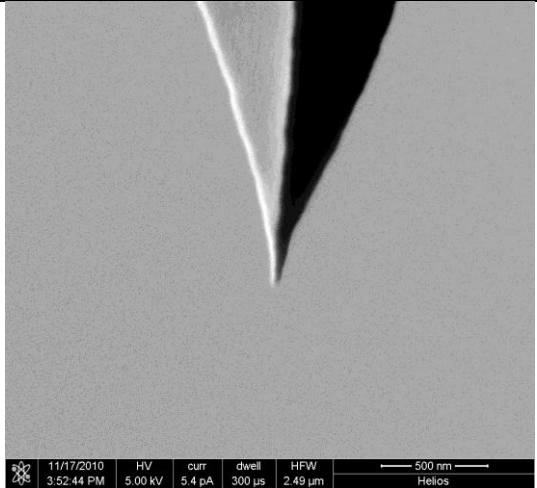
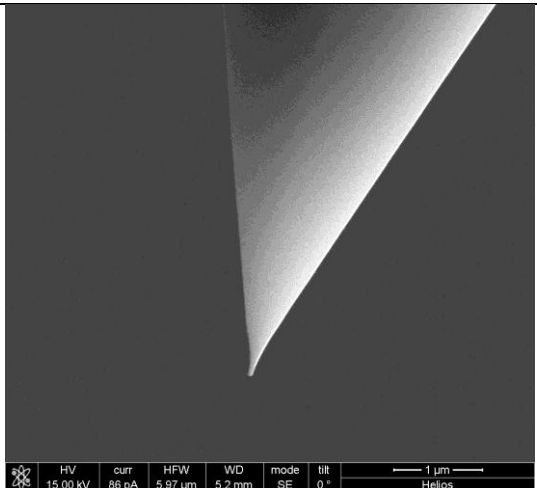
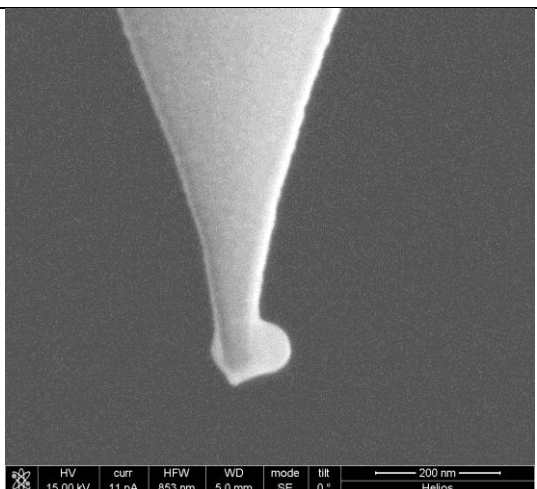
[70]. **S. van Bavel, E. Sourty, G. de With, J. Loos**, Three-Dimensional Nanoscale Organisation of Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Nano Letters*. 2009, 9, 507.

- [71]. **F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci**, Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*. 2003, 13, 85.
- [72]. **P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. D'Haen, P. Heremans, J. Poortmans, J.V. Manca**, P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Solar Cells: Relation Between Morphology and Electro-optical Characteristics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2006, 90, 2150.
- [73]. **Y. Gao, J.K. Grey**, Resonance Chemical Imaging of Polythiophene/Fullerene Photovoltaic Thin Films: Mapping Morphology-Dependent Aggregated and Unaggregated C=C Species. *Journal of the American Chemical Society*. 2009, 131, 9654.
- [74]. **K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, J.V. Manca**, On the Origin of the Open-Circuit Voltage of Polymer-Fullerene Solar Cells. *Nature Materials*. 2009, 8, 904.
- [75]. **Ch.J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N.S. Sariciftci, T. Fromherz, M.T. Rispens, L. Snchez, J.C. Hummeln** Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*. 2001, 11, 374.
- [76]. **G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert**, Open-Circuit Voltage Limit Caused by Recombination through Tail States in Bulk Heterojunction Polymer-Fullerene Solar Cells. *Applied Physical Letters*. 2010, 96, 113301.
- [77]. **G. Kalita, M Masahiro, W. Koichi, M. Umeno**, Nanostructured Morphology of P3HT:PCBM Bulk Heterojunction Solar Cells. *Solid State Electronics*. 2010, 54, 447.
- [78]. **B.T. de Villers, C.J. Tassone, S.H. Tolbert, B.J. Schwartz**, Improving the Reproducibility of P3HT:PCBM Solar Cells by Controlling the PCBM/Cathode Interface. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2009, 113, 18987.
- [79]. **S. Chen**, Work-Function Changes of Treated Indium-Tin-Oxide Films for Organic Light-Emitting Diodes Investigated Using Scanning Surface-Potential Microscopy. *Journal of Applied Physics*. 2005, 97, 073713.
- [80]. **C. Kim, B. Lee, H.J. Yang, H.M. Lee, J.G. Lee, H Shin**, Effects of Surface Treatments on Workfunction of ITO (Indium Tin Oxide) Films. *Journal of the Korean Physical Society*. 2005, 47, 417.
- [81]. **P.K. Biswas, A. De, L.K. Dua, L. Chkoda**, Workfunction of Sol-Gel Indium Tin Oxide (ITO) Film on Glass. *Applied Surface Science*. 2006, 253, 1953.
- [82]. **M. Zhang, Irfan, H. Ding, Y. Gao, C.W. Tang**, Organic Schottky Barrier Photovoltaic Cells Based on MoO_x/C₆₀. *Applied Physical Letters*. 2010, 96, 183301.
- [83]. **S.H. Lee, S.H. Han, H.S. Jung, H. Shin, J. Lee, J.H. Noh, S. Lee, I.S. Cho, J.K. Lee, J. Kim, H. Shin**, Al-Doped ZnO Thin Film: A New Transparent Conducting Layer for ZnO Nanowire-Based Dye-Sensitized Solar Cell. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010, 114, 7185.
- [84]. **J.B. You, X.W. Zhang, P.F. Cai, J.J. Dong, Y. Gao, Z.G. Yin, N.F. Chen, R.Z. Wang, H. Yan**, Enhancement of Field Emission of the ZnO Film by the Reduced Work Function and the Increased Conductivity via Hydrogen Plasma Treatment. *Applied Physical Letters*. 2009, 94, 262105.
- [85]. **X. Jiang, F.L. Wong, M.K. Fung, S.T. Lee**, Aluminum-Doped Zinc Oxide Films as Transparent Conductive Electrode for Organic Light-Emitting Devices. *Applied Physical Letters*. 2003, 83, 9.

- [86]. **T.W. Kim, D.C. Choo, Y.S. No, W.K. Choi, E.H. Choi**, High Work Function of Al-Doped Zinc-Oxide Thin Films as Transparent Conductive Anodes in Organic Light-Emitting Devices. *Applied Surface Science*. 2006, 253, 1917.
- [87]. **R. Jaramillo, S. Ramanathan**, Kelvin Force Microscopy Studies of Work Function of Transparent Conducting ZnO:Al Electrodes Synthesized under Varying Oxygen Pressures. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2011, 95, 602.
- [88]. **C. Hückstädt, S. Schmidt, S. Hufner, F. Forster, F. Reinert, M. Spingborg**, Work Funktion Studies of Rare-Gas/Noble Metals Absorption Systems using Kelvin Probe. *Physical Review B*. 2006, 73, 075409.
- [89]. **V.N. Prigodin, A.N. Samukhin, A.J. Epstein**, Variable Range Hopping in Low-Dimensional Polymer Structures. *Synthetic Metals*. 2004, 141, 155.
- [90]. **V.I. Arkhipov, H. Bässler**, Charge Carrier Transport in Diluted Hopping Systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996, 198, 242.

Anhang A

Elektronenmikroskopische Abbildung der verwendeten RKM-Spitzen

Spitzenbezeichnung/Kommentar:	REM-Abbildung:
tapneu • Spitze vor dem Einschleusen • in Ordnung	 11/17/2010 3:52:44 PM HV 5.00 kV curr 5.4 pA dwell 300 µs HFW 2.49 µm 500 nm Helios
tap23 • in Ordnung	 HV 15.00 kV curr 86 pA HFW 5.97 µm WD 5.2 mm mode SE tilt 0° 1 µm Helios
tap24 • in Ordnung	 HV 15.00 kV curr 11 pA HFW 853 nm WD 5.0 mm mode SE tilt 0° 200 nm Helios

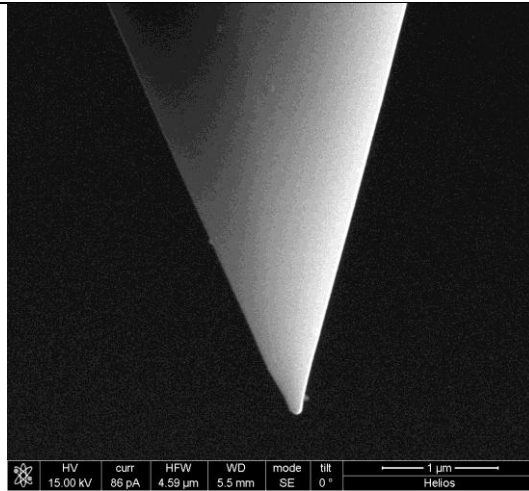
tap25

- in Ordnung



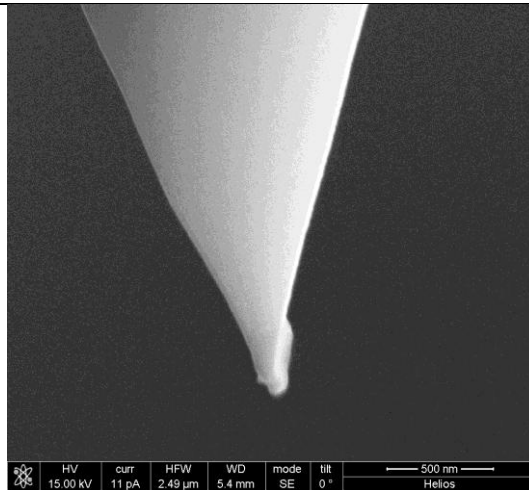
tap26

- Regelung instabil



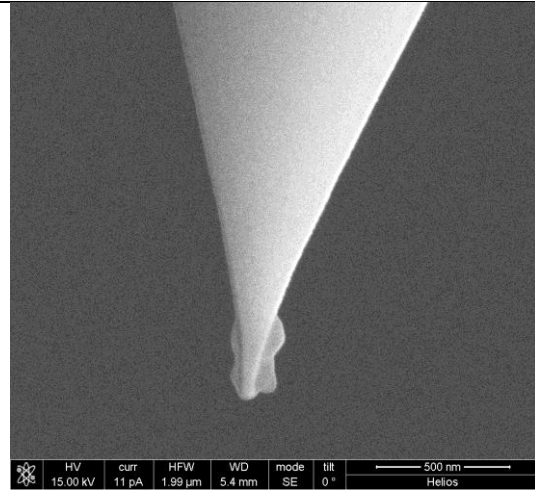
tap27

- Regelung instabil



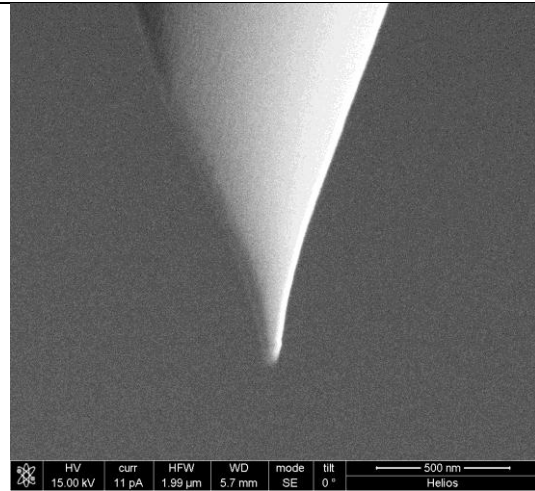
tap28

- Regelung instabil



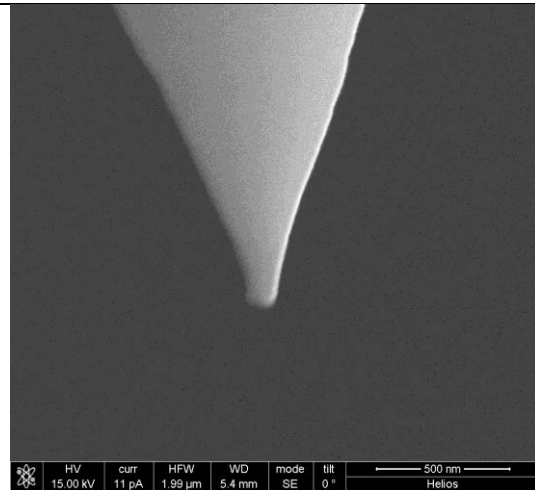
tap29

- in Ordnung



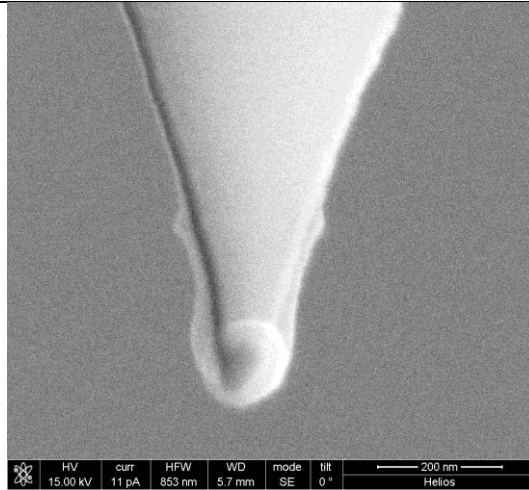
tap30

- in Ordnung



tap31

- Regelung instabil



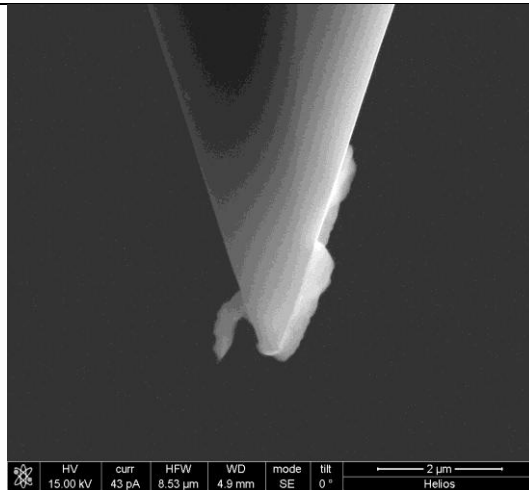
tap32

- in Ordnung



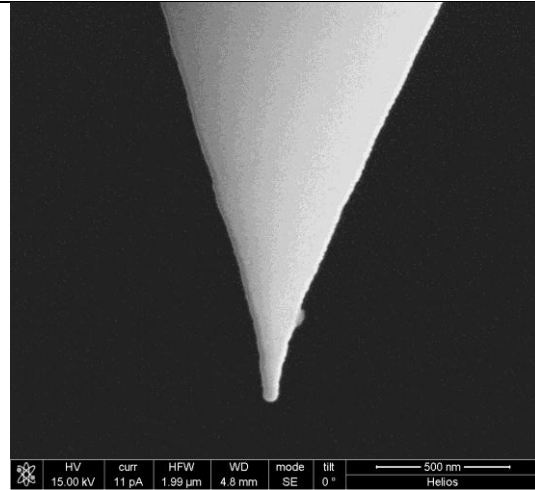
tap33

- keine Regelung möglich,
- Grobschritte stören Regelung



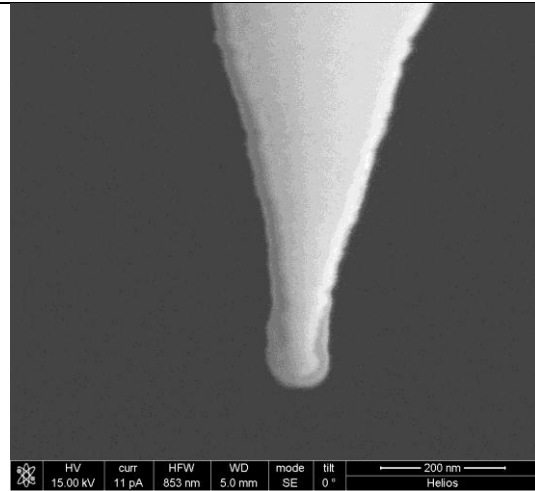
tap34

- in Ordnung



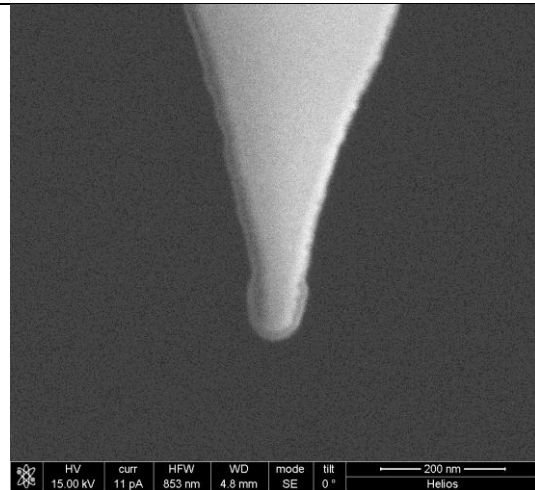
tap35

- in Ordnung



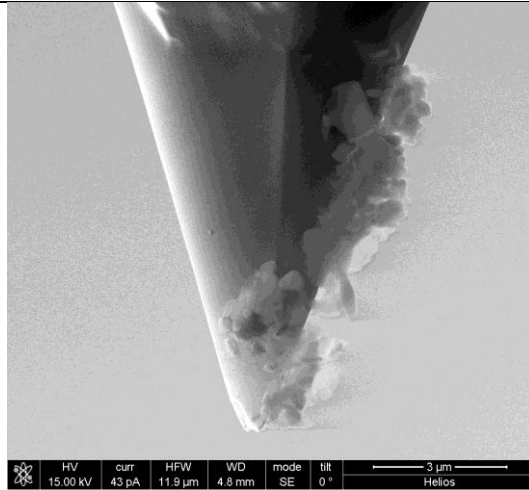
tap36

- in Ordnung



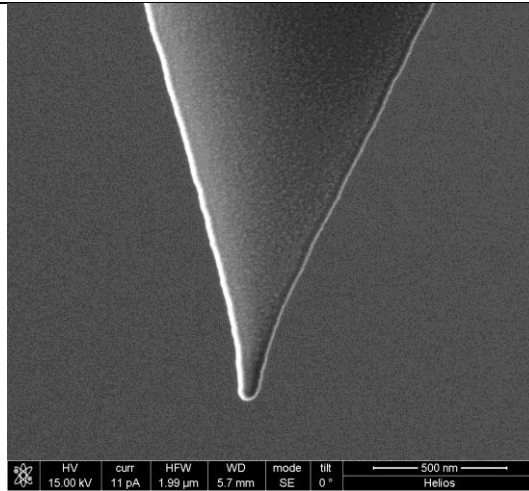
tap37

- keine Regelung möglich
- Grobschritte stören Regelung



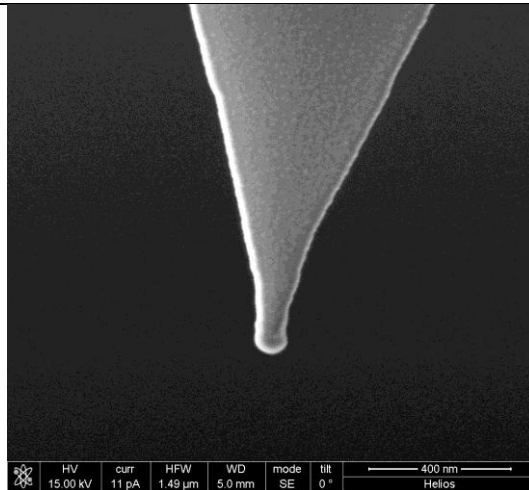
tap38

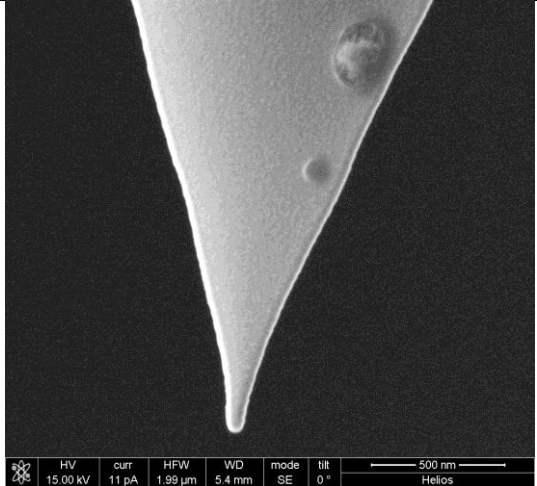
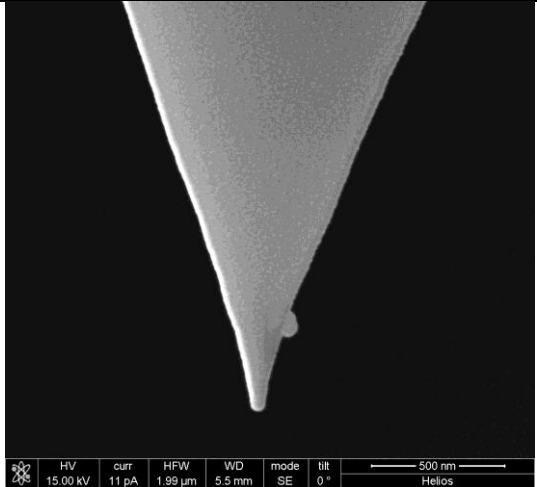
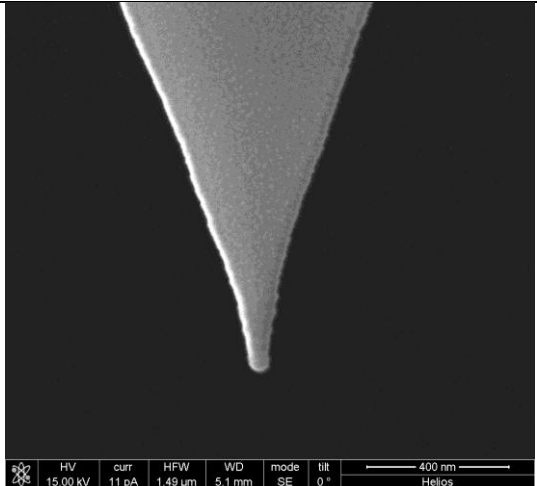
- in Ordnung

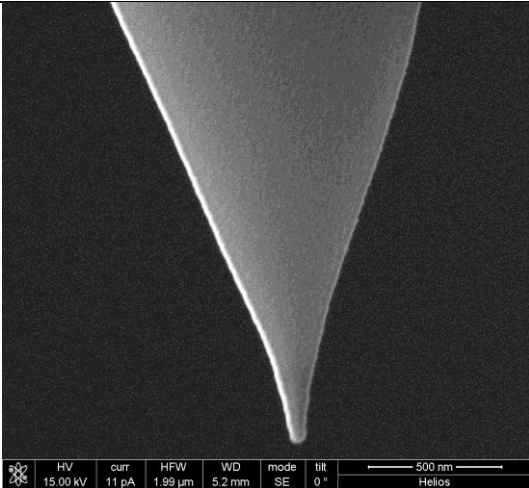
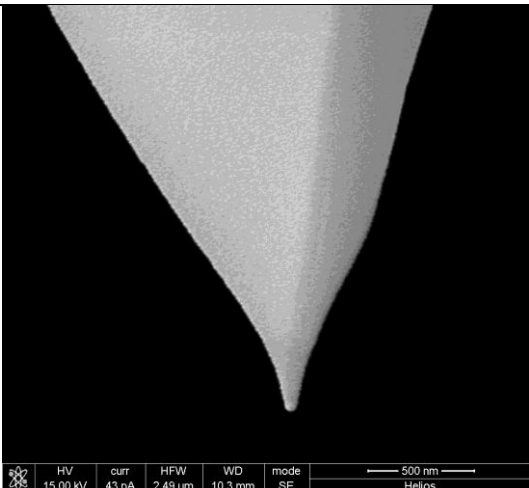


tap39

- in Ordnung

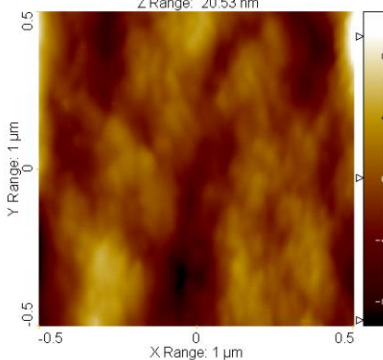
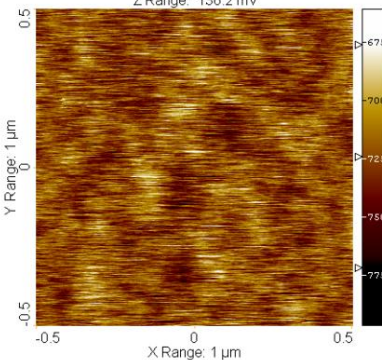
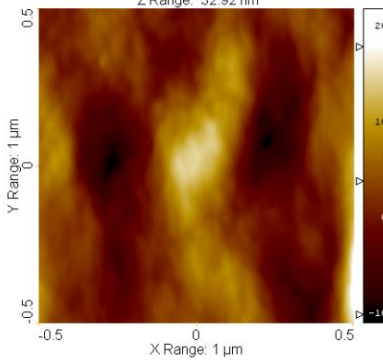
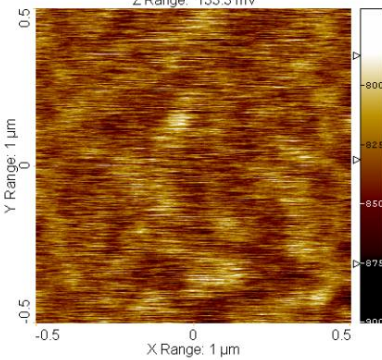
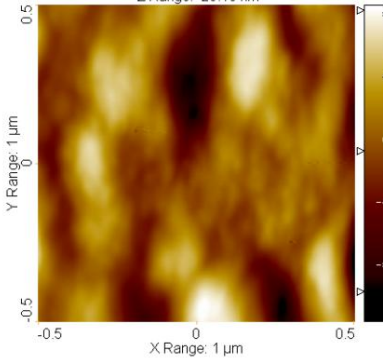
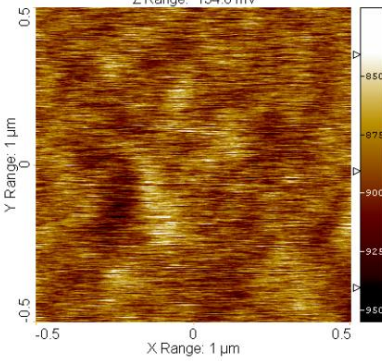
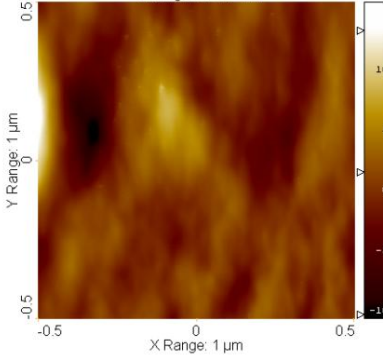
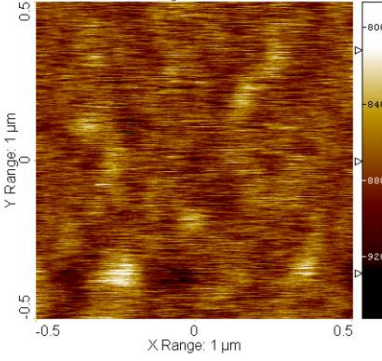


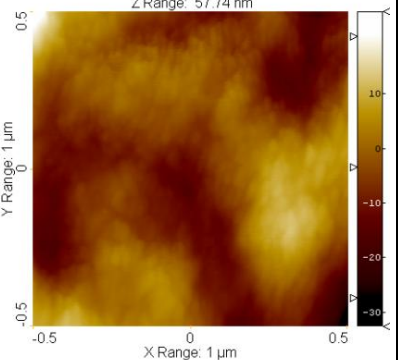
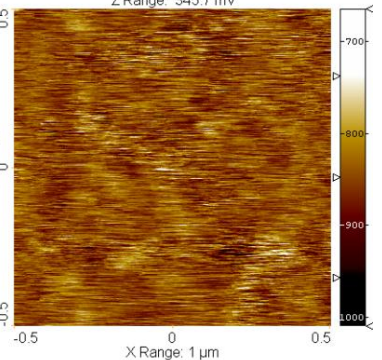
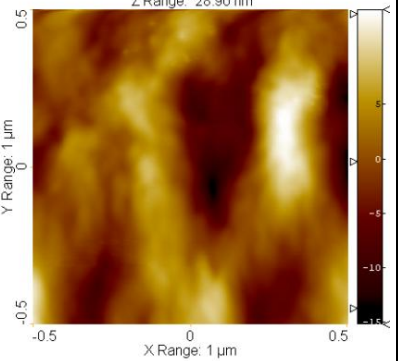
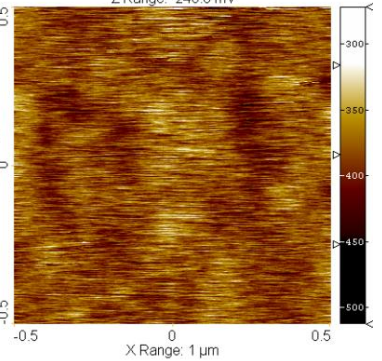
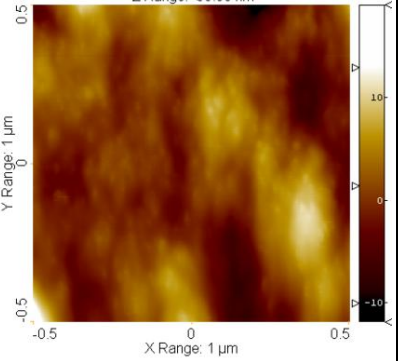
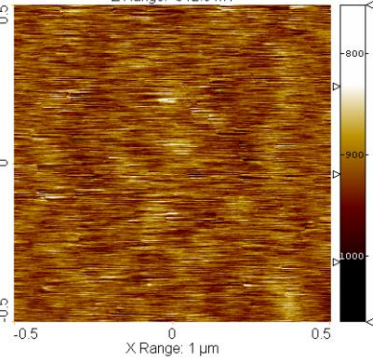
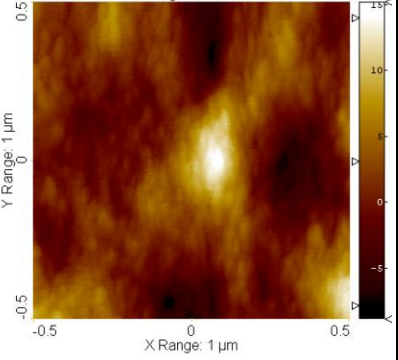
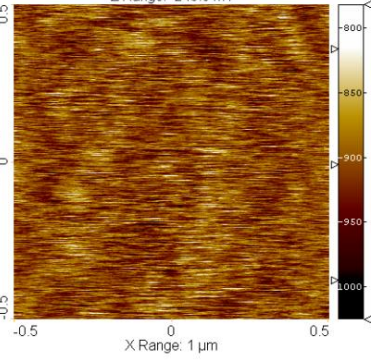
tap40 • in Ordnung	
tap41 • in Ordnung	
tap42 • in Ordnung	
tap43 • in Ordnung	beim Ausbau zerstört
tap44 • in Ordnung	beim Ausbau zerstört

tap44b • in Ordnung	beim Ausbau zerstört
tap44c • in Ordnung	beim Ausbau zerstört
tap45 • in Ordnung	
tap46 • in Ordnung	
tap46b • in Ordnung	beim Ausbau zerstört
tap46c • in Ordnung	beim Ausbau zerstört
RKM-Spitzen aus Kapitel 4.4 und 4.5 konnten auf Grund eines technischen Defekts des REM nicht abgebildet werden.	

Anhang B

Übersicht aller RKM- und Kontaktpotentialdifferenzmessungen der Honeywell-Proben:

Probe / Spitze	RKM	KPFM	Phi (eV)	z (nm) RMS
7054P tap34			4,866	2,7
73230 tap29			4,916	4,7
63470 tap30			4,891	3,2
73250 tap32			4,922	2,7

72600 tap35			4,938	7,1
73160 tap36			4,802	4,9
72690 tap38			4,944	3,5
Rieke tap39			4,957	3,6

Anhang C

Übersicht der Polymer-Eigenschaften

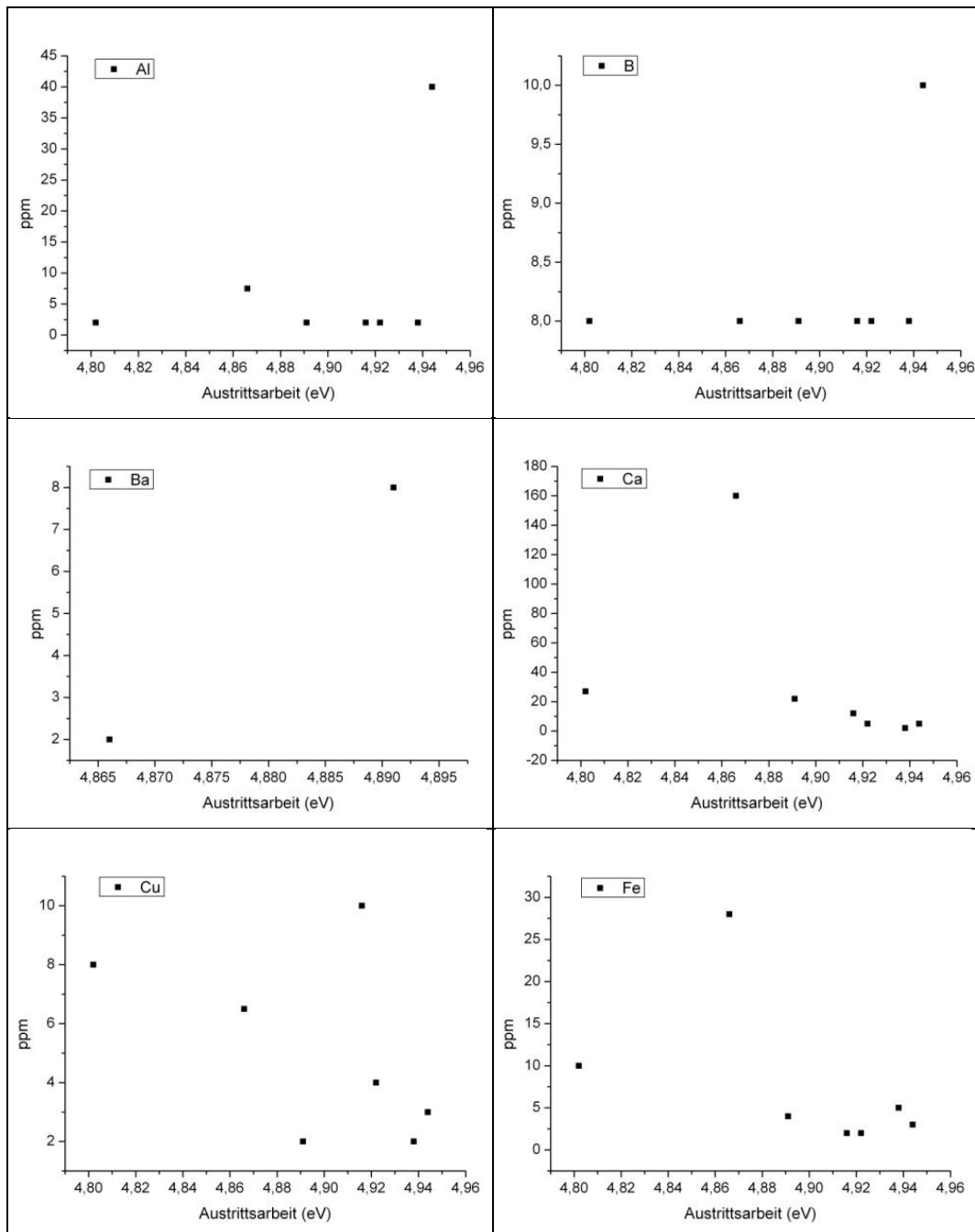
Probe	63470	7054P	72600	72690	73160	73230	73250	Rieke
Mn (g/mol)	10513	15066	12139	13330	14005	14300	13677	
Mw (g/mol)	21367	30094	24898	21936	24907	29057	27566	
pdi	2,03	2	2,05	1,65	1,61	1,61	2,02	
RR (%)	95,4	94,7	94,6	94,8	94,5	95,0	94,6	> 98,5
μ_{FET} (cm²/Vs)	0,025	0,01	0,037	0,04	0,051	0,014	0,014	
μ_{Celiv} ($\cdot 10^{-5}$ cm²/Vs)	1,83	2,56	2,95	1,95	1,88	2,07	1,31	1,99
Φ (eV)	4,891	4,866	4,938	4,944	4,802	4,916	4,922	4,957
$\Delta \Phi$ (eV)	0,02	0,04	0,07	0,06	0,04	0,03	0,04	0,06
n ($\cdot 10^{15}$/cm³)	4,47	5,75	4,24	5,20	4,52	5,67	10,99	

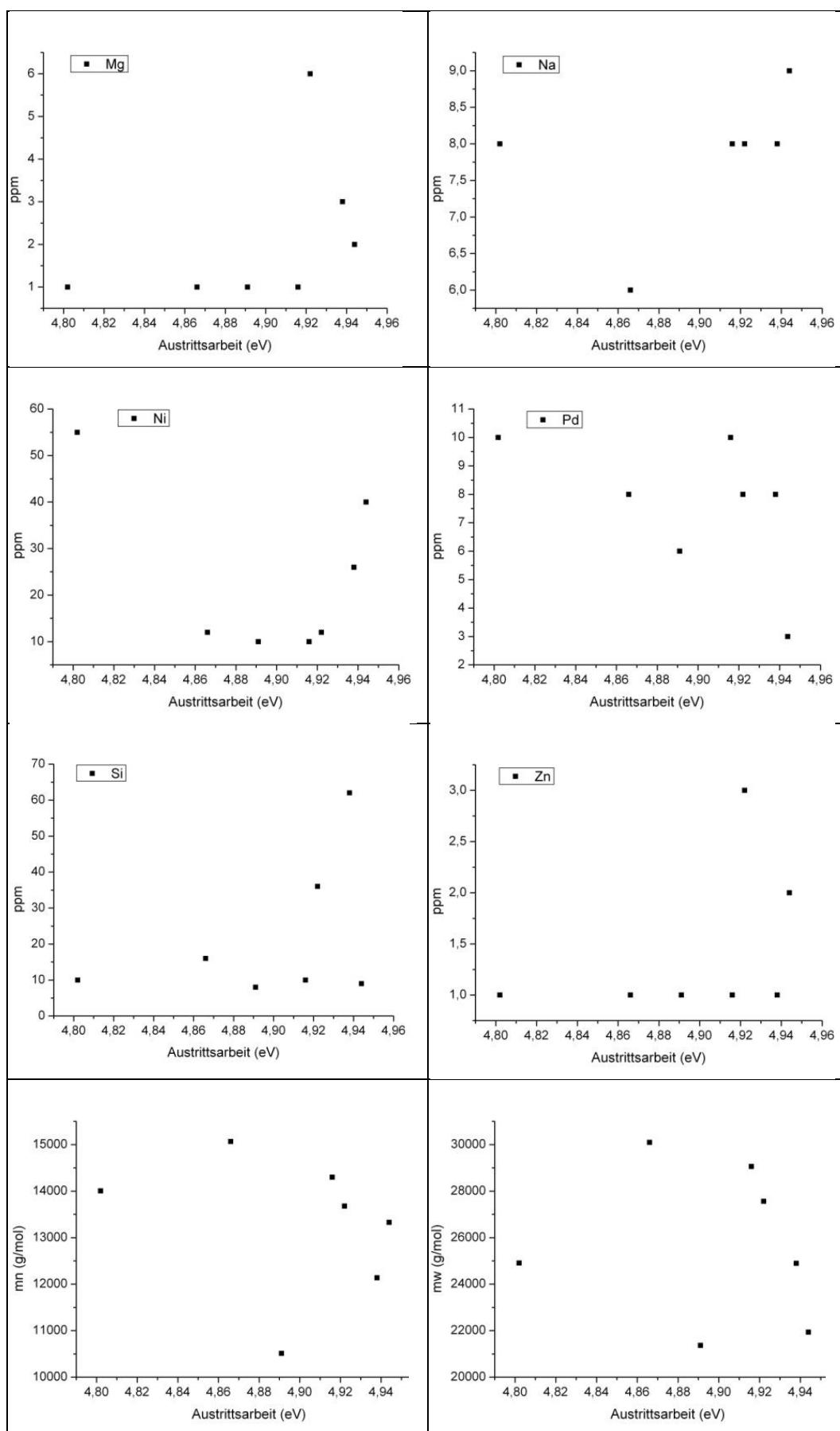
Metallpartikelkonzentration (ppm)

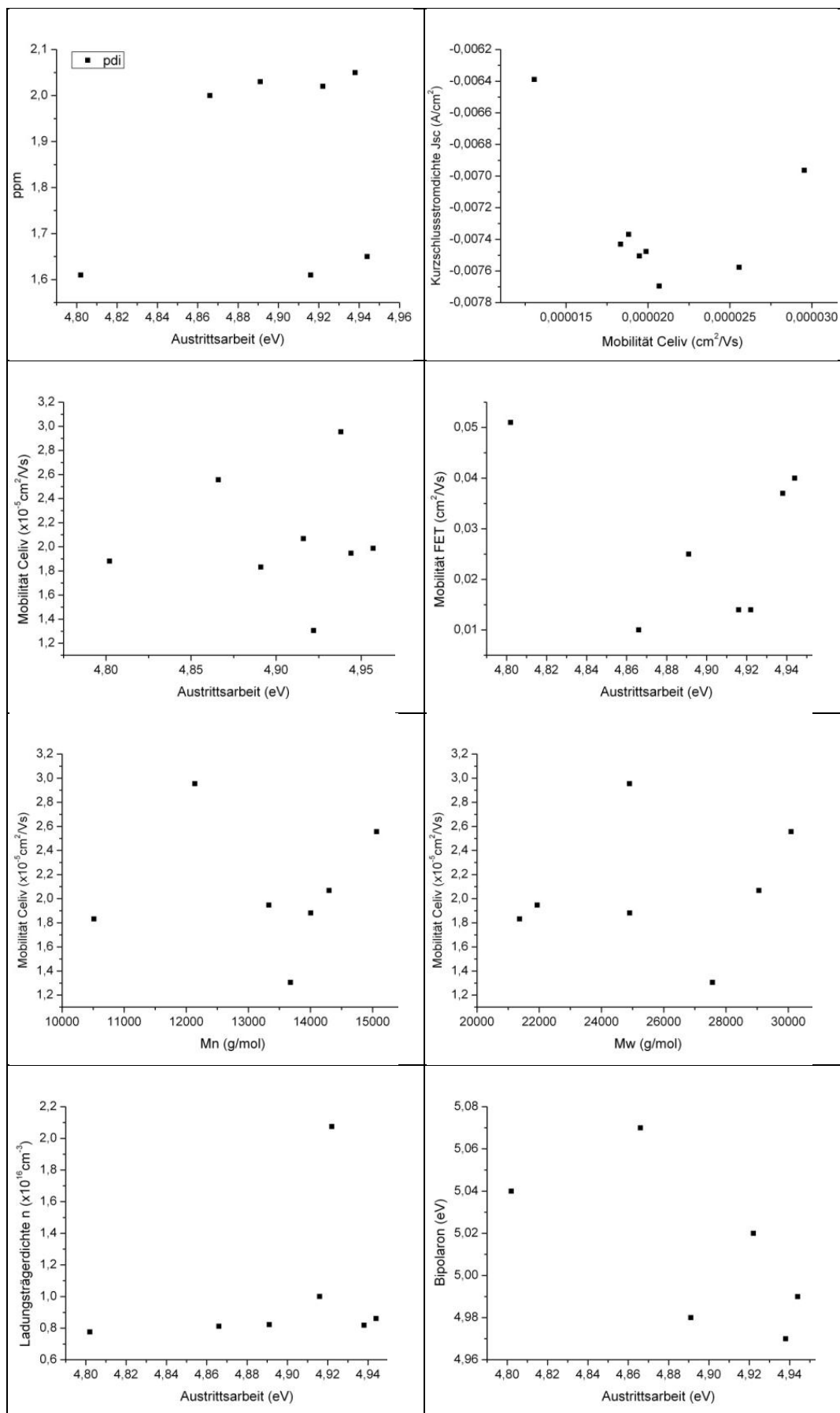
Probe	63470	7054P	72600	72690	73160	73230	73250
Al	<2	7,5	<2	40	<2	<2	<2
B	<8	<8	<8	<10	<8	<8	<8
Ba	<8	<2	---	---	---	---	---
Ca	22	160	<2	5	27	12	<5
Cu	<2	6,5	2	<3	8	10	4
Fe	4	28	5	<3	10	<2	<2
Mg	1	1	3	<2	<1	<1	6
Na	n.d.	6	<8	9	<8	<8	<8
Ni	<10	<12	26	40	55	<10	12
Pd	<6	<8	<8	<3	<10	<10	<8
Si	8	16	62	9	<10	<10	36
Zn	1	<1	1	2	<1	<1	3

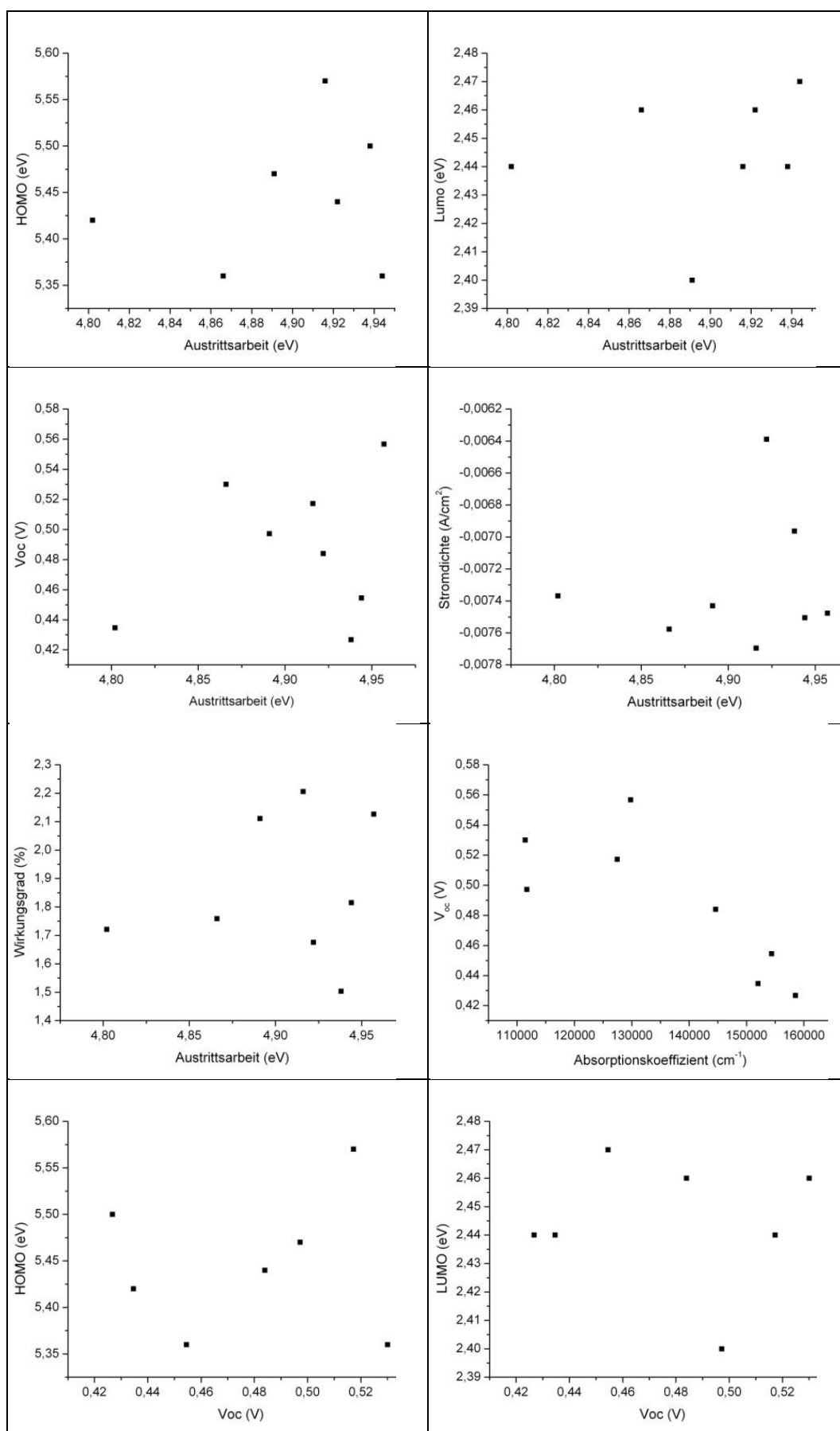
Anhang D

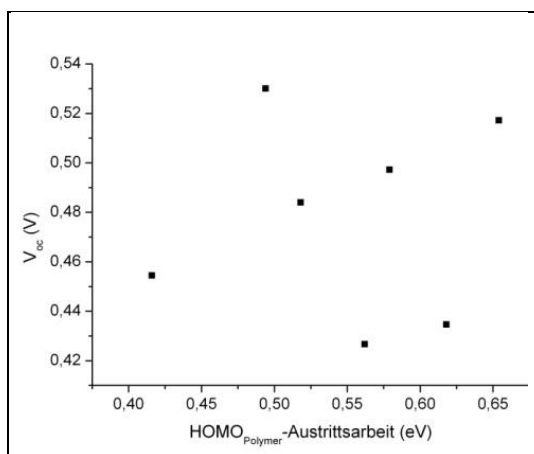
Graphische Betrachtung möglicher Zusammenhänge ausgewählter Kenngrößen und Materialeigenschaften











Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mich in den letzten drei Jahren unterstützt und damit zum Gelingen meiner Doktorarbeit beigetragen haben.

Der Arbeitsgruppe von Achim Kittel (insbesondere David Hellmann für die Herstellung der Proben invertierten Goldkugeln in Kapitel 3.3.2 und Ludwig Worbes) danke ich für die Unterstützung bei der Präparation von Proben für die UHV-Mikroskopie und für die Weitergabe ihrer enormen Erfahrung im Umgang mit UHV-Systemen.

Aus meiner Arbeitsgruppe möchte ich mich besonders bei Bernhard Ecker für die schöne Zusammenarbeit und die Ermittlung der Ladungsträgerdichten in Kapitel 4.1 sowie Antonietta de Sio für die Präparation und elektrischen Charakterisierung der Proben in Kapitel 4.3 bedanken.

Mein Dank geht auch an Holger Koch, Wilhelm Jürgens und Matthias Macke („kein Problem, liegt morgen früh fertig auf deinem Schreibtisch“) für ihre Unterstützung bei allen technischen Fragestellungen.

Jürgen Parisi, Ingo Riedel und Elizabeth von Hauff möchte ich für die intensive Unterstützung beim Anfertigen der Dissertation danken.

Der EWE AG, Oldenburg danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der EWE-Nachwuchsgruppe.

Für die ausgiebigen Korrekturen und die Unterstützung im Laufe der Durchführung dieser Arbeit bedanke ich mich bei meiner Freundin Kirsten Klaassen. Danke für Deine Geduld!

Lebenslauf

Schulausbildung

1983 – 1987 Grundschule Egels

1987 – 1996 Integrierte Gesamtschule Aurich – West

Abschluss: Abitur

Zivildienst

1996 – 1997 Individuelle Schwerstbehinderten-Betreuung

Ausbildung

1998 – 2001 Ausbildung zum Radio- und Fernsehtechniker

Arbeitsverhältnis

02.2001 – 07.2001 Anstellung als Radio- und Fernsehtechniker

seit 08.2007 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Carl v. Ossietzky
Universität Oldenburg

Hochschulstudium

10.2001 – 09.2003 Studium der Physik an der TU Braunschweig,
Vordiplom

10.2003 – 04.2007 Studium der Physik an der Carl von Ossietzky
Universität Oldenburg

Abschluss: Diplom-Physiker

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Die Dissertation hat weder in Teilen noch in ihrer Gesamtheit einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen. Ebenso wurde die Dissertation bislang weder in Teilen noch als Ganzes veröffentlicht.

Oldenburg, den 21. April 2011

Thomas Madena

ENDE