

Der Einfluss zusätzlicher Fallenzustände
auf die Transporteigenschaften
niedermolekularer Lochleiter und
Hybrid-Solarzellen

Von der Universität Bayreuth
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Claus Jäger

Geboren am 4. Dezember 1972 in Waldsassen

1. Gutachter: Prof. Dr. D. Haarer
2. Gutachter: Prof. Dr. A. Seilmeier

Tag der Einreichung: 8. August 2003
Tag des Kolloquiums: 16. Dezember 2003

Acti iucundi labores - Angenehm sind die erledigten Arbeiten.

M. T. Cicero (106-43 v. Chr.) [1]

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis	viii
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	3
1.2 Ziel und Aufbau dieser Arbeit	3
2 Physikalische Grundlagen	5
2.1 Organische Halbleiter	5
2.1.1 Grundlegende Eigenschaften organischer Halbleiter	5
2.1.2 Metall-Halbleiter-Kontakte	7
2.2 Ladungsträgererzeugung und Rekombination	9
2.2.1 Ladungsträgererzeugung	9
2.2.2 Rekombinationsprozesse	12
2.3 Ladungstransport in organischen Halbleitern	13
2.3.1 Was ist eine Falle?	13
2.3.2 Dunkelleitung und raumladungsbegrenzte Ströme	14
2.3.3 Photoleitung, Photostrom und effektiver Gain	15
2.3.4 Gaußscher und dispersiver Transport	16

2.3.5	Die wichtigsten Transportmodelle	19
2.3.6	Ladungstransport in organischen Halbleitern bei Anwesenheit von zusätzlichen Fallenzuständen	28
2.4	Solarzellen	37
2.4.1	Der photovoltaische Effekt	37
2.4.2	Prinzip der Hybrid-Solarzelle	38
2.4.3	Die wichtigsten Kenngrößen photovoltaischer Bauelemente	41
3	Verwendete Messmethoden	43
3.1	Time-of-Flight-Methode (Pulsbelichtung)	43
3.1.1	Prinzip	43
3.1.2	Messaufbau	45
3.1.3	Das Computer-Messprogramm	47
3.1.4	Auswertemethoden	49
3.2	Photoleitungsmessung (Dauerbelichtung)	50
3.3	Photovoltaische Charakterisierung	52
3.4	Prinzip der Spektralellipsometrie	54
4	Untersuchte Materialien	57
4.1	Lochtransportmaterialien	57
4.2	Farbstoff	61
5	Probenpräparation und Optimierungsarbeiten	63
5.1	Probenpräparation für TOF-Experimente	63
5.2	Solarzellenpräparation und Optimierung	64
5.2.1	Herstellung einer Hybrid-Solarzelle	64
5.2.2	Charakterisierung und Optimierung der Blockierschicht . .	66
5.2.3	Optimierung und Kontrolle der Porenfüllung der nanoporösen TiO ₂ -Schicht	75

6	Dotierung eines niedermolekularen Lochleiters mit Fallen	79
6.1	Ladungsträgererzeugung in TPD-Mischsystemen	80
6.2	Rekombination in TPD-Mischsystemen	82
6.3	Beweglichkeitsmessungen an TPD-Mischsystemen	83
6.3.1	Fallenfreier Transport im undotierten DMe-TPD	84
6.3.2	Variation der Fallenkonzentration und -tiefe	88
6.4	Diskussion der Beweglichkeitsmessungen	98
6.4.1	Simulationen im Hoesterey-Letson-Formalismus	99
6.4.2	Grenzen des Hoesterey-Letson-Formalismus	102
6.4.3	Simulationen im Rahmen der EMA-Theorie	106
6.5	Der Einfluss der Ladungsträgerbeweglichkeit auf die Photovoltaik	112
6.5.1	Strom-Spannungs-Kennlinien	112
6.5.2	IPCE-Untersuchungen	115
7	Zusammenfassung	119
8	Summary	122
A	Eichkurven des Kryostaten	125
B	Referenzspektren für die Solarzellencharakterisierung	127
C	Weitere Parameter im Hopping-Modell	129
D	Liste eigener Veröffentlichungen	131
	Literaturverzeichnis	136

Abbildungsverzeichnis

2.1	Vergleich eines klassischen Halbleiters mit einem amorphen organischen Halbleiter	6
2.2	Schematische Darstellung eines Ohmschen- und eines Schottky-Kontakts	8
2.3	Schema der intrinsischen und extrinsischen Ladungsträgererzeugung	10
2.4	Berechnete Dissoziationswahrscheinlichkeiten	11
2.5	Unterscheidung zwischen flachen und tiefen Fallen	14
2.6	Vergleich von gaußischem und dispersivem Transport	17
2.7	Typische Stromtransienten für verschiedene Transportarten	18
2.8	Energieverteilung und Ladungstransport beim Multiple-Trapping-Modell	21
2.9	Hopping-Transport von Ladungsträgern innerhalb der DOS	24
2.10	Veränderter Ladungstransport durch Dotierung mit zusätzlichen Fallenzuständen	28
2.11	Effektive Breite der DOS	30
2.12	Schema eines p-n-Übergangs	38
2.13	Schematische Darstellung einer Hybrid-Solarzelle	39
2.14	Energieschema einer Hybrid-Solarzelle	40
2.15	U-I-Kennlinie einer Solarzelle unter Beleuchtung	41
3.1	Prinzip der Time-of-Flight-Methode	44
3.2	Aufbau der Time-of-Flight-Messapparatur	45
3.3	Darstellung des TOF-Messprogramms	48

3.4	Aufbau der Photoleitungsmessung	50
3.5	Spektrale Verstärkung in Ein- und Zweischicht-Photorezeptoren .	51
3.6	Schematischer Aufbau der Solarzellen-Messeinheit	52
3.7	Darstellung des Solarzellen-Messprogramms	53
3.8	Schematischer Aufbau eines Ellipsometers	56
4.1	Verwendete TPD-Derivate	58
4.2	Absorptionsspektren der TPD-Derivate	59
4.3	Strukturformel des verwendeten Ruthenium-Farbstoffs mit zugehörigem Absorptionsspektrum	61
5.1	Aufbau der Proben für die TOF-Messungen	63
5.2	Aufbau der Hybrid-Solarzelle	65
5.3	Gemessene und berechnete wellenlängenabhängige Psi- und Delta-Werte eines beschichteten Glassubstrats	67
5.4	REM-Bilder von verschiedenen dicken TiO ₂ -Blockierschichten	69
5.5	Gemessene und berechnete wellenlängenabhängige Psi- und Delta-Werte (FTO-Substrate)	71
5.6	Dicke der Blockierschicht	72
5.7	Strom-Spannungs-Kennlinien in Abhängigkeit von der Dicke der Blockierschicht	73
5.8	Einfluss der Blockierschichtdicke auf die photovoltaischen Parameter	74
5.9	Vergleich des Eindringverhaltens von Lochtransportmaterialien in die nanoporöse Schicht	76
5.10	Einfluss der Lochleiterkonzentration auf das Füllungsverhalten der nanoporösen Schicht	77
6.1	Schematische Darstellung der Energieniveaus	79
6.2	Ladungsträgererzeugungseffizienz von DMe-TPD	81
6.3	Intensitätsabhängige Photoleitungsmessungen	82
6.4	Auftragung des Photostroms gegen die Lichtintensität	83
6.5	Steigungsparameter r für verschiedene TPD-Mischungen	84

6.6	Normierte Photostromtransiente von DMe-TPD	85
6.7	Steigungen m_1 und m_2 der Transienten für verschiedene Temperaturen	86
6.8	Temperaturabhängige Poole-Frenkel-Darstellung für DMe-TPD . .	87
6.9	Photostromtransienten für verschiedene Dotierungskonzentrationen von NTDATA	89
6.10	Steigungen m_1 und m_2 der Transienten für verschiedene Konzentrationen von NTDATA und variabler Temperatur	91
6.11	Temperaturabhängige Poole-Frenkel-Darstellung für eine Mischung aus DMe-TPD und 0.5 Gew.% NTDATA	92
6.12	Poole-Frenkel-Darstellung für vergleichbare Mischungskonzentrationen aber unterschiedlicher Fallentiefe	93
6.13	Poole-Frenkel-Darstellung für verschiedene Dotierungskonzentrationen von NTDATA	94
6.14	Beweglichkeit in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und Fallentiefe bei 298 K und fester Feldstärke	95
6.15	Temperaturabhängige Nullfeldbeweglichkeiten für die verschiedenen Dotierungssubstanzen	96
6.16	Gemessene σ -Werte gegen die Fallenkonzentration	98
6.17	Simulationsergebnisse bei Variation von σ	99
6.18	Simulationsergebnisse bei Variation von $k_B T$	100
6.19	$(\sigma_{\text{eff}}/\sigma)^2$ gegen die Fallenkonzentration zusammen mit den berechneten Werten	101
6.20	Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Fallenkonzentration . . .	103
6.21	Normierte Beweglichkeit in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration bei 298 K und fester Feldstärke	104
6.22	Auftragung kritische Konzentration $c_{1/2}$ gegen die Fallentiefe E_t .	105
6.23	Simulation und gemessene konzentrationsabhängige Beweglichkeitswerte für drei Fallentiefen	107
6.24	Simulation und gemessene temperaturabhängige Beweglichkeitswerte für zwei Konzentrationen	108
6.25	Simulation und gemessene temperaturabhängige Beweglichkeitswerte für einen erweiterten Konzentrationsbereich	109

6.26	Simulation von $(\sigma_{\text{eff}}/\sigma_0)^2$ im Vergleich zu den gemessenen Werten	110
6.27	Typische Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle mit DMe-TPD als Lochleiter	112
6.28	I_{SC} gegen die Nullfeldbeweglichkeit	113
6.29	Intensitätsabhängige photovoltaische Parameter für einige Solarzellen mit unterschiedlichem Lochleiter	114
6.30	IPCE-Kurve und zugehöriges Absorptionsspektrum der Solarzelle	115
6.31	Solarzelleneffizienz und IPCE-Werte bei 365 nm und 550 nm für alle Solarzellen in Abhängigkeit von der Beweglichkeit	116
6.32	Steigungsparameter r aus den intensitätsabhängigen Messungen und die zugehörigen IPCE-Spektren der Solarzellen	117
6.33	Ladungstransport bei unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten .	118
A.1	Eichkurve für den Stickstoffkryostaten (nur Heizen)	125
A.2	Eichkurve für den Stickstoffkryostaten (Heizen und Kühlen) . . .	126
B.1	Vergleich der Spektren für AM1.0- und AM1.5 Global-Bedingung	127
B.2	Sonnenspektren für AM1.5 Direkt- und Global-Bedingung	128
C.1	Konzentrationsabhängige Werte des räumlichen Unordnungsparameters Σ	130
C.2	Konzentrationsabhängige Werte von C und $\mu_0(T \rightarrow \infty)$	130

Tabellenverzeichnis

4.1	Materialparameter der verwendeten Lochleiter	59
4.2	Mischungen der Lochleiter in Gewichtsprozent	60
6.1	Bestimmte Parameter im Hopping-Modell für DMe-TPD	88
6.2	Gemessene energetische Unordnung σ für alle Dotierungskonzentrationen	97

Abkürzungen

Alu	Aluminium
CDM	'Correlated disorder model'
CGL	Ladungserzeugungsschicht ('Charge generation layer')
CT	Charge-Transfer
CTL	Ladungstransportschicht ('Charge transport layer')
CTRW	'Continuous-Time-Random-Walk'
CV	Cyclovoltammetrie
DOS	Dichte der Transportzustände ('Density of states')
DSC	'Differential scanning calorimetry'
EMA	'Effective-medium approach'
FTO	Flouriertes Zinnoxid ('Flourinated tin oxide')
FF	Füllfaktor
GDM	Hopping-Modell ('Gaussian disorder model')
HLF	Hoesterey-Letson-Formalismus
HTL	Lochtransportschicht ('Hole transport layer')
HTM	Lochleiter ('Hole transport material')
HOMO	'Highest occupied molecular orbital'
IPCE	Externe Quantenausbeute ('Incident photon to current efficiency')
I_{sc}	Kurzschlussstrom ('Short circuit current')
LUMO	'Lowest unoccupied molecular orbital'
U_{oc}	Leerlaufspannung ('Open circuit voltage')
OLED	Organische Leuchtdiode
SCLC	'Space charge limited current'
TOF	'Time-of-Flight'
TSC	'Thermally stimulated current'
TSL	'Thermally stimulated luminescence'

Kapitel 1

Einleitung

Energie ist die Grundlage für die Funktionsfähigkeit eines modernen Industriestaates. Ohne eine ausreichende Energieversorgung wäre der heute erreichte Lebensstandard nicht vorstellbar, denn in praktisch allen Lebensbereichen, wie der Kommunikation, dem Transport und der Produktion, sind wir auf Energie in Form von Elektrizität oder Kraftstoffen angewiesen.

Da etwa 80% der weltweiten Energieproduktion durch fossile Brennstoffe getragen wird [2] und deren Kapazität begrenzt ist, werden diese Vorkommen bei einer Stagnation des gegenwärtigen Verbrauchs im Laufe dieses Jahrhunderts erschöpft sein. Bei zunehmender Industrialisierung von Schwellen- bzw. Entwicklungsländern wie z.B. China oder Indien wird sich der Energiebedarf jedoch noch weiter erhöhen und dieses Problem zusätzlich verschärfen. Die Nutzung der Kernkraft, die etwa 7% der weltweiten Energie liefert, wird diesen Engpass nicht alleine überwinden können, da insbesondere das Problem der Entsorgung der ausgebrannten Brennelemente nicht gelöst ist.

In der Zukunft wird folglich die Bedeutung erneuerbarer und umweltfreundlicher Energieproduktion, deren Gesamtanteil zur Zeit bei etwa 14% liegt, stetig wachsen müssen. Hiervon wird 80% durch Verwertung von Biomasse, 16.7% durch Wasserkraft und 2.9% aus Erdwärme gewonnen. Nur einen sehr geringen Anteil von 0.4% teilen sich momentan Wind und Solarenergie [2].

Die Sonne strahlt mit etwa $3 \cdot 10^{24}$ J/Jahr etwa 10000 mal mehr Energie auf die Erde ein als weltweit benötigt wird. Durch Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 10%, die etwa 0.1% der Erdoberfläche bedecken würden, könnte diese jährliche Energiemenge gewonnen werden [3]. Die Wachstumspotentiale der Sonnenenergie sind also enorm. Aber sie erfordern auch ein großes Investitionsvolumen in die alternative Technik. So konnte Deutschland in den letzten Jahren aufgrund staatlicher Förderprogramme hohe Zuwachsraten bei der alternativen Energiegewinnung verzeichnen [2]. Besonders interessant ist die Anwendung von Solarzellen in Ländern mit dünner Besiedlung, ohne zentrale Energieversorgung und hoher

Sonneneinstrahlung wie zum Beispiel in Afrika.

Allerdings sind die Herstellungskosten der Solarzellen zu hoch, als dass sie konkurrenzfähig zu den etablierten Energieformen eingesetzt werden könnten. Die meisten Solarzellen werden immer noch aus dem teuren kristallinen oder polykristallinen Silizium hergestellt (Modul-Wirkungsgrad: 9-15% [3]). Zwar gewinnen die etwas kostengünstigeren aber auch weniger effizienten ($\sim 7\%$) Dünnschichtsysteme aus amorphen Silizium immer mehr an Bedeutung [2], jedoch muss die Entwicklung noch preisgünstigerer Systeme weiter intensiviert werden. Eine kostengünstige Alternative könnten organische Solarzellen-Systeme sein, bei denen im Allgemeinen auf teure Reinraumtechnik bei der Herstellung verzichtet werden kann. Es existieren mittlerweile eine Vielzahl vielversprechender Konzepte wie zum Beispiel die so genannte Plastiksolarzelle aus einer Mischung des Polymers PPV und dem Fulleren C_{60} [4-6], die von der Firma SIEMENS weiterentwickelt wird. Ebenso interessant ist die teilorganische Hybrid-Solarzelle, die erstmals von GRÄTZEL et al. [7] vorgestellt wurde und die auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird.

Unter Verwendung einer farbstoffsensibilisierten nanoporösen Halbleiterschicht und eines Flüssigelektrolyten wurden dabei Effizienzen von etwa 10% unter AM1.5-Beleuchtung erreicht. Die entsprechende Feststoffzelle weist einen Wirkungsgrad von maximal 3.2% auf [8]. Immer wieder werden neue Konzepte vorgeschlagen [9,10], so dass sich bei der Solarzellenforschung mittlerweile eine große Dynamik entwickelt hat.

Die Wirkungsgrade und vor allem die Stabilität dieser Zellen sind zur Zeit für Anwendungen noch zu gering, jedoch stehen andere organische Funktionsmaterialien kurz vor der Marktreife. Bei Druckern sind sie bereits etabliert [11] und erste Produkte organischer Leuchtdioden (OLEDs) sind bereits erhältlich. So bestehen zum Beispiel die Displays in Autoradios der Firma PIONEER oder bei Rasierern der Firma PHILIPS bereits aus dieser zukunftsweisenden Technologie. Die OLED-Displays bieten im Vergleich zu Flüssigkristallbildschirmen deutlich kürzere Ansprechzeiten und eine bessere Farbdarstellung, jedoch weisen sie noch eine geringere Lebensdauer auf, so dass in naher Zukunft noch keine breite Anwendung der OLEDs als Bildschirme zu erwarten ist.

Bei organischen Solarzellen sind die Marktchancen noch nicht so deutlich abzusehen. Jedoch wären zunächst vor allem für dünne, flexible und sehr kostengünstige Produkte in Kombination mit OLEDs interessante Anwendungen bei Verpackungen und in der Werbung denkbar, bei denen auch geringere Effizienzen und Lebensdauern ausreichen würden. Erst nach weiterer Verbesserung der Wirkungsgrade und der Stabilität der Zellen ist ein Beitrag der organischen bzw. teilorganischen Solarzellen zur Stromerzeugung im großen Stil möglich.

1.1 Motivation

Wird eine farbstoffsensibilisierte Solarzelle mit Licht bestrahlt, so wird die maximal erreichbare Effizienz hauptsächlich durch Prozesse wie Ladungsträgererzeugung, -transport und -rekombination bestimmt. Die Generierung freier Ladungsträger ist vor allem abhängig von der Höhe der Absorption des Farbstoffs, der Excitonendiffusionslänge sowie der Größe der aktiven Oberfläche, die die Ladungstrennung unterstützt. Der Ladungstransport wird durch die effektive Beweglichkeit und die Leitfähigkeit des Materials beeinflusst, wobei hier die Fallenproblematik und die Rekombination freier Ladungen eine wichtige Rolle spielen. Durch Dotierung mit Akzeptoren lässt sich die Leitfähigkeit organischer Lochleiter gezielt variieren. Meist stand hier die Anwendung der Materialien in OLEDs im Mittelpunkt [12–15]. Aber auch der Wirkungsgrad von Solarzellen konnte durch Dotierung deutlich gesteigert werden [16].

Der Einfluss der Ladungsträgerbeweglichkeit auf die Effizienz von Solarzellen wurde bislang jedoch kaum untersucht. Meist finden sich in Veröffentlichungen Bemerkungen derart, dass die Materialien für Solarzellen hohe Beweglichkeiten aufweisen sollen [17] oder dass die Effizienzen durch geringe Beweglichkeiten eingeschränkt sind [18, 19], da der Strom stark beeinflusst wird [20]. Berechnungen des Stromes über Diffusionsgleichungen in Abhängigkeit von der Probendicke ergaben, dass es einen deutlichen Einfluss der Beweglichkeit auf den Strom geben sollte [21]. Allerdings wurde ein quantitativer Nachweis dieses Effekts durch Messungen bislang nicht erbracht.

Die Ladungsträgerbeweglichkeit wird vor allem durch Fallenzustände im Material bestimmt, die die mittlere Geschwindigkeit der beweglichen Ladungsträger herabsetzen, wie in ausführlichen Untersuchungen an molekular-dotierten Polymeren nachgewiesen werden konnte [22, 23]. Insbesondere bei OLEDs spielen diese Fallen eine wichtige Rolle, da sie die strahlende Rekombination der injizierten Ladungsträger unterstützen. Deshalb gibt es auch Forschungsarbeiten, die sich mit dem Erzeugen von Fallenzuständen in niedermolekularen Materialien beschäftigen [24–26]. Die möglichen Auswirkungen der Dotierung auf die Photovoltaik wurde aber auch hier nie untersucht.

1.2 Ziel und Aufbau dieser Arbeit

Das wesentliche Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss von zusätzlichen Fallenzuständen auf den Ladungstransport in einem niedermolekularen Lochleiter zu bestimmen, die Resultate mit Modellen zu beschreiben und deren Qualität zu bewerten. Die charakterisierten Materialien mit variierender Ladungsträgerbeweglichkeit sollen in farbstoffsensibilisierte Hybrid-Solarzellen eingebaut werden, um die Auswirkungen der geänderten Transporteigenschaften auf die photovoltaik-

schen Parameter untersuchen zu können. Dabei soll nicht die reine Optimierung der Solarzellen im Vordergrund stehen, sondern grundlegende physikalische Zusammenhänge zwischen den Transportparametern und der Kennlinie gefunden werden.

Unter anderem sollen folgende Fragen beantwortet werden: Ist es möglich, durch Dotieren mit Fallen die Beweglichkeit deutlich zu beeinflussen, so dass die Materialien in Solarzellen eingesetzt werden können? Beschreiben die bestehenden theoretischen Modelle die Messergebnisse? Wie ändert sich das Transportverhalten bei zunehmender Fallenkonzentration? Ist es möglich, reproduzierbare Hybrid-Solarzellen herzustellen, und weisen diese genügend hohe Effizienzen auf? Welche Verlustmechanismen begrenzen den Stromfluss? Welchen Einfluss hat die Ladungsträgerbeweglichkeit auf die Effizienz der Solarzelle?

Bevor diese Fragen beantwortet werden können, sollen zunächst in Kapitel 2 die benötigten physikalischen Grundlagen dargestellt werden. Dabei werden die wichtigsten Eigenschaften organischer Halbleiter und die Mechanismen der Ladungsträgererzeugung, -rekombination und -transport vorgestellt. Anschließend werden die wichtigsten Transportmodelle behandelt und besonders auf Theorien eingegangen, die dotierte Fallen im Material berücksichtigen. Die Beschreibung der grundlegenden Eigenschaften von Solarzellen schließt dieses Kapitel ab.

Zur Durchführung der Experimente in einem weiten Temperaturbereich ist es nötig, eine bestehende Time-of-Flight-Messapparatur mit einem neuen Kryostaten zu erweitern. Eine höchstmögliche Automatisierung des Messablaufs ist dabei zu erreichen, so dass die Vielzahl der geplanten Messreihen im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt werden können. Des Weiteren soll ein neuer vielseitiger Strom-Spannung-Messplatz für die Solarzellencharakterisierung unter AM1.5 G-Beleuchtung aufgebaut werden, um die Solarzellen nach internationalen Standardbedingungen vermessen zu können. In Kapitel 3 erfolgt deshalb eine ausführliche Beschreibung der aufgebauten und genutzten Messmethoden. Die verwendeten Materialien werden in Abschnitt 4 vorgestellt und deren wichtigste Eigenschaften beschrieben. Die Probenpräparation sowohl für die Time-of-Flight- wie auch für die Solarzellenuntersuchungen wird in Kapitel 5 gezeigt. Dabei wird insbesondere auf die Optimierung der Dicke der so genannten Blockierschicht der Hybrid-Solarzelle eingegangen. In Kapitel 6 werden die Ergebnisse dieser Arbeit dargestellt und diskutiert, wobei zunächst die Ladungserzeugung und -rekombination in den verschiedenen Lochleitersystemen charakterisiert wird. Mittels der TOF-Methode werden die Beweglichkeiten der unterschiedlichen Materialmischungen bestimmt und durch das Hopping-Modell [27] bzw. mit erweiterten Theorien [22, 28], die die zusätzlichen Fallenzustände berücksichtigen, beschrieben. Den Abschluss bildet eine Verwendung der untersuchten Lochleiter in Hybrid-Solarzellen, um ein grundsätzliches Verständnis über den Zusammenhang der gemessenen Beweglichkeiten und der photovoltaischen Parameter zu gewinnen.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

2.1 Organische Halbleiter

In diesem Kapitel sollen die grundlegenden Eigenschaften organischer Halbleiter sowie deren Unterschiede zu klassischen Halbleitern vorgestellt werden. Zudem wird hier und in den folgenden Kapiteln untersucht, inwieweit sich die theoretische Modellvorstellung des anorganischen Halbleiters auf ein organisches System übertragen lässt. Anschließend werden die wichtigsten Eigenschaften von Metall-Halbleiter-Kontakten beschrieben.

2.1.1 Grundlegende Eigenschaften organischer Halbleiter

Ein anorganischer kristalliner Halbleiter zeichnet sich durch eine hohe Fernordnung und durch das Vorhandensein eines Valenz- und eines Leitungsbandes aus, die durch eine schmale Bandlücke (ca. 1 eV) getrennt sind. Dabei ist das Valenzband mit Elektronen vollständig gefüllt, während das Leitungsband zunächst keine freien Ladungsträger aufweist. Da die Bandlücke relativ schmal ist, können durch thermische Anregung (bei Raumtemperatur beträgt $k_B T \approx 25$ meV) Elektronen ins Leitungsband angehoben werden, was zu einer temperaturabhängigen intrinsischen Leitfähigkeit führt. Zusätzlich ist es durch Dotierung mit geeigneten Donatoren oder Akzeptoren möglich, weitere Ladungsträger im Leitungsband bereitzustellen (n-Dotierung) bzw. aus dem Valenzband Elektronen zu entfernen (p-Dotierung), was zu einer erhöhten Leitfähigkeit des Halbleiters führt [29, 30]. Bei organischen Kristallen [11, 31] (wie z.B. aus Anthrazen oder Naphtalen) bilden sich durch die weitreichende Fernordnung der Moleküle ebenfalls Bänder aus, die jedoch aufgrund der deutlich geringeren intermolekularen Wechselwirkungen sehr viel schmaler als bei den klassischen Halbleitern sind (~ 10 meV). Die mittlere

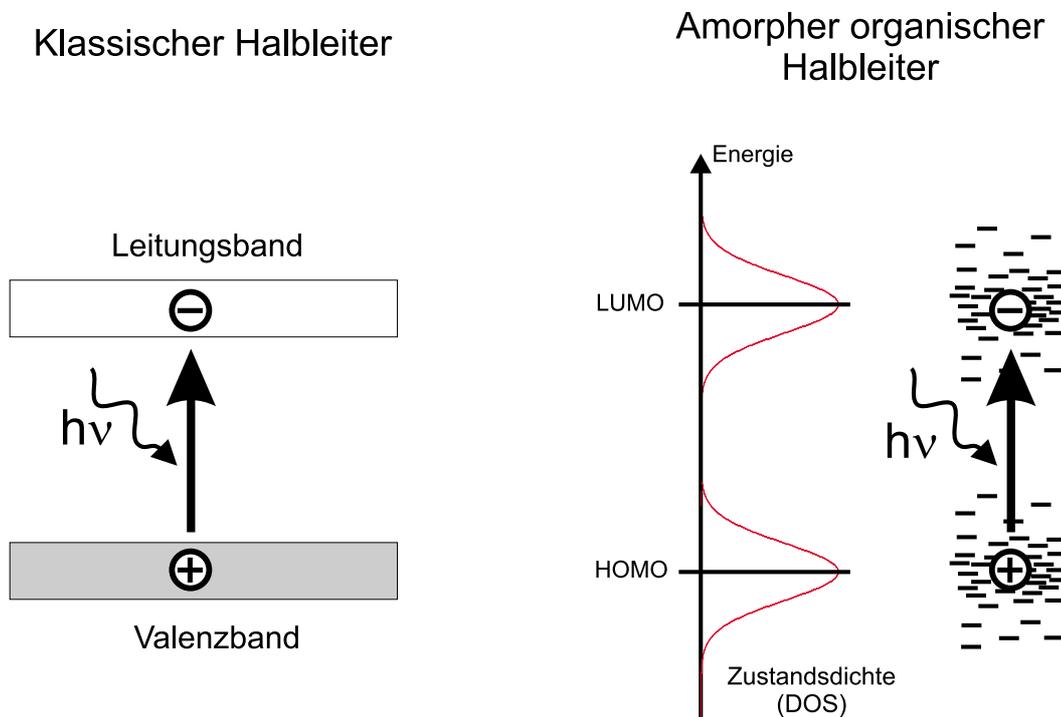


Abbildung 2.1: Vergleich eines klassischen Halbleiters mit einem amorphen organischen Halbleiter.

freie Weglänge der Ladungsträger erreicht bei Raumtemperatur Werte im Bereich der Gitterkonstante. Diese freie Weglänge ist bei amorphen organischen Systemen noch weiter reduziert, da hier die Fernordnung der Moleküle gänzlich fehlt. Von einer Bandstruktur kann folglich nicht mehr gesprochen werden. Vielmehr sitzt jedes Molekül lokalisiert in der Materialmatrix, wobei die Energiezustände und ihre Abstände entsprechend statistisch verteilt sind.

Der Ladungstransport ist dominiert durch die Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen, was einer Abfolge von Redox-Reaktionen entspricht. Der Ladungstransport erfolgt also durch Hüpfprozesse anstatt durch Diffusion. Anstelle der Valenz- und Leitungsbander treten die so genannten HOMO¹- bzw. LUMO²-Niveaus. Dabei entspricht dem HOMO-Niveau das im Grundzustand höchste vollständig mit Elektronen besetzte Orbital eines Moleküls. Das LUMO-Niveau bezeichnet das energetisch tiefste unbesetzte Molekülorbital. Aufgrund der unterschiedlichen Umgebungsbedingungen, die jedes Molekül in einem Material aufweist, sind diese energetischen Zustände jeweils geringfügig verschieden, so dass man es in amorphen organischen Systemen immer mit einer Verteilung der energetischen Zustände zu tun hat. Meist kann man die Energielandschaft mit einer

¹HOMO: Highest occupied molecular orbital

²LUMO: Lowest unoccupied molecular orbital

gaußförmigen Zustandsdichte (DOS^3) beschreiben. Der Vergleich ist in Abbildung 2.1 veranschaulicht.

Dieser Unterschied ist jeweils zu beachten, wenn man klassische Halbleitertheorien zur Beschreibung von organischen Transportphänomenen heranziehen will. Jedoch können einige qualitative Eigenschaften ungeordneter Systeme auch im Rahmen der 'alten' Modellvorstellung noch verstanden werden. So ist es zum Beispiel möglich, die Leitfähigkeit organischer Materialien durch Dotierung mit Fremdmolekülen zu erhöhen. Schwierig wird ein Vergleich wenn Raumladungseffekte, die in organischen Systemen aufgrund der geringen Leitfähigkeiten oft auftreten, eine Rolle spielen oder wenn der Begriff des Fermi-niveaus verwendet wird, da es bei organischen Systemen nicht immer eindeutig bestimmt werden kann.

2.1.2 Metall-Halbleiter-Kontakte

Obwohl die Beschreibung von Metall-Halbleiter-Kontakten bei organischen Materialien komplexer ist, ist es doch möglich, im Rahmen des klassischen Bändermodells qualitative Aussagen zu treffen. Es sollen im Folgenden die wichtigsten Effekte, die besonders für die Ladungsträgerinjektion eine wichtige Rolle spielen, kurz vorgestellt werden. Eine ausführlichere Beschreibung findet sich zum Beispiel bei BUBE [29] und anderen Quellen [32–34].

Man unterscheidet zwischen einem ohmschen, neutralen oder Schottky-Kontakt. Dabei bestimmen maßgeblich die Austrittsarbeiten der verwendeten Materialien welcher Typ vorliegt. Die Diskussion erfolgt der Anschaulichkeit halber für einen n-dotierten Halbleiter. Die Vorzeichen der Ladungen und der Energie vertauschen sich für einen p-dotierten Halbleiter analog.

Der einfachste Fall ist der *neutrale Kontakt*. Er bildet sich aus, wenn die Ladungsträgerdichte in einem Material sehr gering ist, wie bei einem Isolator oder bei vielen organischen Materialien. Eine Angleichung der Fermi-niveaus an der Kontaktstelle zum Metall ist nicht möglich, da sich dort keine Ladungen ansammeln können. Es gibt folglich auch keine Bandverbiegung, weshalb man dieses Prinzip als 'rigid band model' bezeichnet. Ein angelegtes elektrisches Feld würde daher zu einer konstanten Feldverteilung im Isolator führen. Für organische Materialien konnte dies von SEKI und Mitarbeitern [35–38] mittels UV-Photoemissions-Spektroskopie und Kelvin-Probe-Messungen nachgewiesen werden.

In Abbildung 2.2 links ist ein *ohmscher Kontakt* schematisch dargestellt. Das Metall hat dabei eine geringere Austrittsarbeit Φ_{M} als der n-Halbleiter Φ_{HL} , d.h.

³DOS: Density of states

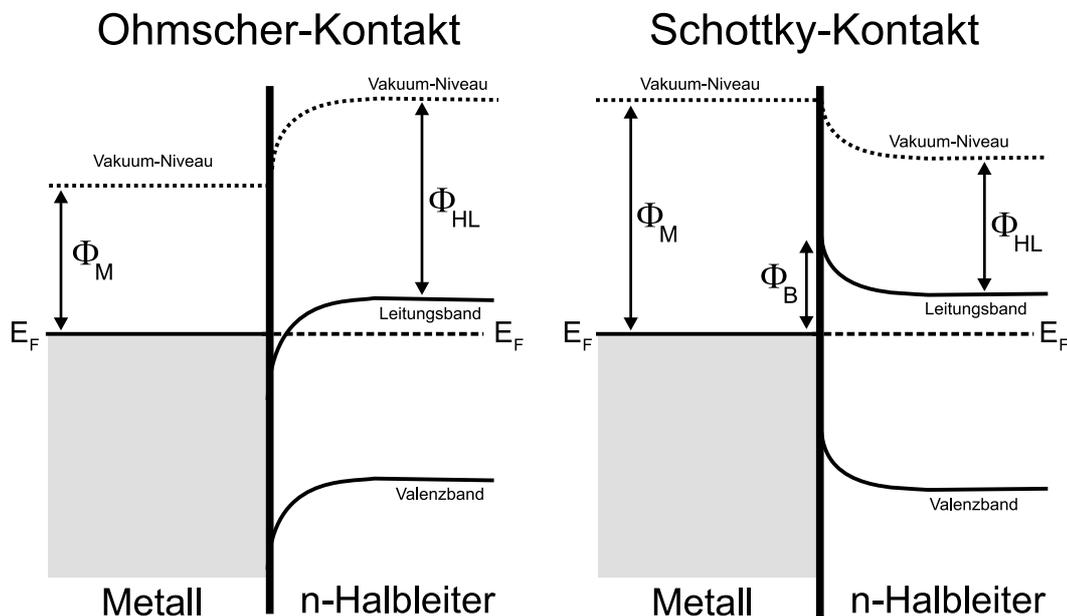


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Ohmschen- (*links*) und eines Schottky-Kontakts (*rechts*).

beim Angleich der Fermienergie fließen Elektronen in den Randbereich des Halbleiters, was dort zu einer Elektronenanreicherung und damit zu einer Bandverbiegung nach unten führt. Ströme, die über einen solchen Kontakt bei angelegter Spannung fließen, gehorchen dem Ohmschen Gesetz.

Anders ist dies beim *Schottky-Kontakt*, bei dem die Austrittsarbeit des Metalls Φ_M höher als die des Halbleiters Φ_{HL} ist (Abbildung 2.2 rechts). Es fließen Elektronen aus dem Halbleiter ins Metall und bilden folglich im Halbleiter eine Verarmungszone aus, wobei die Bänder nach oben gebogen werden und eine Barriere der Höhe Φ_B erzeugen. Der dadurch verursachte hohe Widerstand lässt eine am Kontakt angelegte Spannung vornehmlich an der Barriere abfallen. Es ergibt sich die bekannte Diodenkennlinie mit Durchlass- und Sperrrichtung des Stromes. Beim Anlegen einer Spannung an den Kontakt kann der feldabhängige *Schottky-Effekt* auftreten. Das bedeutet, dass das elektrische Feld die Potentialbarriere Φ_B für die Injektion von Ladungsträgern in den Halbleiter erniedrigt [33].

Für die Ladungsträgerinjektion über eine solche Barriere gibt es mehrere Möglichkeiten: Bei der *thermionischen Emission* können nur die Ladungsträger, die genügend hohe thermische Energie besitzen, die Barriere überwinden. *Feldemission* findet statt, wenn die Potentialbarriere durch quantenmechanisches Tunneln in Höhe des Fermienergie durchdrungen wird. Besonders dominierend ist dieser Effekt bei tiefen Temperaturen und hohen Barrieren. Er ist unabhängig von der Temperatur, jedoch stark feldabhängig. Neben diesen beiden Grenzfällen gibt es

noch eine Kombination aus den beiden Effekten, die *thermionische Feldemission*. Hierbei wird der Ladungsträger thermisch in seiner Energie angehoben und kann so die Barriere, die dort schmaler ist, leichter durchtunneln. Dieser Effekt ist temperatur- und feldabhängig.

2.2 Ladungsträgererzeugung und Rekombination

In diesem Abschnitt wird ein Überblick über die Ladungsträgererzeugung in organischen Halbleitersystemen und deren Rekombinationsmöglichkeiten gegeben. Für die Herleitung der Theorien wird an den entsprechenden Stellen auf die Literatur verwiesen werden.

2.2.1 Ladungsträgererzeugung

Wie schon in Abbildung 2.1 angedeutet, kann durch Lichtabsorption in einem Halbleiter ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband angehoben werden. Die so entstandenen Ladungsträger erhöhen die Leitfähigkeit des Materials, was auch als Photoleitfähigkeit bezeichnet wird. Dieser Effekt wurde zuerst von W. SMITH 1873 bei anorganischem Selen entdeckt [29, 39]. Später zeigten auch viele organische Materialien wie z.B. PVK [40] Photoleitung. Der genaue Mechanismus der Ladungsträgererzeugung ist in Abbildung 2.3 veranschaulicht. Anders als bei anorganischen Halbleitern, bei denen direkt Ladungsträger bzw. gebundene Elektron-Loch-Paare (Excitonen) erzeugt werden, regt bei organischen Systemen das Lichtquant nur lokal ein Molekül (M) an, so dass es in einen angeregten Zustand (M^*) übergeht. Es kann nun seine Energie entweder strahlend abgeben (Fluoreszenz), strahlungslos rekombinieren oder in ein freies Elektron und Loch separieren, wobei man hier zwischen intrinsischer und extrinsischer Ladungsträgererzeugung unterscheidet.

Intrinsische Ladungsträgererzeugung

Hierbei erfolgt aus dem angeregten Zustand eine direkte Dissoziation in freie Ladungsträger. Beschrieben wird dieser Erzeugungsmechanismus durch das Modell von Onsager [41]. Diese Theorie, die von ONSAGER eigentlich für die Trennung und Rekombination von Ionen entwickelt wurde, konnte 1968 von BATT, BRAUN und HORNIG auch auf organische Photoleiter angewendet werden [42] und zeigte gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten [40, 43, 44].

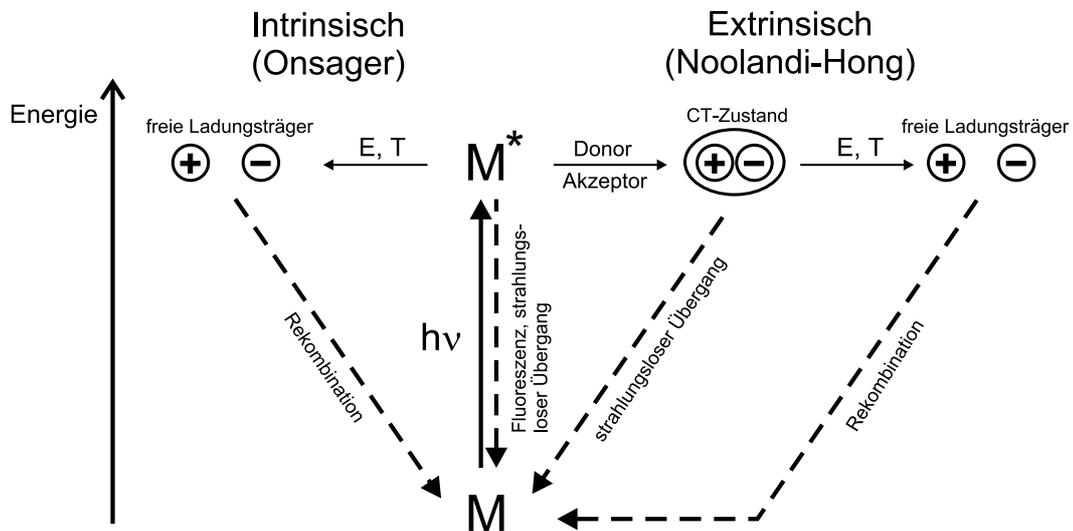


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der intrinsischen und extrinsischen Ladungsträgererzeugung.

Ein Photon wird von einem zunächst neutralen Molekül absorbiert und führt dies in einen angeregten Zustand über. Durch Autoionisation wird nun ein positives Ion und ein 'heißes' Elektron gebildet, das nach einer gewissen Zeit im Abstand r_0 zum Ion thermalisiert. Dieser Zustand wird sehr oft als 'geminate pair' bezeichnet [46]. Dabei wirkt das thermisch diffusive Auseinanderdriften der Ladungsträger der Coulombanziehung, die beide Ladungen schließlich rekombinieren lässt, entgegen. Überwindet ein Elektron, bevor es ins thermische Gleichgewicht kommt, einen kritischen Radius r_c , der auch Onsager-Radius genannt wird, so entkommt es der Coulombanziehung ($r_0 > r_c$). Bei einem geringeren Abstand als r_c rekombiniert das Elektron wieder mit dem positiven Ion ($r_0 < r_c$). Durch Überlagerung mit einem äußeren elektrischen Feld kann die Potentialbarriere jedoch in Feldrichtung verkleinert werden, so dass die Rekombinationswahrscheinlichkeit verringert bzw. die Erzeugung freier Ladungsträger vergrößert werden kann. Onsager berechnete die Wahrscheinlichkeit Φ , mit der freie Ladungsträger entstehen. r_0 und r_c sind dabei feld- und temperaturunabhängig und damit charakteristisch für das jeweilige Material. Es ergibt sich ein 'S'-förmiger Verlauf der Ladungserzeugungseffizienz in Abhängigkeit vom elektrischen Feld wie in Abbildung 2.4 für verschiedene Thermalisierungsradien simuliert wurde [45]. Für kleine Felder erhält man ein lineares Verhalten der Quanteneffizienz Φ , wobei die Effizienz selbst bei verschwindender Feldstärke nicht Null wird. Bei mittleren Feldern ergibt sich eine starke Feldabhängigkeit und die Effizienz sättigt bei hohen Feldern. Mit zunehmenden Thermalisierungsabstand r_0 nimmt Φ zu.

Der Poole-Frenkel-Effekt, der die feldunterstützte Ionisierung eines Ladungsträgers, der in einem Coulombwall gefangen ist, beschreibt, ist der spezielle (ein-

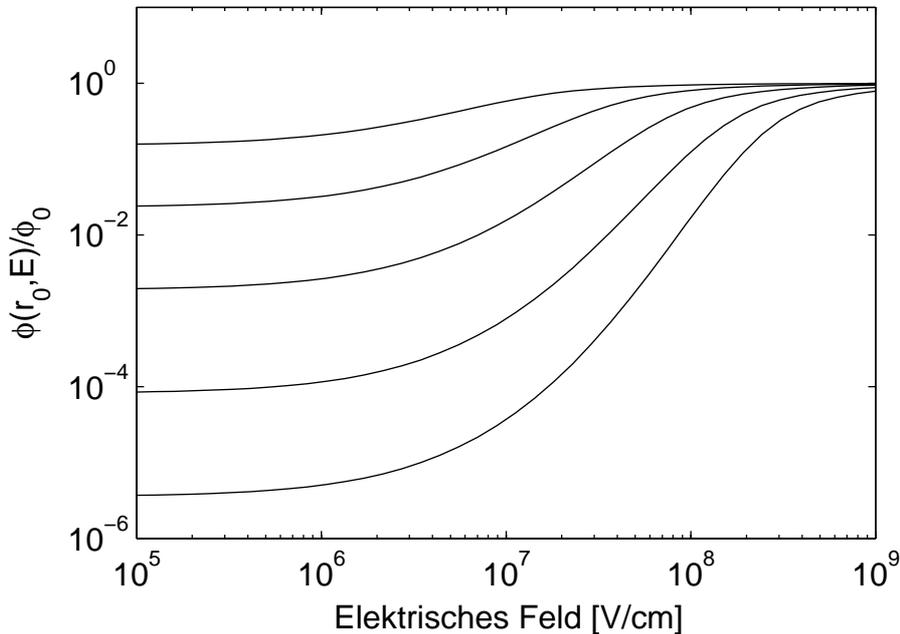


Abbildung 2.4: Berechnete Dissoziationswahrscheinlichkeiten nach dem Onsager-Modell für verschiedene Thermalisierungsradien (von unten nach oben: $r_0 = 20, 30, 50, 70$ und 100 \AA [45]).

dimensionale) Fall der allgemeineren Onsager-Theorie für hohe Felder. Bei Onsager ist hingegen die Diffusion in alle Raumrichtungen innerhalb des Coulombfeldes erlaubt. Zusätzliche Informationen hierzu, sowie die Herleitung des gesamten Onsager-Formalismus, kann in [31, 45–47] nachgelesen werden. Beispiele für intrinsische Photoleiter sind amorphes Selen sowie PVK.

Extrinsische Ladungsträgererzeugung

Anders als zuvor ist für die Erzeugung freier Ladungsträger bei der extrinsischen Ladungsträgererzeugung eine Wechselwirkung mit einem Elektronen-Akzeptor oder -Donor nötig, wobei ein so genannter Charge-Transfer-Zustand (Exciplex) [48] gebildet wird. Dies ist in Abbildung 2.3 rechts dargestellt. Materialien, die diese Art von Ladungserzeugung aufweisen, sind zum Beispiel einige Azopigmente oder auch Phtalocyanine [45]. Die Quanteneffizienz Φ ist im Gegensatz zum intrinsischen Erzeugungsmechanismus wellenlängenunabhängig, da interne strahlungslose Übergänge sehr schnell ablaufen und so die Ladungsträger über den S_1 -Zustand dissoziieren. Eine Erweiterung der Onsager-Theorie auf diese Art der Ladungserzeugung wurde durch NOOLANDI und HONG [49] vorgenommen. Ladungsträger können auch durch Interaktion mit einer Grenzfläche erzeugt wer-

den (oberflächenunterstützte Ladungserzeugung⁴). Diffundiert ein Exciton innerhalb seiner Lebensdauer τ an diese Grenzfläche, so kann es dort mit einem anderen Molekül unter Exciplexbildung oder mit Metallatomen wechselwirken und dissoziiert [50–52].

2.2.2 Rekombinationsprozesse

In einem Photoleiter intrinsisch erzeugte freie Ladungsträger können bei Wechselwirkung mit der anderen Spezies rekombinieren, was die Lebensdauer der freien Ladungsträger und damit den Photostrom verringert. Man unterscheidet dabei zwei Mechanismen, zum einen die *mono-* und zum anderen die *bimolekulare Rekombination*.

Im ersten Fall gibt es dann eine direkte Paarrekombination eines freien Elektrons und eines freien Lochs, wenn der Abstand der beiden Ladungsträger so klein ist, dass es wahrscheinlich wird, dass einer der Ladungsträger innerhalb des Coulombradius des anderen gelangen kann. Die gemessenen Ladungsträgererzeugungseffizienzen können hierbei sehr gering und auch stark feldabhängig sein [31], wie durch das Onsager-Modell beschrieben wird. Hohe Ladungsträgerdichten, die durch hohe Lichtintensitäten verursacht werden können, fördern diese Art der Rekombination [29]. Bei der bimolekularen Rekombination wird zunächst eine Ladung in einer Fehlstelle oder Falle gefangen und kann dort in einem zweiten Schritt mit einem entgegengesetzt geladenen Ladungsträger rekombinieren. Dieser Vorgang dominiert bei kleinen Ladungsträgerdichten [29, 53–55]. Die Energieabgabe bei der Rekombination kann entweder durch Photonenemission oder strahlungslos durch Phononenabgabe erfolgen. Unter der Voraussetzung, dass die Ladungsträger im Vergleich zum Coulombschen Einfangradius r_c eine kleine freie Weglänge besitzen, kann die bimolekulare Rekombination durch den Langewin-Formalismus beschrieben werden, mit dem die Ratenkonstante

$$\gamma_{eh} = \frac{e(\mu_h + \mu_e)}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2.1)$$

bestimmt werden kann [31].

⁴Englisch: Surface enhanced charge generation

2.3 Ladungstransport in organischen Halbleitern

In diesem Abschnitt wird allgemein der Ladungstransport mit und ohne Beleuchtung beschrieben. Dabei sollen die wichtigsten Transportmodelle vorgestellt, sowie eine Einschätzung ihrer Stärken und Schwächen vorgenommen werden. Zunächst soll der Begriff der Falle eingeführt werden.

2.3.1 Was ist eine Falle?

Bleibt man vorerst im Bild des klassischen Halbleiters, so sind Fallen energetische Zustände innerhalb der Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband [31,32]. Sie werden hauptsächlich durch Fehlstellen in einem Kristall oder durch chemische Verunreinigungen erzeugt. Auf organische Kristalle, die bekanntlich deutlich schmälere Bänder aufweisen, kann dieses Bild noch übertragen werden, wohingegen es bei amorphen Substanzen aufgrund der lokalisierten Zustände und deren breiten energetischen Verteilung deutlich schwieriger wird, den Begriff der Falle zu definieren. Aus anschaulichen Gründen sollen die wichtigsten Begriffe zunächst anhand organischer Kristalle gezeigt werden.

Ein in ein Material, z.B. über einen ohmschen Kontakt (Kapitel 2.1.2), injizierter Ladungsträger wird während seines Transportes durch das Material durch energetisch günstiger liegende Fallenzustände beim Transport gebremst, da diese Zustände bevorzugt besetzt werden und nur durch thermische Aktivierung wieder verlassen werden können. Man unterscheidet in organischen Kristallen zwei Arten von Fallenverteilungen. Zum einen sind es die Fallen, die auf begrenzte Energieniveaus innerhalb der Bandlücke beschränkt sind, und zum anderen eine quasi-kontinuierliche Verteilung von Fallenzuständen (Gauß- oder Exponentialverteilung). HOESTEREY und LETSON [56] stellten als erste einen formalen Zusammenhang zwischen begrenzten Fallen und dem Dotieren von Anthrazen-Kristallen mit verschiedenen Substanzen her. Die kontinuierlichen Fallenverteilungen wurden hingegen Gitterfehlern zugeschrieben [32].

Fallenverteilungen können z.B. mit der Methode der thermisch stimulierten Strommessung (TSC⁵) oder mittels Photoemission charakterisiert werden.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ladungsträger in einer Falle gefangen wird, berechnet sich gemäß der Fermi-Dirac-Statistik. Man klassifiziert die Fallen in so genannte flache und tiefe Fallen. Dies ist in Abbildung 2.5 für Elektronenfallen veranschaulicht. Löcherfallen lassen sich analog beschreiben.

Bei flachen Fallen liegt das Energieniveau einer Elektronen-Falle (E_1) oberhalb des Quasi-Ferminiveaus, für Lochfallen unterhalb des Ferminiveaus. Ist der Energieunterschied deutlich größer als $k_B T$, so sind die Fallen praktisch unbesetzt.

⁵TSC: Thermally stimulated current

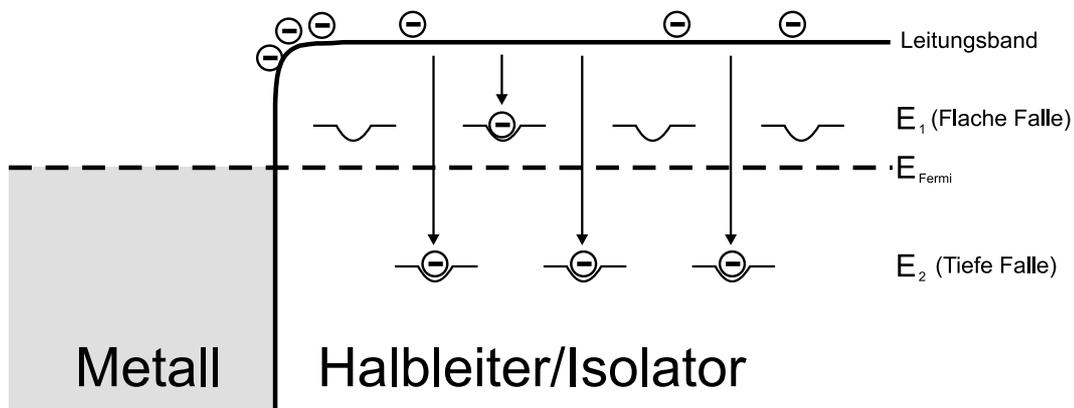


Abbildung 2.5: Flache (E_1) und tiefe Fallen (E_2) für Elektronen in einem Halbleiter oder Isolator.

Hingegen kann man bei tiefen Fallen (E_2), die sich weit unterhalb des Quasi-Ferminiveaus befinden und nicht mehr thermisch ausgeheizt werden können, annehmen, dass sie praktisch vollständig mit gefangenen Elektronen besetzt sind und so den Ladungstransport nicht mehr aktiv beeinflussen können.

2.3.2 Dunkelleitung und raumladungsbegrenzte Ströme

Fällt kein Licht auf die Probe, so ist der Ladungstransport zunächst durch die Injektion der Ladungsträger in den Halbleiter limitiert. Insbesondere behindert eine Barriere, wie schon in Kapitel 2.1.2 beim Schottky-Kontakt beschrieben, die Injektion. Ein Ohmscher Kontakt, der keine Barriere verursacht, kann so viele Ladungen injizieren wie abtransportiert werden können. Dabei bilden sich jedoch am Kontakt Raumladungen aus, die das angelegte äußere Feld abschirmen und so das effektive Feld erniedrigen. Wird das effektive Feld am Kontakt gleich Null, spricht man von raumladungsbegrenzten Strömen (SCLC⁶). In undotierten amorphen organischen Systemen mit relativ geringen Beweglichkeiten μ kann diese Limitierung leicht erreicht werden und wird für die Stromdichte durch das *Childsches Gesetz*

$$j_{\text{SCLC}} = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \frac{U^2}{d^3} \quad (2.2)$$

beschrieben, wobei ε_r die Dielektrizitätskonstante des Materials, U die angelegte Spannung und d die Probendicke bezeichnet. Dabei wurde angenommen, dass nur eine Ladungsträgerart den Strom erzeugt, da ansonsten weitere Beiträge der

⁶SCLC: Space charge limited current

anderen Ladungsträgersorte berücksichtigt werden müssten. Zusätzliche flache Fallenzustände, die energetisch oberhalb des Fermi-niveaus liegen (Kapitel 2.3.1), können ebenfalls Ladungen im Material 'binden' und so den Strom um den Faktor $\Theta = n/n_t$ reduzieren. n und n_t bezeichnen dabei die Ladungsträgerdichten des intrinsischen Materials sowie die der in den Fallen gefangenen Ladungsträgern. Die Beweglichkeit des intrinsischen Materials wird ebenfalls um den Faktor Θ reduziert und kann je nach Fallenkonzentration um mehrere Größenordnungen verringert werden. Liegen die Energieniveaus der Fallen unterhalb des Fermi-niveaus, so spricht man – wie zuvor beschrieben – von tiefen Fallen. Diese sind bereits mit Elektronen besetzt, weshalb bei der Injektion von Ladungen energetisch höhere Zustände eingenommen werden müssen. Eine Spannungserhöhung führt zu einer Erhöhung des Quasi-Fermi-Niveaus, wodurch die Anzahl der flachen Fallen reduziert wird, da sie in tiefe Fallen umgewandelt werden. Es kommt im Material zu einem Stromanstieg, wobei der Zusammenhang zwischen Strom und Spannung einem Potenzgesetz entspricht. Eine detaillierte Beschreibung dieses Themas findet man in [29, 32, 33, 57].

2.3.3 Photoleitung, Photostrom und effektiver Gain

Kann man in einem Material durch Bestrahlung mit Licht zusätzliche Ladungsträger erzeugen, so dass dessen Leitfähigkeit (und auch das Fermi-niveau) erhöht wird, spricht man von Photoleitung. Der Photostrom, der dabei im Material fließt, ist abhängig von der Ladungsträgerdichte und ihrer Beweglichkeit im Material. Die Ladungsträgerdichte ist bestimmt durch die Ladungsträgererzeugungseffizienz Φ sowie durch die Rekombinationsrate. Ladungen, die in tiefen Fallen gefangen sind, stehen nicht mehr für den Transport zur Verfügung und reduzieren den Photostrom zusätzlich. Außerdem ist in tiefen Fallen bimolekulare Rekombination wahrscheinlich, so dass diese Fallenart mit der Lebensdauer der Ladungsträger korreliert ist. Flache Fallen reduzieren die Beweglichkeit und damit auch den Strom, jedoch können die darin gefangenen Ladungsträger thermisch ausgeheizt werden und wiederum zum Strom beitragen. Die Charakterisierung der flachen Fallen ist vor allem über die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit $\mu(T)$ möglich. Allgemein lässt sich die Ladungsträgerdichte schreiben als

$$n = g\tau = \Phi \frac{N_{\text{Ph},\alpha}}{d} \tau, \quad (2.3)$$

wobei g die Ladungserzeugungsrate, τ die Lebensdauer, $N_{\text{Ph},\alpha}$ die Zahl der absorbierten Photonen pro Fläche und d die Probendicke ist. Der Photostrom I_{PC} in Abhängigkeit vom elektrischen Feld E schreibt sich folglich als

$$I_{\text{PC}} = ne\mu(T)E = \Phi \frac{N_{\text{Ph},\alpha}}{d} \tau e\mu(T)E. \quad (2.4)$$

Ein wichtiger Begriff im Bereich der Photoleitung ist der so genannte effektive Gain G_{eff} , der ein Maß für die Zahl der Ladungen pro absorbiertem Photon ist, die die Probe auch wirklich verlassen und einen nachweisbaren Photostrom bewirken. Er ist definiert als

$$G_{\text{eff}} = \frac{N_e}{N_{\text{Ph},\alpha}} = \frac{I_{\text{PC}}}{e \cdot N_{\text{Ph},\alpha}}, \quad (2.5)$$

wobei N_e die Anzahl der gemessenen Elektronen und e die Elementarladung ist. Ähnlich definiert ist die Verstärkung G , die anstatt der Zahl der absorbierten Photonen die Zahl der auf die Probe einfallenden Photonen verwendet [45]. Sie ist definiert durch

$$G = G_{\text{eff}}(1 - T), \quad (2.6)$$

mit der Transmission der Probe T . Für hohe Absorptionen geht T gegen Null und so wird $G = G_{\text{eff}}$.

Die Intensitätsabhängigkeit des Photostroms lässt sich allgemein schreiben als

$$I_{\text{Ph}} \propto I_{\text{Licht}}^r. \quad (2.7)$$

Der Photostrom I_{Ph} ist proportional zur Lichtintensität I_{Licht} mit der Potenz r [58–60]. Dabei nimmt r bei monomolekularer Rekombination (Kapitel 2.2.2) den Wert Eins an, es liegt ein lineares Verhalten vor. Bei bimolekularer Rekombination wird r gleich 0.5, was einer Wurzelabhängigkeit entspricht [61].

2.3.4 Gaußscher und dispersiver Transport

Neben der Ladungsträgererzeugung und -rekombination ist die Charakterisierung des Ladungstransports in einem amorphen organischen Halbleiter von entscheidender Bedeutung. Wie schon zuvor erwähnt ist der Ladungstransport durch Hüpfprozesse des Elektrons von einem energetischen Zustand zum benachbarten Zustand zu beschreiben, was einer Abfolge von Redox-Prozessen entspricht. Die Beweglichkeit μ im System ist meist stark feld- und temperaturabhängig. Sie ist deshalb keine echte Materialkonstante mehr, eine Tatsache die bei der theoretischen Beschreibung berücksichtigt werden muss. Meist geht man davon aus, dass

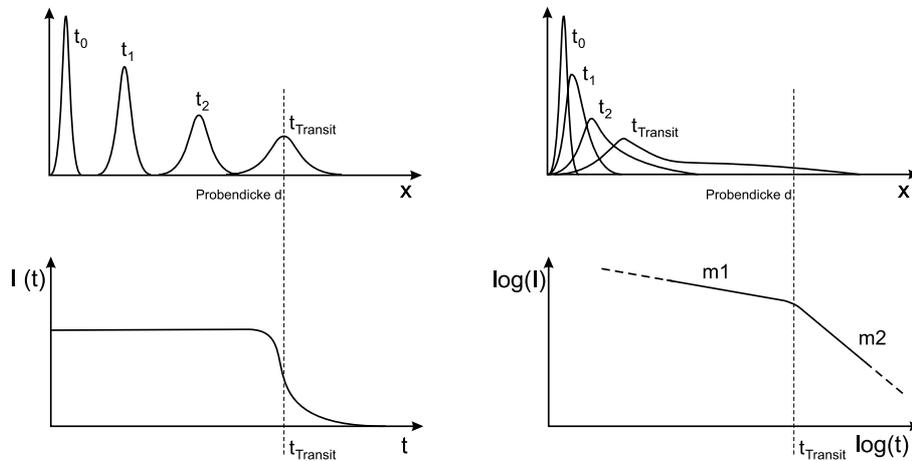


Abbildung 2.6: Vergleich von gaußischem (*links*) und dispersivem Transport (*rechts*). Oben ist jeweils die Ladungsverteilung und unten die entsprechende Stromtransiente eingezeichnet [45].

ein zunächst eng verteiltes, deltaförmiges Ladungspaket in einem äußeren homogenen elektrischen Feld durch eine Probe läuft und dabei durch den Transport und insbesondere durch die vorgegebene energetische Verteilung der Transportzustände deformiert wird.

Experimentell entspricht diese Vorstellung dem Ladungstransport bei Messungen mit der Time-of-Flight (TOF) Methode, die in Kapitel 3.1 näher erläutert wird. Dabei wird in einer Probe (in Kondensatoranordnung) mit einem kurzen, stark absorbierten Laserpuls in der Nähe der Frontelektrode ein deltaförmiges Ladungspaket erzeugt, das in einem äußeren homogenen Feld durch die Probe wandert. Der dadurch verursachte Strom wird über einem Widerstand als Spannung gemessen. Sobald die Ladungen die Gegenelektrode erreichen, fällt der Strom ab. Dieser 'Knick' in der Transiente bestimmt die so genannte Transitzeit τ_T . Aus der Form dieser Stromverläufe kann man auf die Transportart schließen. Man unterscheidet dabei zwischen dem gaußschen und dem dispersiven Transport, was in Abbildung 2.6 schematisch veranschaulicht ist.

Beim *gaußschen Transport* wird das Ladungspaket, das am Ort $x = 0$ zur Zeit t_0 erzeugt wurde, während des Transports nur durch thermische Diffusion verbreitert. Die grundsätzliche Form ändert sich nicht. Der in der unteren Abbildung dargestellte Strom $I(t)$ bleibt zunächst zeitlich konstant (t_1 und t_2). Sobald die Gegenelektrode bei $x = d$ erreicht wird, fällt der Strom ab und bestimmt die Transitzeit t_{Transit} . Aus dieser lässt sich dann die Beweglichkeit gemäß Formel 3.1 berechnen. Die Verbreiterung der Gaußfunktion ist durch die Standardabweichung $\sigma = \sqrt{4Dt}$ gegeben, wobei D die Diffusionskonstante des Materials ist. Gaußscher Transport tritt üblicherweise in geordneten Systemen wie Kristallen auf [62]. Amorphe und polykristalline Systeme zeigen jedoch einen strukturlosen

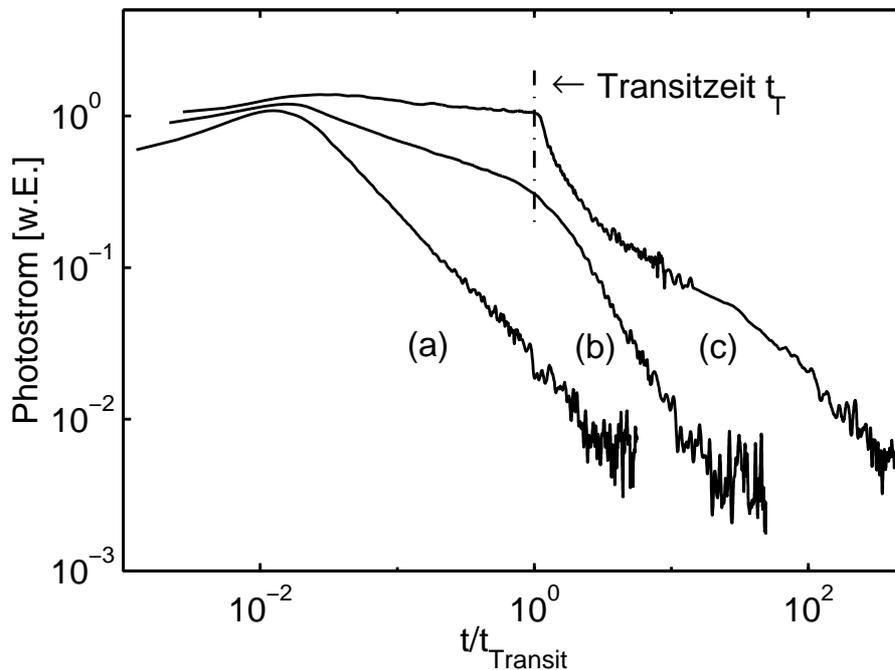


Abbildung 2.7: Charakteristische Photostromtransienten für a) vollständig dispersiven, b) dispersiven und c) nicht-dispersiven Transport [45].

Abfall der Stromtransiente, da das bei t_0 eng begrenzte Ladungspaket während des Transports im Material durch unterschiedliche Verweildauer auf den Transportzuständen stark verbreitert wird (Abbildung 2.6 rechts). Aus diesem Grund wählt man bei der Darstellung des zeitlichen Stromverlaufs eine doppellogarithmische Auftragung. Oft ist dann wieder ein 'Knick' zu erkennen. Er entsteht, wenn die ersten Ladungsträger (ca. 10-20%) an der Gegenelektrode ankommen. Dieser Fall wird *dispersiver Transport* genannt.

In der Praxis erhält man die Transitzeit aus dem Schnittpunkt zweier Geraden, die durch lineare Regression im Vortransitbereich (Steigung m_1) und im Nachtransitbereich (Steigung m_2) bestimmt sind (Kapitel 3.1.4).

Ist dieser 'Knick' auch in der doppellogarithmischen Auftragung nicht zu erkennen, so spricht man vom *vollständig dispersiven Transport*. Eine Bestimmung der Transitzeit ist unmöglich.

In Abbildung 2.7 sind typische Transienten für den vollständig dispersiven a), den dispersiven b) sowie für den *nicht-dispersiven Transport* c) dargestellt, wobei der Fall c) einen in organischen Materialien oft beobachteten Transiententyp beschreibt. Nach einem zunächst sehr flachen Abfall wird ein Plateau erreicht, bevor der Strom bei der Transitzeit stark abnimmt. Dieses Verhalten lässt sich nicht allein durch gaußsche Diffusion beschreiben und wird oft als Energierelaxation

ins thermische Gleichgewicht angesehen. Eine eindeutige Abgrenzung zwischen dispersivem und nicht-dispersivem Transport gibt es nicht [11].

2.3.5 Die wichtigsten Transportmodelle

Über die Jahre wurden eine Reihe von Modellen entwickelt, wobei sich neben polaronischen Modellen [63–65] vor allem die im Folgenden beschriebenen Theorien durchgesetzt haben. Zum einen ein rein statistischer Ansatz (das CTRW-Modell) von SCHER und MONTROLL [66–68], dann das Multiple-Trapping-Modell von SCHMIDLIN [69] und schließlich das Hopping-Modell von BÄSSLER und Mitarbeitern [27] sowie das Modell der korrelierten Unordnung von NOVIKOV und DUNLAP [70].

CTRW-Modell (Statistisch)

Anstoß für die Entwicklung des Continuous-Time-Random-Walk-Modells (CTRW) durch SCHER und MONTROLL [66] war die Entdeckung der *Selbstähnlichkeit* dispersiver Photostromtransienten bei amorphem As_2Se_3 . Selbstähnlichkeit bedeutet dabei, dass Transienten, die mit unterschiedlichen elektrischen Feldern gemessen und auf die Transitzeit normiert wurden, deckungsgleich überlagert werden können. Das Kriterium hierfür ist, dass das Verhältnis der Standardabweichung $\sqrt{\langle \Delta l^2 \rangle}$ des Ladungsträgerpaketes zu dessen Ort l über die Zeit konstant bleibt.

$$\frac{\sqrt{\langle \Delta l^2 \rangle}}{\langle l \rangle} = \text{konstant} \quad (2.8)$$

Der Ladungstransport beim CTRW-Modell ist ein statistischer Hüpfprozess der Ladungen zum nächsten Nachbarn auf einem kubischen Gitter. Dabei gibt es eine breite Verteilung der Molekülabstände und damit der Hüpfzeiten. Die Hüpfzeitverteilung $\Psi(t)$ muss sowohl schnelle als auch langsame Prozesse beschreiben, so dass die gewählte Funktion folglich zu großen Zeiten hin langsam abfallen muss. Scher und Montroll wählten neben einer Exponentialfunktion, die den gaußschen Transport, jedoch nicht die Selbstähnlichkeit beschreibt, einen algebraischen Ansatz gemäß

$$\Psi(t) \propto t^{-(1-\alpha)}, \quad 0 < \alpha < 1 \quad (2.9)$$

zur Modellierung des dispersiven Transports. Diese Verteilung hat den Vorteil, dass sie sehr langsam zu großen Zeiten hin abnimmt [62]. Aus der Verteilung $\Psi(t)$

lässt sich nun analytisch (mittels Continuous-Time-Random-Walk) der Stromverlauf für eine endlich dicke Probe berechnen. Daher nimmt man an, dass der Strom abfällt sobald die ersten Ladungsträger (etwa 10%) die Gegenelektrode erreichen.

$$I(t) \propto \begin{cases} t^{-(1-\alpha)} & t < t_{\text{Transit}} \\ t^{-(1+\alpha)} & t > t_{\text{Transit}} \end{cases}. \quad (2.10)$$

Der Strom $I(t)$ setzt sich aus zwei Geraden der Steigung $m_1 = -(1 - \alpha)$ und $m_2 = -(1 + \alpha)$ gemäß Gleichung 2.10 zusammen. Man beachte hierzu auch Abbildung 2.6. Die Summe beider Steigungen ergibt dabei $m_1 + m_2 = -2$, was zugleich als Auswahlkriterium für diese Theorie gilt. Der Parameter α wird als so genannter Unordnungsparameter bzw. Dispersivität bezeichnet. Je kleiner α wird, um so geringer ist der Unterschied zwischen den beiden Steigungen und um so schwächer ist der 'Knick' in der Transiente ausgebildet. Bei $\alpha = 0$ liegt vollständig dispersiver Transport vor (Abbildung 2.7). Ist α im Bereich von 1, so ist ein deutliches Abknicken der Transiente zu erkennen, der Transport ist also wenig dispersiv. α ist zunächst temperaturunabhängig, da das CTRW-Modell rein räumliche Unordnung und nicht energetische Unordnung im Material annimmt. Die Abhängigkeit der Transitzeit von der Feldstärke E und dem Unordnungsparameter α lässt sich gemäß folgender Beziehung formulieren:

$$t_{\text{Transit}} \propto \left(\frac{d}{\sinh\left(\frac{eRE}{2k_{\text{B}}T}\right)} \right)^{\frac{1}{\alpha}}. \quad (2.11)$$

R ist der Gitterabstand und e die Elementarladung. Da die Transitzeit für $\alpha < 1$ nicht linear von der Probendicke d abhängt, wird die Beweglichkeit μ hier dickenabhängig. Eine ausführlichere Darstellung des CTRW-Modells kann man in [45, 62] nachlesen.

Multiple-Trapping-Modell

Im Gegensatz zum CTRW-Modell verwendet das Multiple-Trapping-Modell von SCHMIDLIN et al. [69] grundsätzlich andere Annahmen für den Ladungstransport in organischen Systemen, liefert jedoch ein sehr ähnliches Resultat. In Analogie zur Halbleiterphysik wird, wie in Abbildung 2.8 dargestellt, die Existenz eines Leitungsbandes angenommen, in dem die Ladungsträger transportiert werden. Dieser Ansatz spiegelt den größten Kritikpunkt der Multiple-Trapping-Theorie wieder, da in amorphen organischen Systemen nur lokalisierte Zustände vorliegen. Unterhalb dieses Leitungsbandes werden lokalisierte Fallenzustände angenommen, die

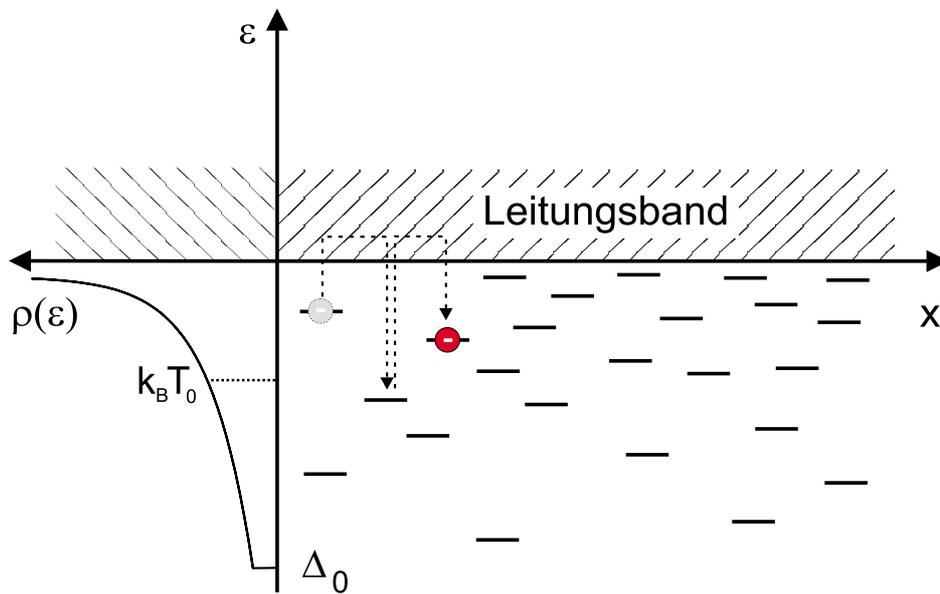


Abbildung 2.8: Ladungstransport beim Multiple-Trapping-Modell [45].

die Ladungsträger einfangen können. Begründet werden diese Zustände durch Verunreinigungen oder Fehlstellen im Material. Durch thermische Aktivierung kann die Ladung nach einer gewissen Verweildauer, die von der Falltiefe ε abhängig ist, wiederum energetisch ins Leitungsband angehoben werden, so dass sie weitertransportiert werden kann. Der Ladungstransport ist folglich eine Abfolge von Transport- und Einfang- bzw. Ausheizprozessen ('multiple trapping'). Die Dichteverteilung der lokalisierten Fallenzustände $\rho(\varepsilon)$ beschreibt auch die Verteilung der Einfang- und Ausheizraten bzw. der Verweildauern und somit auch die Verbreiterung des Ladungspakets. Der Multiple-Trapping-Prozess wird mathematisch durch folgende Ratengleichungen beschrieben:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = g + \sum_i p_i r_i - p \sum_i \omega_i - \frac{\partial p}{\partial x} \mu_0 E \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = p \omega_i - p_i r_i \quad \text{Ladungserhaltung.} \quad (2.13)$$

p und p_i sind die Ladungsträgerdichten im Leitungsband bzw. in den Fallenzuständen des Typs i . r_i und ω_i bezeichnen die jeweiligen Ausheiz- und Einfangraten und g ist die Ladungsträgererzeugungsrate. g kann beim TOF-Experiment in Näherung durch eine δ -Funktion⁷ in Ort und Zeit beschrieben werden und der

⁷ $g = \delta(t - t_0)(x - x_0)$

Term $\partial p / \partial x \mu_0 E$ ist die Drift im elektrischen Feld E bei einer Beweglichkeit μ_0 im Leitungsband.

TIEDJE und ROSE [71] veranschaulichten den dispersiven Transport für das Multiple-Trapping-Modell, indem sie eine Energierelaxation innerhalb der Fallenzustände zuließen. Für größere Zeiten nimmt der Anteil von tiefer besetzten Fallen zu, so dass immer mehr Ladungen festsitzen und nicht mehr am Transport teilnehmen können. Die tiefen Fallen werden dominierend und führen wie beim CTRW-Modell zum dispersiven Transport.

In diesem Zusammenhang konnten SCHER und PFISTER [68, 72] mit einer exponentiellen Fallverteilung

$$\rho(\epsilon) = \rho_0 \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right), \quad (2.14)$$

mit einem Normierungsfaktor ρ_0 und dem Abstand zum Leitungsband ϵ , dieselbe Hüpfverteilung wie im CTRW-Modell (dort allerdings mit grundlegend anderen Annahmen) berechnen:

$$\psi(t) \propto t^{-(1+\alpha)}. \quad (2.15)$$

Die Dispersivität α ist hier jedoch temperaturabhängig und durch

$$\alpha = \frac{T}{T_0} \quad (2.16)$$

gegeben. T_0 ist eine charakteristische Temperatur der zuvor genannten exponentiellen Fallverteilung. Für beliebige Fallverteilungen kann man beim Multiple-Trapping-Modell nicht unbedingt auf eine Formel für die Beweglichkeit $\mu(E, T)$ schließen. Dieses Problem konnte DOMES [73] mittels einer leicht veränderten exponentiellen Fallverteilung lösen. Da unendlich tiefe Fallen physikalisch unsinnig sind, nahm er an, dass unterhalb einer charakteristischen Energie Δ_0 keine Fallenzustände mehr existieren. Dies ist in Abbildung 2.8 exemplarisch für eine derartige Fallendichte $\rho(\epsilon)$ dargestellt. Anders als bei der exponentiellen Fallverteilung ergibt sich hier eine Energierelaxation ins thermische Gleichgewicht, wodurch nicht-dispersiver Transport beschrieben werden kann. In diesem Fall kann eine Beweglichkeit $\mu(E, T)$ berechnet werden, die mit der empirisch gefundenen Gill-Formel [74]

$$\mu(E, T) = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Delta_0 - \beta\sqrt{E}}{k_B T_{\text{eff}}}\right), \quad \frac{1}{T_{\text{eff}}} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}, \quad (2.17)$$

übereinstimmt. Anschaulich bedeutet dies eine thermische Aktivierung der Ladungen aus einer effektiven Falltiefe $\Delta_0 - \beta\sqrt{E}$, wobei die charakteristische Energie Δ_0 durch den Poole-Frenkel-Effekt [75] in Feldrichtung um $\beta\sqrt{E}$ verringert wird.

Hopping-Modell

Beim Hopping-Modell von BÄSSLER et al. [27] wird die für amorphe Systeme physikalisch fragwürdige Annahme eines Leitungsbandes vermieden. Der Transport erfolgt ausschließlich durch Hüpfprozesse der Ladungsträger zu den jeweiligen Nachbarmolekülen innerhalb einer gaußverteilten Zustandsdichte $\rho(\epsilon)$:

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{\epsilon^2}{2\sigma^2}\right). \quad (2.18)$$

Dabei ist ϵ die Energie und σ die Standardabweichung der Gaußverteilung, die auch *energetische Unordnung* genannt wird. Veranschaulicht ist der Ladungstransport in Abbildung 2.9. Die Annahme einer gaußförmigen Verteilung stellt eine erste Näherung der Energielandschaft des Systems dar. Dies ist jedoch meist für eine gute Beschreibung der Experimente ausreichend, da viele organische Materialien gaußförmige Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektren aufweisen. Ursache für die statistische Verteilung der Zustände in niedermolekularen Materialien sind z.B. Dipol-Dipol- bzw. Dipol-Ion-Wechselwirkungen [76–78], Unterschiede in den van-der-Waals-Energien [76] sowie Überschussladungen im Material. Letzteres kann jedoch ausgeschlossen werden, wenn beim TOF-Experiment nur eine geringe Anzahl von Ladungen erzeugt wird, d.h. mit kleiner Lichtintensität beleuchtet wird.

Eine weitere Annahme für das Modell ist, dass die Elektron-Phonon-Kopplung zwar so klein ist, dass polaronische Effekte vernachlässigt werden können, jedoch noch eine ausreichende Ankopplung an das Wärmebad gewährleistet ist. Der eigentliche Transport von einem Zustand i zum Zustand j wird durch die Hüpftrate ν_{ij} charakterisiert. Hierfür wird der MILLER-ABRAHAMS-Formalismus [79] in Anlehnung an den Ladungstransport in einem dotierten Halbleiter verwendet. ν_{ij} ist dabei die Wahrscheinlichkeit für einen Hüpfprozess mit einer Anklopfrequenz ν_0 , einem Überlappterm der elektronischen Wellenfunktionen und einem Boltzmann-Faktor:

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp\left(-2\gamma a \frac{\Delta R_{ij}}{a}\right) \begin{cases} \exp\left(-\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{k_{\text{B}}T}\right) & \text{für } \epsilon_j > \epsilon_i \\ 1 & \text{für } \epsilon_j < \epsilon_i \end{cases} . \quad (2.19)$$

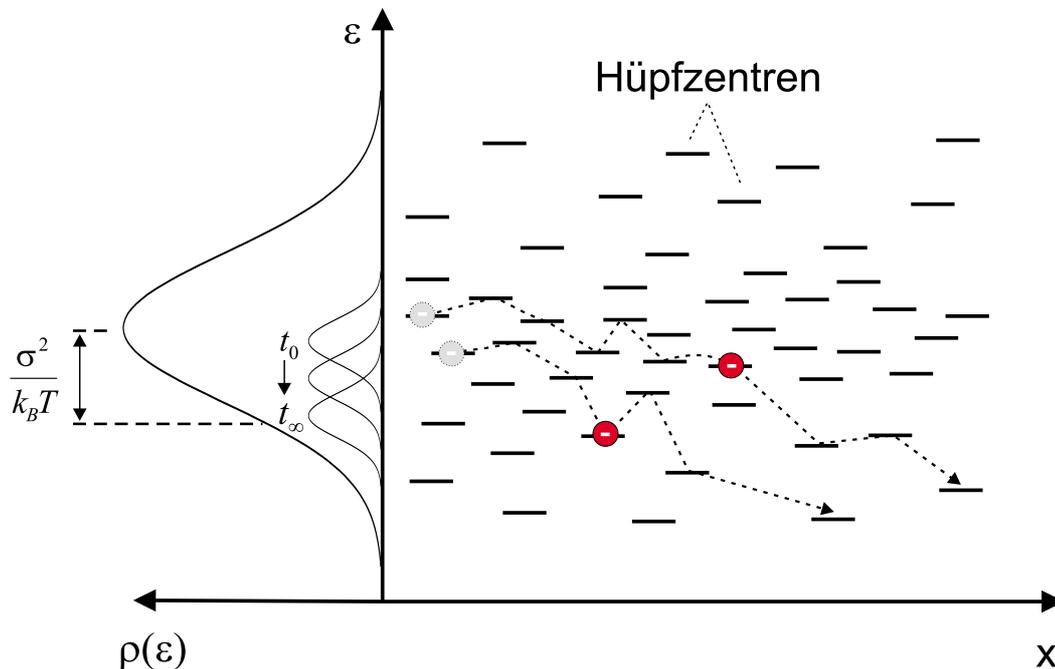


Abbildung 2.9: Hüpft-Transport von Löchern innerhalb einer gaußförmigen Zustandsdichte. Die Elektronen relaxieren dabei zu energetisch tieferen Zuständen der DOS [45].

γ bezeichnet die Abfallkonstante der Wellenfunktion, a den gemittelten Hüpfabstand und ΔR_{ij} den Abstand zwischen den Hüpffzentren i und j mit der jeweiligen Energie ϵ_i und ϵ_j .

Der in Gleichung 2.19 eingeführte Überlappparameter $\Gamma = 2\gamma a$ ist statistisch verteilt, da die am Transport teilnehmenden Moleküle unterschiedlich orientiert sein können. Die Varianz Σ von Γ berechnet sich aus der Schwankungsbreite σ_Γ der einzelnen Zustände Γ_i und Γ_j gemäß $\Sigma = 2\sqrt{\sigma_\Gamma}$ und ist ein Maß für die im System herrschende *räumliche Unordnung*. In Anlehnung an die Matrixdarstellung, bei der die Energie auf der Diagonalen erscheint, kann man Σ auch als *nicht-diagonale Unordnung* bezeichnen [27].

Der Boltzmannfaktor in Gleichung 2.19 beschreibt die thermische Aktivierung in energetisch höher liegende Zustände ($\epsilon_j > \epsilon_i$), wohingegen Sprünge in tiefere Zustände keine thermische Aktivierung benötigen ($\epsilon_j < \epsilon_i$), da hier ein Phonon direkt an die Umgebung abgeben werden kann. Bei thermischer Aktivierung muss die Energie vom angekoppelten Wärmebad zur Verfügung gestellt werden.

Analog zum CTRW-Modell wird der Einfluss eines angelegten elektrischen Feldes, je nach Sprungrichtung, durch die Energiedifferenz $\Delta\epsilon = \pm\Delta R_{ij}eE$ berücksichtigt.

Aufgrund der Asymmetrie der Hüpfratengleichung 2.19 ist es nicht möglich, ei-

ne analytische Lösung anzugeben. Durch Monte-Carlo-Simulationen konnte jedoch der Ladungstransport in einer idealisierten Probe numerisch berechnet werden [27]. Dabei bewegten sich 100-150 Ladungen in einem kubischen Gitter mit periodischen Randbedingungen und $8000 \times \infty \times \infty$ Transportzuständen. Wählt man einen Gitterabstand von 6 Å, so entspricht dies einer etwa 4.8 μm dicken Probe.

Bewegt sich ein Ladungsträger in einer gaußförmigen Zustandsdichte, so wird er mit der Zeit energetisch zu immer tieferen Zuständen relaxieren bis er den konstanten Gleichgewichtswert $\langle \varepsilon_\infty \rangle$ erreicht hat (Abbildung 2.9).

$$\langle \varepsilon_\infty \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \varepsilon \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \rho(\varepsilon) \exp(-\varepsilon/k_{\text{B}}T) d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} \rho(\varepsilon) \exp(-\varepsilon/k_{\text{B}}T) d\varepsilon} = \frac{-\sigma^2}{k_{\text{B}}T} = -\sigma \hat{\sigma} \quad \text{mit} \quad \hat{\sigma} = \frac{\sigma}{k_{\text{B}}T}. \quad (2.20)$$

Wird ein Ladungspaket zur Zeit t_0 erzeugt, so fallen zunächst die Schwerpunkte der Ladungsverteilung und der DOS zusammen. Das Ladungspaket relaxiert nun innerhalb der DOS und es wird dispersiver Transport beobachtet. Ob dieser Relaxationsprozess innerhalb der Transitzeit abgeschlossen werden kann, ist abhängig von der Probendicke d , von der Breite der Gaußverteilung σ und von der Temperatur T . Nur wenn der thermische Gleichgewichtswert erreicht wird, zeigt die Photostromtransiente ein Plateau, was nicht-dispersiven Transport bedeutet.

Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist bei organischen Halbleitern meist sowohl temperatur- als auch feldabhängig. Die Temperaturabhängigkeit lässt sich durch folgende Abschätzung zeigen: Hat ein Ladungsträger nach der Relaxation den Gleichgewichtswert $\langle \varepsilon_\infty \rangle$ erreicht, so muss er, um zum benachbarten Zustand zu gelangen, im Mittel eine energetische Barriere der Höhe $\Delta\epsilon = \sigma \hat{\sigma} = \sigma^2/k_{\text{B}}T$ überwinden. Da die Aktivierungsenergie jetzt selbst eine Temperaturabhängigkeit besitzt, zeigt die Beweglichkeit kein Arrheniusverhalten mehr, sondern weist die Proportionalität $\ln \mu \propto T^{-2}$ auf:⁸

$$\mu(T) = \mu_0 \exp \left\{ - \left(\frac{2}{3} \frac{\sigma}{k_{\text{B}}T} \right)^2 \right\}. \quad (2.21)$$

μ_0 bezeichnet die so genannte Nullfeldbeweglichkeit, die sich für verschwindendes

⁸Der Vorfaktor 2/3 im Exponenten trägt den statistischen Verteilungen der besetzten Transportzustände und der Barrierenhöhen Rechnung und ist mit einer Ungenauigkeit von etwa 4% bestimmt [27].

Feld ergeben würde.⁹

Die quadratische Temperaturabhängigkeit ist dabei das Unterscheidungskriterium zwischen dem Multiple-Trapping-Modell, das Arrhenius-Verhalten zeigt, und dem Hopping-Modell. Aufgrund der begrenzten Möglichkeiten, Materialien über weite Temperaturbereiche zu vermessen, fällt diese Unterscheidung jedoch nicht immer leicht [80].

Die Feldabhängigkeit geht in den Boltzmannfaktor des Miller-Abraham-Ansatzes ein. Hüpfprozesse in Feldrichtung werden durch das angelegte elektrische Potential unterstützt, wodurch es zu einer Absenkung der effektiven Barrierenhöhe kommt. Dies bedeutet, dass die Gleichgewichtsenergie $\langle \varepsilon_\infty \rangle$ erhöht wird. Aus Monte-Carlo-Simulationen erhält man folgende Beziehung

$$\langle \varepsilon_\infty \rangle = -\sigma \hat{\sigma} + (E/E_0)^{3/2} \quad (2.22)$$

mit der Proportionalitätskonstante E_0 . Es ergibt sich für die Feldabhängigkeit der Beweglichkeit über weite Bereiche ein Poole-Frenkel-Verhalten gemäß

$$\ln \mu \propto \sqrt{E}, \quad (2.23)$$

wenn die Transitzeit über den Schnittpunkt der angefitteten Geraden aus dem Prä- und dem Posttransitbereich (Kapitel 3.1.4) bestimmt wurde.

Bei hohen Temperaturen kann es dabei zu Besonderheiten wie dem so genannten *negativen Feldeffekt* kommen. Da die durch das elektrische Feld verursachte Barriererniedrigung gegenüber der thermischen Aktivierung vernachlässigt werden kann, bleibt die Driftgeschwindigkeit und damit die Transitzeit konstant, was zu einer Verringerung der Beweglichkeit für hohe Felder führt. Auch für kleine Felder kann dieser negative Feldeffekt auftreten [81], was auf die im Material vorhandene räumliche Unordnung zurückgeführt werden kann. Aufgrund des dadurch unterschiedlichen Überlapps der Wellenfunktionen existieren für einen Ladungsträger schnellere und langsamere Pfade für den Transport. Da bei kleinen Feldern die Wahrscheinlichkeit für einen Rückwärtssprung erhöht ist, kann hier ein Ladungsträger über einen Umweg, bei dem die Moleküle einen besseren Überlapp haben, oft schneller transportiert werden, als wenn er einen langsamen direkten Weg genommen hätte. Allgemein kann man jedoch sagen, dass bei steigender Unordnung Σ die schnellen Transportwege die langsamen statistisch überkompensieren und es so zu einer Erhöhung der Beweglichkeit kommt. In der Monte-Carlo-Simulation ergibt sich für die Vorfaktorbeweglichkeit μ_0 mit der Nullfeldbeweglichkeit μ_{00} für $T \rightarrow \infty$ und $\Sigma = 0$:

⁹Zeigt ein Material Poole-Frenkel-Verhalten für die Feldabhängigkeit, so kann durch Extrapolation der Messkurve bei einer Auftragung von $\log \mu$ gegen \sqrt{E} die Nullfeldbeweglichkeit bestimmt werden.

$$\mu_0 = \mu_{00} \exp\left(\frac{\Sigma^2}{2}\right). \quad (2.24)$$

Aus Gleichung 2.21 und dem Poole-Frenkel-Verhalten konnte BÄSSLER folgenden Zusammenhang angeben:

$$\mu(\hat{\sigma}, \Sigma, E) = \mu_0 \exp\left\{-\left(\frac{2}{3}\hat{\sigma}\right)^2\right\} \begin{cases} \exp(C(\hat{\sigma}^2 - \Sigma^2)E^{1/2}) & \text{für } \Sigma \geq 1.5 \\ \exp(C(\hat{\sigma}^2 - 2.25)E^{1/2}) & \text{für } \Sigma \leq 1.5 \end{cases} \quad (2.25)$$

In der Konstante C ist der Gitterabstand enthalten und wie aus Simulationen hervorgeht ist sie abhängig von der Konzentration c der Transportmoleküle ($C \propto c^{-1/6}$).

Das Hopping-Modell von BÄSSLER et al. (GDM¹⁰) wurde hinsichtlich räumlicher Korrelationen von GARTSTEIN und CONWELL erweitert [82], wobei die Feldabhängigkeit der Beweglichkeit über einen weiteren Bereich beschrieben werden konnte. Es folgte ein analytisches Modell von DUNLAP et al. [78, 83], das die Wechselwirkungen von Ladungsträgern mit permanenten Dipolen beschreibt, was aufgrund seiner Eindimensionalität jedoch nur bedingt einsetzbar ist. Das darauf aufbauende Modell der korrelierten Unordnung (CDM¹¹) von NOVIKOV et al. [70], bei dem zusätzlich 3-dimensionale Computersimulationen durchgeführt wurden, führt zu ähnlichen Ergebnissen für die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit wie das Hopping-Modell gemäß

$$\mu(T, E) = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{3\sigma}{5k_B T}\right)^2 + C_0 \left(\left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} - \Gamma\right) \sqrt{\frac{eaE}{\sigma}}\right]. \quad (2.26)$$

Dabei lauten die Konstanten für ein dipolares Glas ohne räumliche Unordnung $C_0 = 0.78$ und $\Gamma = 2$. Der Wert von Γ wird für ein ungeordnetes System größer. Eine eindeutige Entscheidung, ob GDM oder CDM besser zur Beschreibung der Messdaten geeignet ist, kann bis heute noch nicht getroffen werden.¹²

¹⁰GDM: Gaussian disorder model

¹¹CDM: Correlated disorder model

¹²Der im Vergleich zum Hopping-Modell etwas kleinere Vorfaktor im Exponenten von $3/5$ ist im Rahmen der Messgenauigkeit der Nullfeldbeweglichkeiten schwierig nachzuprüfen.

2.3.6 Ladungstransport in organischen Halbleitern bei Anwesenheit von zusätzlichen Fallenzuständen

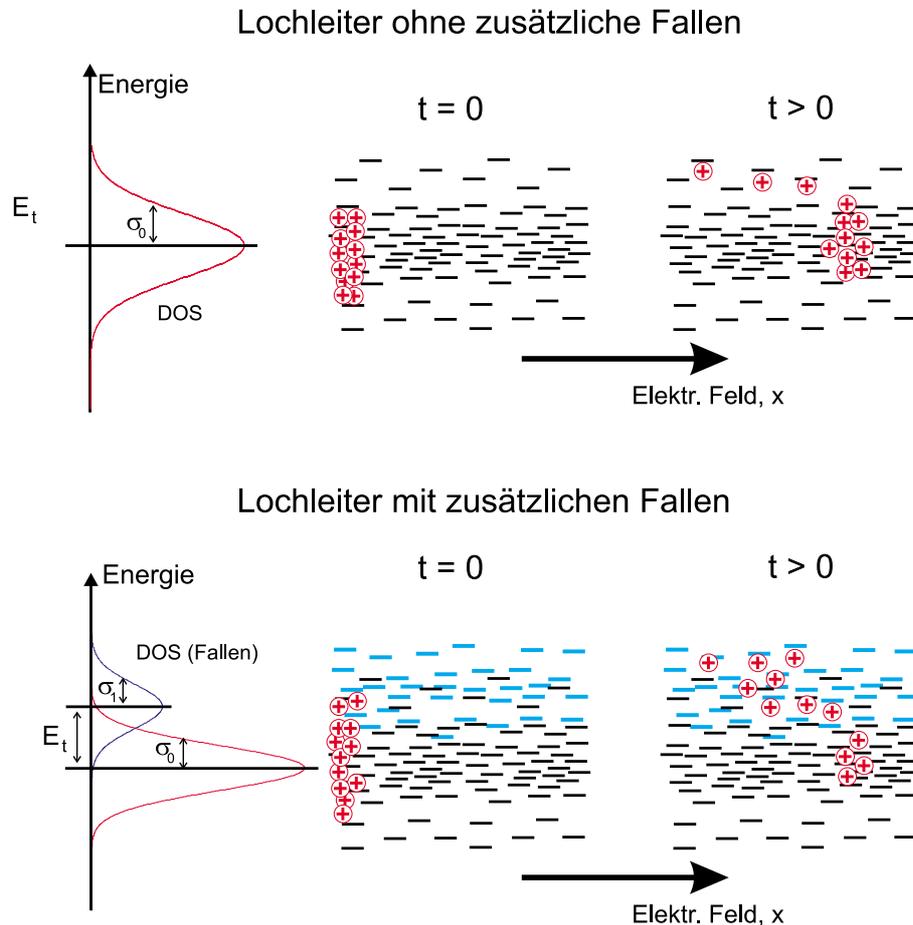


Abbildung 2.10: Veränderter Lochtransport in einem Material (DOS mit der Breite σ_0) durch das Dotieren mit einem Material, das zusätzliche Fallenzustände erzeugt.

Wie in den Kapiteln zuvor gezeigt wurde, reagiert der Ladungstransport äußerst sensitiv auf die Verteilung der energetischen Transportzustände. Deshalb wird in diesem Kapitel auf den Einfluss von zusätzlich in eine Gast-Matrix eingefügten Fallenzuständen eingegangen werden. Dies soll anhand verschiedener theoretischer Ansätze dargestellt werden.

In einer ersten Näherung kann die DOS des HOMO-Niveaus eines Lochleiters, das mit Fallen dotiert wird, durch die Überlagerung zweier Gaußfunktionen der Breiten σ_0 für das reine Material und σ_1 für die Dotierungssubstanz beschrieben werden, wie in Abbildung 2.10 veranschaulicht ist. Der Ladungstransport ändert sich folglich in Abhängigkeit von der Fallenkonzentration c .

Beschreibung innerhalb des Hoesterey-Letson-Formalismus (HLF)

Ausführliche Untersuchungen an niedermolekularen Materialien [81, 84–89] und verschiedenen molekular-dotierten Polymeren [81, 90–103] durch BORSENBEGGER und BÄSSLER et al. konnten viele Zusammenhänge des Ladungstransports in dieser Materialklasse aufzeigen. Konzentrationserhöhung der Lochleitersubstanz in der Polymermatrix ergab meist eine Zunahme der energetischen Breite σ der Zustandsdichte [99, 104].

In diesem Zusammenhang wurden auch Experimente durchgeführt [22, 23, 105–107], bei denen ein zweites Dotierungsmaterial in die Polymermatrix eingebunden wurde, das Fallen einer definierten Tiefe E_t verursachte. Es zeigte sich, dass die Beweglichkeit und die Breite der Zustandsdichte σ des Materials stark von der Fallentiefe sowie der Konzentration abhing. WOLF et al. konnten eine Theorie entwickeln, die sowohl durch Monte-Carlo-Computersimulationen wie auch in Experimenten weitgehend bestätigt werden konnte [22]. Kern dieser Theorie ist ein Formalismus, der ursprünglich von HOESTEREY und LETSON [56] eingeführt wurde. Sie untersuchten dabei den Einfluss von Dotierungssubstanzen auf den Ladungstransport in Anthrazen-Kristallen und beschrieben ihre Ergebnisse im Rahmen eines statistischen Modells, das auf einer Arbeit von SHOCKLEY und READ [108] beruht. Es ergibt sich folgende Gleichung für die Beweglichkeit:

$$\mu(T) = \mu_0(c = 0) \left[1 + c \exp \left(\frac{E_t}{k_B T} \right) \right]^{-1} = \mu_0(c = 0) \cdot f_t^{-1}. \quad (2.27)$$

$\mu_0(c = 0)$ bezeichnet die Beweglichkeit des Materials ohne zusätzliche Fallen, E_t ist die Fallentiefe und c die Fallenkonzentration. f_t wird als so genannter 'Trapping Faktor' bezeichnet und beschreibt die Erhöhung der Transitzeit, die durch die Zeitdauer verursacht wird, die der Ladungsträger zusätzlich zu der Transportzeit in den Fallenzuständen verbringt.

Aus Computersimulationen geht hervor, dass die Gesamtzustandsdichte eines mit Fallen dotierten Materials durch eine einzige Gaußfunktion der effektiven Breite σ_{eff} der DOS beschrieben werden kann, wie in Abbildung 2.11 dargestellt ist [22]. Dabei ist zu beachten, dass bei höheren Konzentrationen sowie bei sehr tiefen Fallen die Näherung an Gültigkeit verliert, da sich dann ein zusätzliches Maximum in der Flanke der DOS ausbildet und die Näherung einer effektiven Breite nicht mehr gerechtfertigt ist. Ebenso konnte mit Computersimulationen gezeigt werden, dass auch für sehr flache Fallen und hohe Temperaturen die Abweichungen vom Hoesterey-Letson-Modell zunehmen, da dann kein Effekt der zusätzlichen flachen Fallenzustände mehr zu erwarten ist und bei hohen Temperaturen ein sofortiges Ausheizen der Ladungsträger aus den Fallenzuständen erfolgt.

Aus Gleichung 2.27 und aus dem Zusammenhang für die Nullfeldbeweglichkeit im Hopping-Modell (Gleichung 2.25 für $E = 0$)

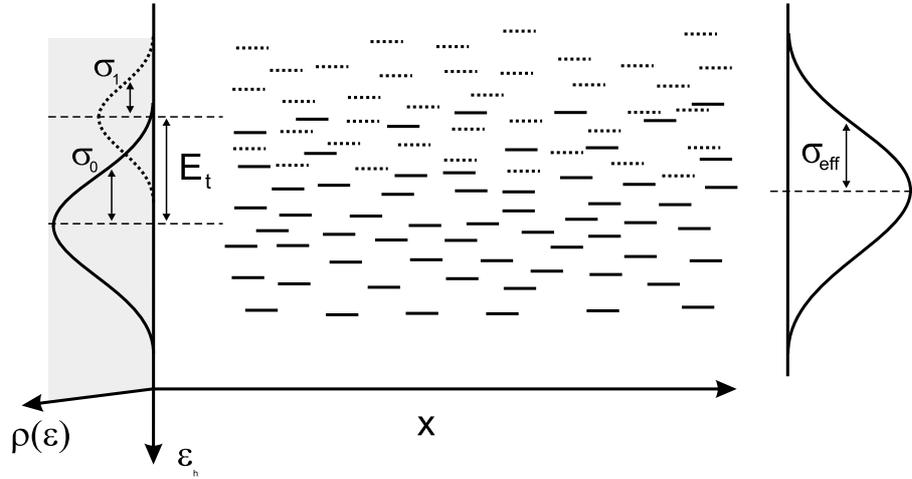


Abbildung 2.11: Einführung einer genäherten effektiven Breite σ_{eff} der DOS.

$$\mu(\hat{\sigma}) = \mu_0 \exp \left\{ - \left(\frac{2}{3} \hat{\sigma} \right)^2 \right\} \quad (2.28)$$

lässt sich folgendes ableiten:

$$\mu(c) = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2\hat{\sigma}_{\text{eff}}(c)}{3} \right)^2 \right] \quad (2.29)$$

$$= \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2\hat{\sigma}}{3} \right)^2 \right] \left[1 + c \exp \left(\frac{E_t}{k_B T} \right) \right]^{-1}. \quad (2.30)$$

Dabei wird die Beweglichkeit $\mu(c)$ durch den Ausdruck für die Nullfeldbeweglichkeit (2.28) mit der effektiven Breite der DOS σ_{eff} beschrieben und gleich der Hoesterey-Letson-Gleichung 2.27 gesetzt, wobei $\mu_0(c=0)$ durch die Beziehung für die Nullfeldbeweglichkeit (Gleichung 2.28) des reinen Materials mit der energetischen Unordnung σ_0 ersetzt wurde.

Unter der Bedingung hinreichend großer Konzentration und Fallentiefe ist folgende Näherung möglich:

$$c \left[\exp \left(\frac{E_t}{k_B T} \right) \right] \gg 1. \quad (2.31)$$

Dies bedeutet auch, dass sich aus Gleichung 2.27 der Zusammenhang

$$\mu(c)/\mu(c=0) \propto c^{-1} \quad (2.32)$$

ergibt. Man erhält schließlich den Ausdruck

$$\left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\sigma_0}\right)^2 = 1 + \left(\frac{3}{2\hat{\sigma}}\right)^2 \left(\frac{E_t}{k_B T} + \ln c\right). \quad (2.33)$$

Daraus geht hervor, dass der Quotient $(\sigma_{\text{eff}}/\sigma_0)^2$ linear sowohl mit der Falltiefe als auch mit dem Logarithmus der Konzentration c ansteigt, solange eine gewisse Konzentration $c_{1/2}$, bei der die Beweglichkeit auf die Hälfte des undotierten Wertes abgefallen ist, überschritten wird. Sie ist durch

$$\ln c_{1/2} = -\frac{E_t}{k_B T} \quad (2.34)$$

bestimmt. Man sollte also bei einer Auftragung von $(\sigma_{\text{eff}}/\sigma)^2$ gegen den Logarithmus der Fallkonzentration für verschiedene Falltiefen jeweils parallele Geraden erhalten. Die Steigungen der Geraden sind gemäß Gleichung 2.33 im Gegensatz zu Ergebnissen aus Computersimulationen oder Experimenten temperaturabhängig, da in der Formel 2.33 $\hat{\sigma}(T)$ enthalten ist. Wolf et al. führten dies auf den Fehler, der bei der Näherung (Gleichung 2.31) für den Trapping-Faktor gemacht wurde, zurück. Denn man vernachlässigt dabei die durch das Dotieren entstehenden zusätzlichen Zustände in der DOS und dadurch die für die Ladungsträger erweiterten Relaxationspfade im Material. Dies führt zu der vom Arrhenius-Verhalten abweichenden Temperaturabhängigkeit des Trapping-Faktors.

Im Allgemeinen erfolgt die Bestimmung dieser Temperatur und damit von $\hat{\sigma}$ durch den besten Fit der Messwerte bzw. Computersimulationen [109] für unterschiedliche Fallkonzentrationen (Abbildung 6.18). In der Literatur findet man einen Wert von $T = 278$ K [22].

Abweichungen von der c^{-1} -Vorhersage des HLF treten insbesondere bei größeren Falltiefen (> 0.22 eV) auf, da die Näherung der DOS durch eine Gaußfunktion dann nicht mehr gerechtfertigt ist. Der Exponent n der Konzentrationsabhängigkeit kann dabei mit steigender Falltiefe (bis 0.38 eV) Werte von bis zu -1.5 annehmen [110]. Dies wurde für verschiedene Dotierungssubstanzen in unterschiedlichen Polymermatrizen sowohl für Löcher- als auch für Elektronentransport in einer Reihe von Veröffentlichungen untersucht [23, 110–114]. Die grundsätzlichen Aussagen des Hopping-Modells wie das Poole-Frenkel-Verhalten oder die quadratische Temperaturabhängigkeit bleiben unangetastet.

NOVIKOV führt diesen Effekt auf Fehlinterpretation bei der Bestimmung der

Transienten zurück. Seiner Ansicht nach ist es besser, die Beweglichkeit aus der Zeit zu bestimmen, bei der der Photostrom auf die Hälfte des Plateauwertes abgefallen ist [115, 116], was natürlich das Vorhandensein eines Plateaus voraussetzt. Bei einer Erhöhung der Probendicke nimmt deshalb der Betrag des Exponenten n ab, da die Ladungsträger hier während des Transits durch die Probe verhältnismäßig früher ins Gleichgewicht relaxieren können, und so eine weniger dispersive Transiente verursachen. Auch die Feldabhängigkeit wird laut Novikov von diesem Effekt beeinflusst.

Berechnung der Beweglichkeit mittels EMA-Theorie (Fishchuk et al.)

Zu einem ähnlichen Resultat wie Novikov kommt der Ansatz von FISHCHUK et al. für nur wenig energetisch ungeordnete Systeme wie zum Beispiel das Leiterpolymer MeLPPP. Es handelt sich dabei um die so genannte 'Effective-Medium'-Theorie (EMA¹³) [117, 118], wobei hier polaronische Effekte, wie in Referenz [119] beschrieben, vernachlässigt werden und nur die Effekte der energetischen Unordnung auf die Beweglichkeit betrachtet werden. Zunächst geht man von der allgemeinen Gleichung für die Miller-Abrahams-Hüpfraten W_{ij} der Ladungsträger zwischen den benachbarten Transportzuständen aus:

$$W_{ij} = A \exp \left\{ -2 \frac{r_{ij}}{b} \right\} \frac{k_B T}{\hbar} \frac{\frac{|\varepsilon_j - \varepsilon_i|}{2k_B T}}{\sinh \left(\frac{|\varepsilon_j - \varepsilon_i|}{2k_B T} \right)} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{2k_B T} \right\}. \quad (2.35)$$

ε_i und ε_j sind die Energien der Zustände i und j im Abstand r_{ij} , A ist eine dimensionslose Konstante und b ist der Lokalisierungsradius eines Ladungsträgers. Durch die Näherung $|\varepsilon_j - \varepsilon_i| \gg 2k_B T$ (keine Phononenemission) erhält man Gleichung 2.19 für das Hopping-Modell.

Zur Berechnung der Beweglichkeiten in einem mit Fallen dotierten System werden folgende Annahmen gemacht. Es wird ein kubisches Gitter mit dem Abstand a angenommen. Ein Gitterplatz ist entweder ein Fallenzustand mit einer relativen Konzentration c oder ein intrinsischer Transportzustand mit der Konzentration $1 - c$. Die gesamte DOS wird durch Überlagerung zweier gaußförmiger Zustandsdichten der Breiten σ_0 und σ_1 (Abbildung 2.11), wobei die eine um die Fallentiefe E_t verschoben ist, beschrieben. Das elektrische Feld liegt entlang einer Gitterachse an.

Aus der EMA-Theorie, auf deren Details hier nicht näher eingegangen werden soll und die in [119] ausführlich beschrieben ist, erhielten Fishchuk et al. für

¹³EMA: Effective-medium approach

Materialien mit großer energetischer Unordnung transzendente Gleichungen für W_e^+ , W_e^- und W_e , die die effektiven Hüpfraten entlang, gegen und senkrecht des elektrischen Feldes beschreiben.

$$\begin{aligned} W_e^+ &= \langle W_{12}^+ \rangle \text{ mit } W_{12}^+ = W_0 \exp \left(-\frac{|\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - eaE| + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - eaE)}{2k_B T} \right) \\ W_e^- &= \langle W_{21}^- \rangle \text{ mit } W_{21}^- = W_0 \exp \left(-\frac{|\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + eaE| + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + eaE)}{2k_B T} \right) \end{aligned} \quad (2.36)$$

Für verschwindendes Feld E sollte sich dabei aus den beiden obigen Gleichungen jeweils der selbe Wert für W_e ergeben. Bei Vernachlässigung von räumlicher Unordnung und damit unterschiedlichen Tunnelwahrscheinlichkeiten zwischen den Transportzuständen ist $W_0 = \nu_0 \exp(-2a/b)$ konstant, wobei a dem Gitterabstand entspricht und die spitzen Klammern in Gleichung 2.36 für ein Konfigurationsmittel stehen.

Die effektive Driftbeweglichkeit ist definiert als

$$\mu_e = a \frac{W_e^+ - W_e^-}{E}. \quad (2.37)$$

Unter Verwendung der gesamten Zustandsdichte des Ausgangs- bzw. des Endzustandes und unter der Berücksichtigung, dass der Transport vorwiegend in den energetisch tief liegenden Transportzuständen stattfindet, lassen sich, wie in [28, 118] beschrieben, W_e^+ und W_e^- berechnen. Als Ergebnis für die effektive Beweglichkeit μ_e in Abhängigkeit von der Fallkonzentration c , der Temperatur T , der elektrischen Feldstärke E und der Falltiefe E_t ergibt sich folgender Zusammenhang für große energetische Unordnung ($\sigma_0/k_B T \gg 1, \sigma_1/k_B T \gg 1$) des Materials¹⁴:

$$\mu_e = \mu_2 \frac{Y_e^+ - Y_e^-}{f} \quad (2.38)$$

mit

$$Y_e^\pm = A \{ (1-c)^2 i_1^\pm + (1-c) c [i_2^\pm + i_3^\pm \exp(xy)] + c^2 i_4^\pm \exp(xy) \} \quad (2.39)$$

wobei

¹⁴Der Parameter φ in der Gleichung der Substitution i_4^\pm scheint ein Druckfehler in Referenz [28] zu sein und ist durch $\sqrt{2}$ zu ersetzen.

$$\begin{aligned}
i_1^\pm &= \frac{1}{2} \exp\left(\frac{x^2}{2}\right) \left\{ \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\pm f}{\sqrt{2}}\right) \right] \exp\left(-\frac{x^2}{2} \pm xf\right) + \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x \mp f}{\sqrt{2}}\right) \right] \right\}, \\
i_2^\pm &= \frac{1}{2} \exp\left(\frac{x^2}{2}\right) \left\{ \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\mp f + y}{\sqrt{2}}\right) \right] \exp\left(-\frac{x^2}{2} + x(\pm f + y)\right) \right. \\
&\quad \left. + \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x \mp f - y}{\sqrt{2}}\right) \right] \right\}, \\
i_3^\pm &= \frac{1}{2} \exp\left(\frac{x^2 \eta^2}{2}\right) \left\{ \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\pm f - y}{\eta \sqrt{2}}\right) \right] \exp\left(-\frac{x^2 \eta^2}{2} + x(\pm f - y)\right) \right. \\
&\quad \left. + \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\eta^2 x \mp f + y}{\eta \sqrt{2}}\right) \right] \right\}, \tag{2.40}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
i_4^\pm &= \frac{1}{2} \exp\left(\frac{x^2 \eta^2}{2}\right) \left\{ \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\pm f}{\eta \sqrt{2}}\right) \right] \exp\left(-\frac{x^2 \eta^2}{2} \pm xf\right) \right. \\
&\quad \left. + \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\eta^2 x \mp f}{\eta \varphi}\right) \right] \right\},
\end{aligned}$$

$$x = \frac{\sigma_0}{k_B T}, \quad \eta = \frac{\sigma_1}{\sigma_0}, \quad y = \frac{E_t}{\sigma_0}, \quad f = \frac{eaE}{\sigma_0}, \quad \mu_2 = \frac{ea^2 \nu_0}{\sigma_0} \exp\left(-\frac{2a}{b}\right)$$

und

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^r dt \exp(-t^2) \quad \text{ist die Errorfunktion.}$$

Man kann nun aus diesen Grundgleichungen analytisch die Beweglichkeiten im gesamten Konzentrationsbereich berechnen. Für verschiedene Spezialfälle lassen sich vereinfachte Zusammenhänge herleiten. Der Parameter μ_2 ist prinzipiell experimentell durch die Nullfeldbeweglichkeit $\mu_0(T \rightarrow \infty)$ des undotierten Materials bestimmbar.

Für *verschwindendes elektrisches Feld* $f \rightarrow 0$ ($E \rightarrow 0$) lässt sich folgender Ausdruck gewinnen:

$$\mu_e = \mu_e(0) \frac{[1 + c^2 \exp(xy)]}{1 + c \left\{ \exp\left[xy + \frac{1}{2}x^2(\eta^2 - 1)\right] \right\}} \tag{2.41}$$

mit $\mu_e(0) = \mu_e(c = 0) = \mu_2 x \exp(-x^2/2)$. Bei der Beschreibung temperaturabhängiger Nullfeldbeweglichkeiten existiert bei einer gewissen Konzentration c eine kritische Temperatur T_{cr} , bei der ein Übergang von fallenkotrolliertem zu Interfallentransport stattfindet. Diese Temperatur ist bestimmt über

$$T_{\text{cr}} = -\frac{E_t}{2k_B \ln(c)}. \quad (2.42)$$

Soll eine Feldabhängigkeit hingegen vorhanden sein und schließt man aber Interfallentransport generell aus, so werden $i_2^\pm = i_4^\pm = 0$ und Gleichung 2.38 vereinfacht sich zu:

$$\mu_e = \mu_2 \frac{Y_e^+ - Y_e^-}{f}, \quad Y_e^\pm = \frac{i_1^\pm + c i_3^\pm \exp(xy)}{\exp\left(\frac{x^2}{2}\right) + c \exp\left(xy + \frac{x^2 \eta^2}{2}\right)}, \quad (2.43)$$

mit den entsprechenden Substitutionen wie zuvor. Hieraus lassen sich Beweglichkeiten für unterschiedliche Fallentiefen, Temperaturen und elektrische Felder bei allerdings nicht zu hohen Dotierungskonzentrationen beschreiben.

Aus Gleichung 2.41 lässt sich analog zum HLF eine erweiterte Beziehung für $(\sigma_{\text{eff}}/\sigma_0)^2$ ableiten, die im gesamten Konzentrationsbereich gilt:

$$\left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\sigma_0}\right)^2 = 1 + 2 \left(\frac{k_B T}{\sigma_0}\right)^2 \cdot \ln \left\{ \frac{1 + c \cdot \exp \left\{ \frac{E_t}{k_B T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_0}{k_B T}\right)^2 \left[\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_0}\right)^2 - 1 \right] \right\}}{1 + c^2 \exp\left(\frac{E_t}{k_B T}\right)} \right\}. \quad (2.44)$$

Weitere theoretische Ansätze und Messmethoden zur Charakterisierung der DOS

NAGASE und NAITO [120] bestimmen Zustandsdichteverteilungen von molekular dotierten Polymeren mit zusätzlichen Fallenzuständen, indem sie Photostromtransienten aus TOF-Messungen mittels einer numerischen Laplace-Transformations-Methode, die in [121, 122] beschrieben ist, auswerten. Sie beobachten mit steigender Fallenkonzentration einen Übergang von nicht-dispersiven zu dispersiven und wieder zu nicht-dispersiven Transport, während die Beweglichkeit im Material kontinuierlich abnimmt. Die DOS wird mit zunehmender Fallenkonzentration breiter und bildet schließlich ein zusätzliches Maximum der Zustandsdichte aus, das um den Betrag der Fallentiefe vom Zentrum der DOS abweicht.

Da die direkte Messung der Verteilung der DOS eines Transportmaterials nicht möglich ist, bieten sich hierfür Messmethoden an, die thermisch induzierte Übergänge innerhalb der Zustandsdichte nachweisen [31, 84]. So existieren Verfahren, bei denen durch thermische Anregung gezielt Fallenzustände ausgeheizt werden können [29]. Als Messmethoden sind hier die thermisch stimulierte Strommessung (TSC¹⁵) und die thermisch stimulierte Lumineszenz (TSL¹⁶) zu nennen.

Bei der TSL-Messung wird wie schon beim GDM der energetische Unordnungsparameter σ bestimmt. Hierfür wird die Probe abgekühlt (der Messbereich beträgt 4.2 - 350 K) und kurzzeitig (ca. 30 s) mit UV-Licht beleuchtet, wobei Ladungsträger erzeugt werden, die in den Fallenzuständen aufgrund der niedrigen Temperatur dauerhaft eingefangen werden. Die eigentliche TSL-Messung kann auf zwei Arten erfolgen: Zum einen durch gleichmäßiges Hochheizen der Probe mit einer festen Rate z.B. $\beta=0.15$ K/s oder mit der so genannten fraktionellen TSL-Technik, die es auch ermöglicht, die Fallentiefe zu bestimmen, wenn die Fallen eine kontinuierliche Verteilung aufweisen. Dabei werden mittlere Aktivierungsenergien durch eine große Anzahl von kleinen Temperaturoszillationen gemessen, denen die gleichmäßige Temperaturrampe überlagert ist. Die Intensität des entstehenden Lumineszenzlichts, das durch Paarrekombination der nach und nach thermisch aktivierten Ladungsträger erzeugt wird, wird mit einem Photomultiplier gemessen. Eine Beschreibung der Methode findet sich in [123–126].

Messungen an mit Fallen dotierten Lochleitern ergaben, dass flache Fallen von etwa 0.15 eV Tiefe nur zu einer Verbreiterung der DOS führen, d.h. dass so genannte Hochtemperaturmaximum der TSL-Messung wird bei steigender Konzentration zu höheren Temperaturwerten verschoben. Bei tiefen Fallen (0.5 eV) bleibt dieses Extremum praktisch unverändert und es bildet sich mit zunehmender Konzentration des dotierten Materials ein zusätzliches Maximum aus, dessen Intensität für hohe Konzentrationen aufgrund von Interfallentransport wieder

¹⁵TSC: Thermally stimulated current

¹⁶TSL: Thermally stimulated luminescence

stark absinkt [125, 126]. Eine theoretische Beschreibung der TSL-Messungen findet sich in [127].

Bei der TSC-Methode [24, 25, 128, 129] wird nicht das bei der Ladungsrekombination entstehende Licht sondern der durch die Ausheizprozesse zusätzlich entstehende Strom gemessen. Ansonsten ist der Messablauf identisch wie bei der TSL-Methode. Ein Nachteil gegenüber TSL ist jedoch darin zu sehen, dass das erzeugte Strommaximum bei TSC nicht nur von Ausheiz-Prozessen stammen kann, sondern auch durch Transport- und Einfangprozesse bestimmt wird. So erhöht sich die Beweglichkeit mit zunehmender Temperatur, was zu einem Anstieg des Stromes führt und als 'Transport Peak' bezeichnet wird [124]. Der Hauptvorteil von TSL gegenüber TSC ist, dass diese Methode auch funktioniert wenn die Ladungsträgerbeweglichkeit des zu vermessenden Materials sehr gering ist.

2.4 Solarzellen

In diesem Kapitel sollen die grundlegenden Begriffe der Photovoltaik vorgestellt und die wichtigsten Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Hybrid-Solarzelle beschrieben werden.

2.4.1 Der photovoltaische Effekt

Der photovoltaische Effekt tritt im Modell des klassischen Halbleiters beim so genannten p-n-Übergang auf. Zwei unterschiedlich dotierte Halbleiter (p- und n-dotiert) werden in Kontakt gebracht. Dabei diffundieren die überzähligen Elektronen des n-dotierten Materials ins p-dotierte Material und rekombinieren dort mit den Löchern und umgekehrt. Die geladenen Dotierungsmoleküle bleiben erhalten und bilden die Raumladungszone, die meist eine Ausdehnung d von ungefähr einem μm aufweist und ein internes elektrisches Feld aufbaut. Dieses Feld wirkt der Diffusionsbewegung der Ladungen, die sich aufgrund der unterschiedlichen Dotierung ergibt, entgegen bis sich schließlich ein Gleichgewichtszustand einstellt. Die dabei auftretende Bandverbiegung an der Grenzfläche ist in Abbildung 2.12 schematisch dargestellt.

Bestrahlt man nun diesen Raumladungsbereich mit Licht einer Wellenlänge, so dass ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband angehoben werden kann, wird dieses Elektron-Loch-Paar durch das dort herrschende interne Feld in freie Ladungen getrennt. Diese diffundieren zu den Elektroden, wodurch sich dort eine Photospannung aufbaut.

Dieses photovoltaische Prinzip kann im Allgemeinen auch auf organische Materialien angewandt werden. Der Unterschied zu den anorganischen Solarzellen ist

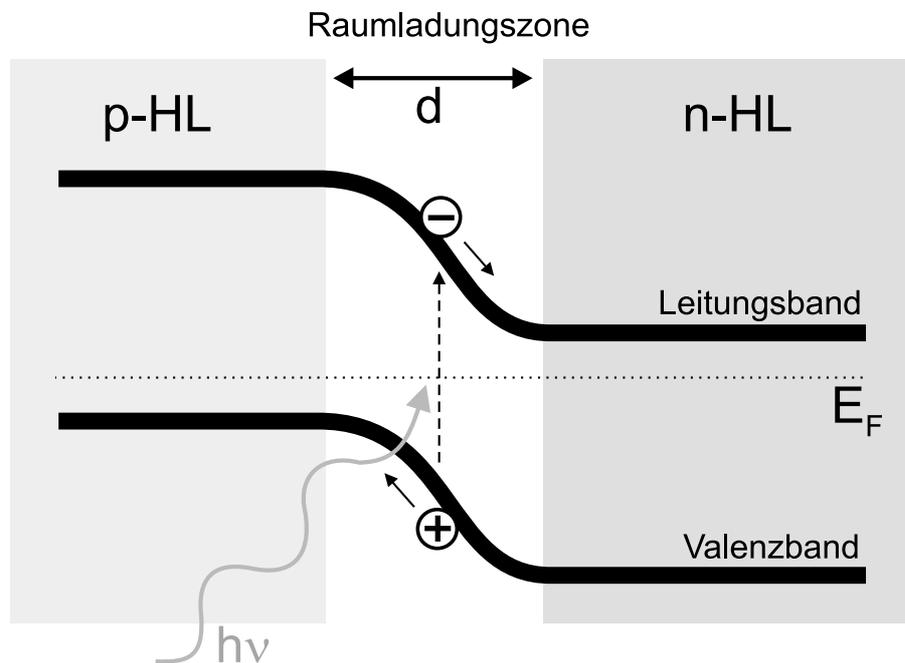


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung eines p-n-Übergangs.

jedoch der, dass die Raumladungszone bei den organischen Halbleitern aufgrund der sehr viel geringeren freien Weglängen der Ladungsträger bzw. der Excitonen deutlich schmaler ausfällt und so keine effiziente Ladungstrennung stattfindet. Umgehen kann man dieses Problem durch einen sehr schnellen Charge-Transfer-Prozess wie bei PPV-C₆₀ [4,5], der für eine effiziente Ladungstrennung sorgt, oder durch die Verwendung von Ladungsträgererzeugungsschichten (CGL¹⁷), die das Licht absorbieren und dann die freien Ladungsträger in Ladungstransportschichten (CTL¹⁸) injizieren. Ein wichtiger Vertreter dieser farbstoffsensibilisierten Solarzellen ist die Hybrid-Solarzelle, die erstmals von GRÄTZEL und Mitarbeitern [7] vorgestellt wurde und die im folgenden Abschnitt näher beschrieben wird.

2.4.2 Prinzip der Hybrid-Solarzelle

Wie schon aus dem Namen hervorgeht, ist diese Solarzelle nur teilorganisch, d.h. der Elektronenleiter besteht aus einem anorganischen Halbleiter wie TiO₂ [3] oder ZnO [131], einem organischen Farbstoff und einem Lochleiter. Ursprünglich wurde dieser Solarzellentyp für Flüssigelektrolyten auf Jodid/Trijodid(J⁻/J₃⁻)-Basis anstelle des organischen Lochleiters entwickelt, die hohe Wirkungsgrade von teil-

¹⁷CGL: Charge generation layer

¹⁸CTL: Charge transport layer

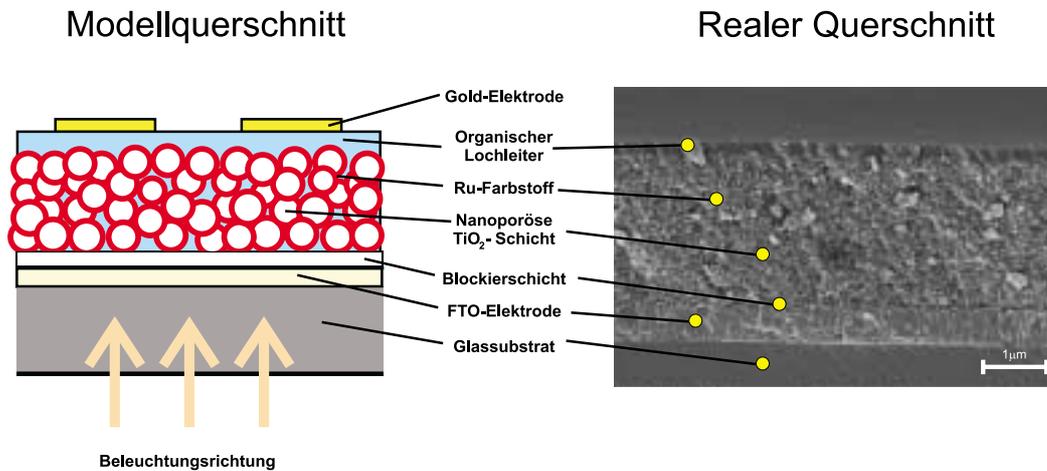


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung einer Hybrid-Solarzelle (*links*) und ein REM-Bild eines realen Querschnitts (*rechts*).

weise über 10% Prozent zeigten [7, 132–135]. Ein großes Problem stellt dabei die Verkapselung der Zellen gegen das Austrocknen dar, weshalb seit 1997 in großem Maße an der Feststoff-Hybridzelle geforscht wird [16, 136–138]. Es konnten bislang Effizienzen von bis zu 3.2% [8] erreicht werden. Da die Ladungsträgererzeugung (Kapitel 2.2.1) stark grenzflächenunterstützt ist, verwendet man eine anorganische nanoporöse Halbleiterschicht, die mehrere μm dick ist und sehr große Oberflächen von mehr als $100 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist, wobei die Porengröße etwa 10-30 nm beträgt.

Der schematische Aufbau einer Hybrid-Solarzelle ist in Abbildung 2.13 links zu sehen. Rechts ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts einer realen Zelle dargestellt. Der Aufbau lässt sich wie folgt beschreiben: Auf das Glassubstrat, das mit einer etwa 500 nm dicken transparenten FTO¹⁹-Elektrode beschichtet ist, wird eine so genannte Blockierschicht aus TiO₂ mittels Sprühpyrolyse aufgebracht. Anschließend trägt man durch Siebdrucktechnik die mehrere μm dicke nanoporöse Schicht aus einer TiO₂-Paste auf, wobei die Partikel mit einer Monoschicht eines speziellen Ruthenium-Farbstoffs überzogen werden. In den Zwischenräumen der nanoporösen Schicht und darüber befindet sich der organische Lochleiter, auf dem eine dünne Goldelektrode aufgedampft ist. Die genaue Präparation und Optimierung der einzelnen Komponenten wird in Kapitel 5.2.1 beschrieben.

Die Funktionsweise der Zelle kann dabei in drei Schritte eingeteilt werden und ist in Abbildung 2.14 veranschaulicht. Die jeweiligen energetischen Niveaus der Einzelkomponenten sind ebenfalls dargestellt. Die Werte für den Ru-Farbstoff und den Lochleiter (DMe-TPD) wurden mittels Cyclovoltammetrie (CV) in Lösung

¹⁹FTO: Fluorinated tin oxide

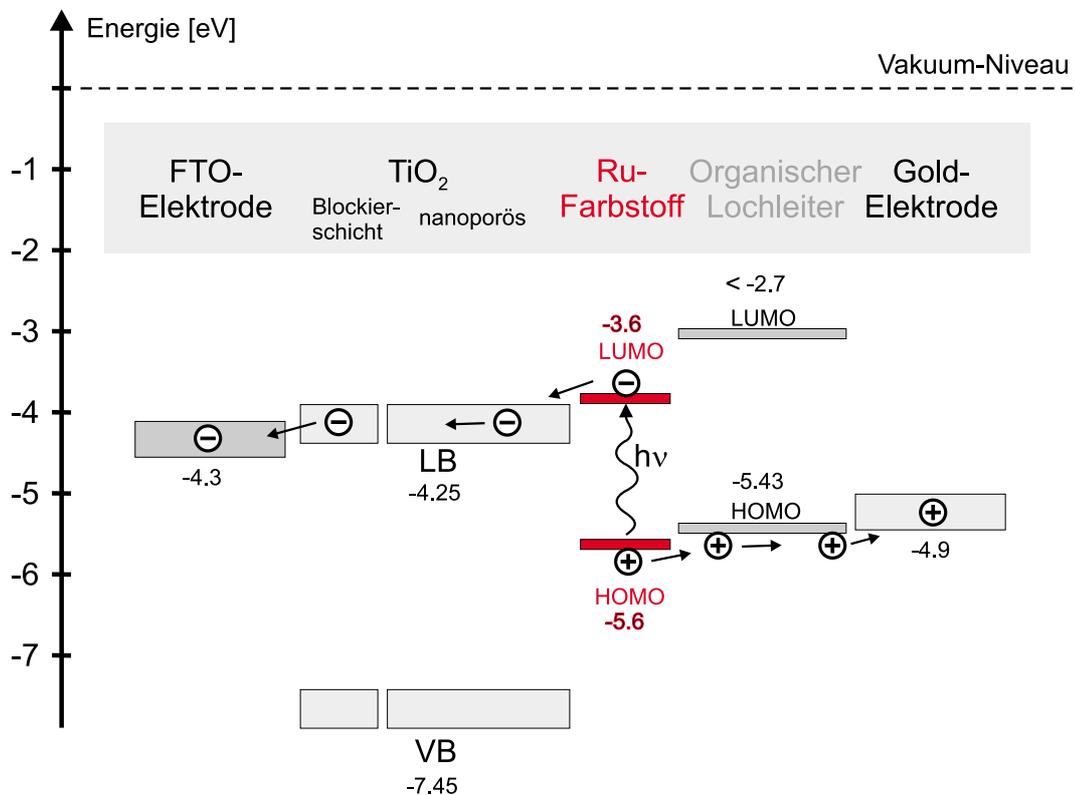


Abbildung 2.14: Energieschema einer Feststoff-Hybrid-Solarzelle mit den energetischen Niveaus der verwendeten Komponenten [130].

bestimmt, was im Vergleich zu den Feststoffwerten eine typische Energieverschiebung von ca. -0.3 eV bei den HOMO bzw. LUMO-Werten bewirkt [139]. Dies ist in der Grafik 2.14 berücksichtigt.

Zunächst wird Licht, das durch die transparente FTO-Elektrode einfällt, vom Ru-Farbstoff absorbiert, der in einen angeregten elektronischen Zustand übergeht. Liegt dieser Zustand oberhalb des Leitungsbandes des anorganischen Halbleiters TiO_2 , so kann im nächsten Schritt ein Elektron in das Leitungsband des Halbleiters injiziert werden. Durch diffusive Prozesse innerhalb der TiO_2 -Schicht erreicht das Elektron schließlich die FTO-Elektrode. Im dritten und letzten Schritt wird das oxidierte Farbstoff-Molekül wieder reduziert, indem ein Elektron aus der Lochtransportschicht an den Ru-Farbstoff abgegeben wird. Da es sich um einen organischen Lochleiter handelt, wird die positive Ladung innerhalb der DOS mittels Hopping-Transport zur Goldelektrode transportiert. Dabei ist es wichtig, dass das HOMO-Niveau des Lochleiters energetisch oberhalb des HOMO-Niveaus des Farbstoffs liegt, damit eine effiziente Injektion stattfinden kann [61, 140]. Die Austrittsarbeit der auf den Lochleiter aufgedampften Metallelektrode sollte ebenfalls energetisch oberhalb des HOMO-Niveaus liegen, um eine Injektionsbarriere zu

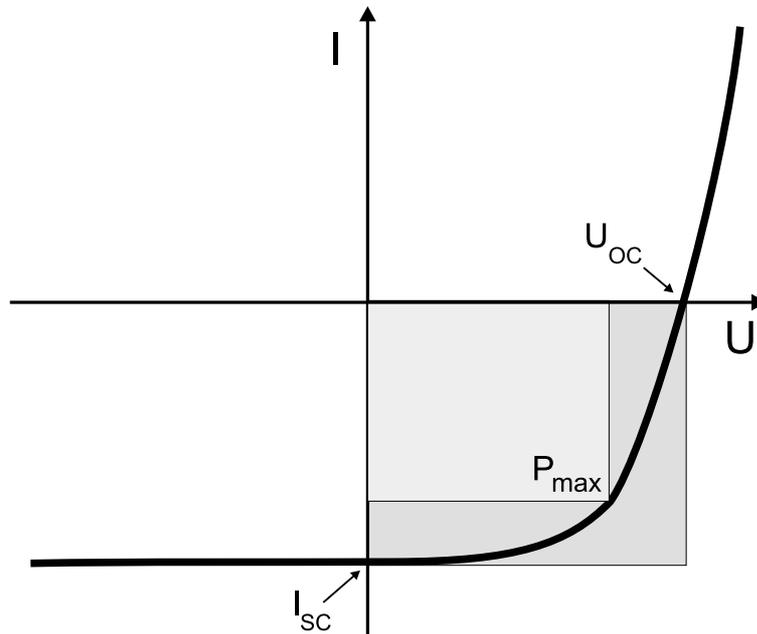


Abbildung 2.15: *U-I-Kennlinie einer beleuchteten Solarzelle mit den wichtigsten photovoltaischen Parametern.*

vermeiden. Die dünne Blockierschicht aus TiO_2 verhindert einen direkten Kontakt von Lochleiter und FTO-Elektrode so dass Rekombinationsverluste an dieser Grenzschicht vermieden werden.

2.4.3 Die wichtigsten Kenngrößen photovoltaischer Bauelemente

Die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle liefert die wichtigsten Größen, um die Effizienz einer Solarzelle sowie deren Eigenschaften zu bestimmen. Eine typische Diodenkennlinie, die sich unter Beleuchtung in den negativen Strombereich verschiebt, ist in Abbildung 2.15 zu sehen. Folgende wichtige Parameter lassen sich daraus ablesen: Dies ist der Kurzschlussstrom I_{SC} ²⁰, der den Strom ohne angelegte Spannung angibt und die Ladungsträgererzeugung, die Rekombination sowie den Transport charakterisiert. Die Leerlaufspannung U_{OC} ²¹, bei der der messbare Strom gleich Null wird, steht im Zusammenhang mit den Energieniveaus der verwendeten Materialien. Das sind zum einen die Austrittsarbeiten der Metalle [130] sowie die HOMO- bzw. LUMO-Niveaus des Lochleiters und des

²⁰ I_{SC} : Short circuit current

²¹ U_{OC} : Open circuit voltage

Farbstoffs [6, 141]. Oft ist auch eine Abhängigkeit von der Lichtintensität zu beobachten [142–144]. Ein weiterer wichtiger Parameter ist die maximal mögliche Leistung P_{\max} der Solarzelle, die durch das Maximum des Produkts aus Strom und Spannung bestimmt wird. Aus all diesen Größen lässt sich gemäß

$$FF = \frac{P_{\max}}{U_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (2.45)$$

der so genannte Füllfaktor FF berechnen, der ein Maß für die Qualität der Kennlinie darstellt. Ein Füllfaktor von 100% würde bedeuten, dass das Produkt von U_{OC} und I_{SC} gleich der maximalen Leistung wäre und es würde sich ein rechteckiger Verlauf der Kennlinie ergeben. Dies ist jedoch bei realen Zellen nicht möglich und daher werden meist Werte kleiner als 80% erreicht. Ist die einfallende Lichtleistung P_{Licht} bekannt, so kann man den Leistungswirkungsgrad η der Solarzelle wie folgt berechnen:

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{Licht}}} = FF \cdot \frac{U_{OC} \cdot I_{SC}}{P_{\text{Licht}}}. \quad (2.46)$$

Kapitel 3

Verwendete Messmethoden

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten und angewandten Messmethoden vorgestellt sowie die prinzipielle Auswertung der Messdaten beschrieben.

3.1 Time-of-Flight-Methode (Pulsbelichtung)

Mit Hilfe der Time-of-Flight-Technik (TOF) – auch Flugzeitmessung genannt – lassen sich Ladungsträgerbeweglichkeiten sowohl in anorganischen als auch in organischen Materialien bestimmen. Insbesondere bei amorphen organischen Systemen besitzt diese Methode aufgrund des einfachen Messaufbaus gegenüber anderen Verfahren (wie z.B. der gepulsten Holographie - HTOF [145, 146]) große Vorteile. Zudem ist es möglich, getrennt Löcher- und Elektronenbeweglichkeiten zu bestimmen. Im Vergleich zu Experimenten mit kontinuierlicher Belichtung werden nur sehr lokal und zeitlich begrenzt Ladungen im Material erzeugt. Deshalb ist die theoretische Beschreibung dieser Messungen deutlich einfacher und sogar die Transportarten, wie dispersiver, nicht-dispersiver oder gaußscher Transport, können unterschieden werden.

3.1.1 Prinzip

Das Prinzip dieser Methode ist in Abbildung 3.1 veranschaulicht. Das zu untersuchende Material liegt dabei in einer Kondensatoranordnung vor, d.h. die Probe von definierter Dicke d befindet sich zwischen einer semitransparenten Front- und einer Gegenelektrode. Um Ladungsträgerinjektion zu vermeiden (Kapitel 2.1.2), wird das Elektrodenmaterial (z.B. Aluminium oder Gold) so gewählt, dass zum

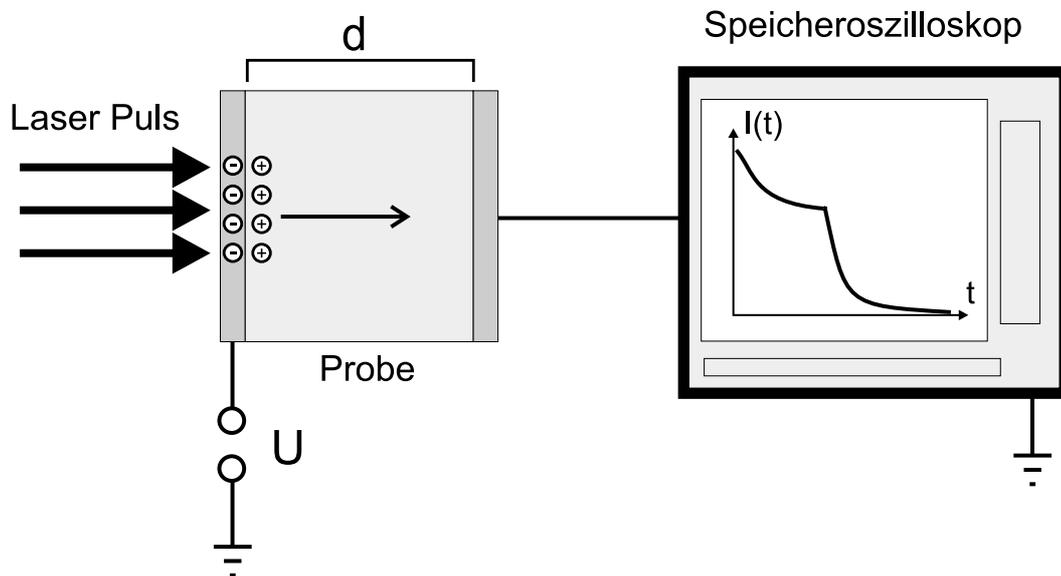


Abbildung 3.1: Prinzip der Time-of-Flight-Methode: Durch den kurzen und stark absorbierten Laserpuls wird ein engverteiltes Ladungspaket erzeugt, das im äußeren Feld durch die Probe läuft und so einen Strom erzeugt, der mit einem Speicheroszilloskop gemessen wird.

HOMO- bzw. LUMO-Niveau des zu untersuchenden organischen Materials ein blockierender Kontakt ausgebildet wird. Deshalb ist die Ladungsinjektion und damit auch das Dunkelstromniveau niedrig, wenn an beide Elektroden eine Spannung U angelegt wird, die im Material gemäß $E = U/d$ ein homogenes elektrisches Feld ausbildet.

Ein vom Material stark absorbiertes kurzer Laserpuls erzeugt nun in der Nähe der Frontelektrode Elektron-Loch Paare (Kapitel 2.2.1). Für Pulsdauern, die klein gegen die Transitzeit sind und bei Eindringtiefen, die ein Zehntel der Probendicke d nicht überschreiten, entspricht dies näherungsweise einer deltaförmigen Ladungsverteilung. Um Feldverzerrungen auszuschließen ist darauf zu achten, dass die erzeugte Ladungsmenge Q kleiner $0.05 \cdot CU$ ist. C ist dabei die Probenkapazität und U die angelegte Spannung. Man erreicht dies durch Abschwächfilter im Strahlengang des Lasers. Je nach Feldrichtung rekombiniert die eine Ladungssorte, z.B. Elektronen, an der positiven Frontelektrode und die Löcher bewegen sich nun im äußeren Feld durch die Probe zur negativen Gegenelektrode. Der dadurch entstehende Verschiebungsstrom wird mit einem Speicheroszilloskop aufgezeichnet. Sobald die Ladungsträger die Gegenelektrode erreichen, fällt der Strom wieder bis zum Dunkelniveau ab. Das meist beobachtete Abknicken der Transiente bestimmt dabei die Transitzeit t_T , aus der sich die Beweglichkeit gemäß Formel 3.1 berechnen lässt. Die Auswertung dieser Transienten wird am Ende dieses Kapitels noch ausführlicher beschrieben.

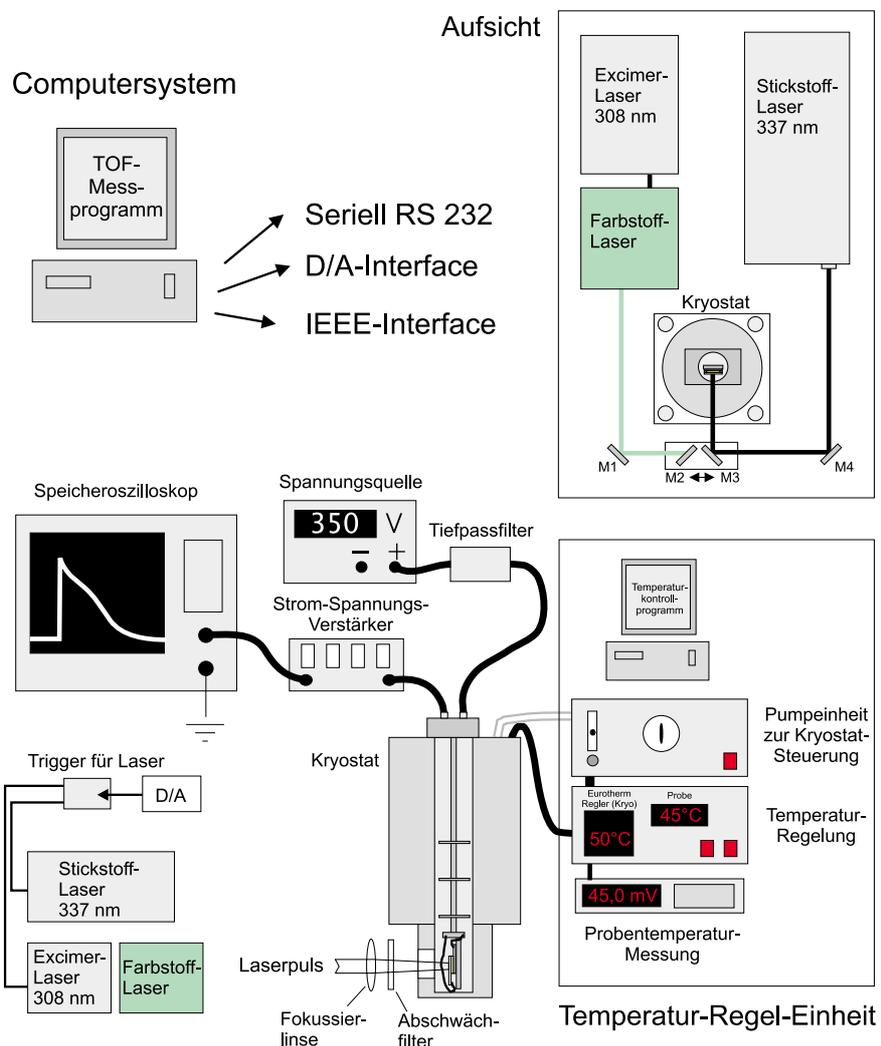


Abbildung 3.2: Aufbau der Time-of-Flight-Messapparatur.

3.1.2 Messaufbau

In diesem Abschnitt wird die verwendete Apparatur, die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde, detailliert beschrieben und dabei wird besonders auf die messtechnischen Besonderheiten eingegangen.

In Abbildung 3.2 sind die wichtigsten Komponenten des Aufbaus dargestellt. Die benötigten kurzen Lichtpulse können durch zwei Lasersysteme erzeugt werden. Ein Stickstoff-Laser der Firma *Laser Photonics* (UV-24) emittiert bei einer Wellenlänge von 337 nm. Die Pulsdauer beträgt dabei 10 ns bei einer Pulsenergie von maximal 9 mJ. Das zweite Lasersystem der Firma *Radiant Dyes* besteht aus einem durchstimmbaren Farbstofflaser, der von einem Excimer-Laser bei einer

Wellenlänge von 308 nm gepumpt wird. Die Pulsdauer beträgt 20 ns bei einer maximal erzielbaren Pulsenergie von 5 mJ. Je nach verwendetem Laserfarbstoff (z.B. Coumarin 153) erhält man Licht im Wellenlängenbereich von 500 - 800 nm. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde aufgrund der Lage der Absorptionsbanden der verwendeten Materialien – wie in Abbildung 4.2 dargestellt – dieses Laser-System jedoch nicht eingesetzt, in die Ansteuerungssoftware jedoch integriert. Durch Verschieben der Spiegel M2 und M3 auf einer beweglichen Platte lässt sich leicht ohne zusätzliche Justage zwischen den Lasersystemen wechseln. Als Spannungsquelle steht ein rauscharmes Netzteil (*FUG MCN 14-1250*), das für IEEE-Ansteuerung umgerüstet wurde, zur Verfügung. Es kann damit ein Spannungsbereich von 0-1250 Volt abgedeckt werden. Ein zwischen Probe und Spannungsversorgung geschalteter Tiefpassfilter bietet eine weitere Glättung der Gleichspannung. Für temperaturabhängige Messungen befindet sich die Probe in einem Stickstoffkryostaten (N_2 KONTI Kryostat IT Typ Spektrum 2) der Firma *Cryo Vac*, der einen Temperaturbereich von 100 K bis 500 K ermöglicht. Der Kryostat wirkt zudem als Schutzschild gegen äußere elektromagnetische Felder. Es handelt sich dabei um einen Verdampferkryostaten mit einem integrierten 3.3-Liter-Flüssigstickstofftank. Am Boden des Probenraumes befindet sich ein Wärmetauscher, der durch ein dünnes Edelstahlrohr aus dem Tank mit flüssigem Stickstoff gespeist wird, wobei der Durchfluss durch ein von außen zugängliches Kaltventil begrenzt wird. Eine ölfreie Membranpumpe sorgt für den Transport des Kühlmittels durch den Kryostaten. Hierbei kann der Durchsatz über ein Feinregulierventil in Verbindung mit einem Schwebekörper-Durchflussmesser eingestellt werden. Zusätzlich ist in einer Bypassleitung ein Magnetventil angebracht, das vom Heiz- und Kühlregler (HR1001) mit Spannung versorgt wird. Dies ermöglicht eine temperaturabhängige Regelung des Gasflusses. Der am Wärmetauscher befindliche Heizblock wird ebenfalls über den Heizregler HR1001 angesteuert. Kern dieser Regeleinheit ist ein Heizungsregler vom Typ *Eurotherm 902 P*. Die Temperaturmessung im Kryostaten erfolgt dabei über einen PT-100 Widerstand, der sich innerhalb des Wärmetauschers befindet. Die gesamte Regeleinheit lässt sich seriell mit einem Computersystem über die RS 232-Schnittstelle ansteuern.

Die über zwei BNC-Kabel kontaktierte Probe befindet sich auf einem Probenstößel, der sich von oben in den Kryostaten einführen lässt. Im Probenbereich ist ein weiterer PT-100 Widerstand angebracht, über den die Proben temperatur gemessen wird. Diese wird von einem digitalen Anzeigeelement als Spannung ausgegeben, die wiederum über ein Hochgeschwindigkeits-Voltmeter *Keithley 194A* ausgelesen wird. Dieses lässt sich über IEEE-Anschluss kontrollieren. Als Kontaktgas im luftdicht abgeschlossenen Probenraum dient trockener Stickstoff, der über einen Ventilblock nach vorherigem Abpumpen eingeleitet werden kann.

Der in der Probe gemessene Strom wird verstärkt und als Spannung mit einem Speicheroszilloskop (*Hewlett Packard HP 54720D*) aufgezeichnet. Dabei ist es

notwendig, für verschiedene Zeitbereiche verschiedene Verstärker mit unterschiedlichen Bandbreiten und Verstärkungen einzusetzen. Für längere Zeitbereiche von mehreren Sekunden bis hinab zu etwa $50 \mu\text{s}$ findet ein rauscharmer Verstärker der Firma *Stanford Research Systems* (SR570) Verwendung. Für kürzere Zeiten stehen verschiedene Verstärkertypen der Firma *Femto* (z.B. HCA-20M-100K für Zeitbereiche bis 200 ns) bereit. Noch kürzere Zeitbereiche bis 40 ns werden von Verstärkern der Firma *Comlinear Corporation* (CLC100) abgedeckt. Allerdings ist zu bedenken, dass das Signal-Rausch-Verhältnis bei höherer Zeitauflösung abnimmt.

3.1.3 Das Computer-Messprogramm

Temperaturregelung

Es hat sich gezeigt, dass die Zeitkonstante der thermischen Anbindung des Probenhalters an den Wärmetauscher des Kryostaten in der Größenordnung von mehreren Minuten liegt, so dass sich eine sehr einfache Regelung, die nur auf der Differenz von Soll- zu Ist-Temperatur beruht, anbietet. Da bei Verwendung der Stickstoffkühlung in regelmäßigen Abständen von mehreren Stunden Flüssigstickstoff nachgefüllt werden muss, ist es wünschenswert, dass bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur nur die Heizung bei der Regelung verwendet wird. Dies erfordert jedoch zwei unterschiedliche PID-Parametersätze für alleiniges Heizen und für kombiniertes Heizen und Kühlen. Zudem gibt es aufgrund eines vertikalen Versatzes der beiden PT-100 Widerstände und der trägen thermischen Anbindung des Probenhalters über das Kontaktgas an den Wärmetauscher eine Abweichung der Proben temperatur von der Kryostattemperatur, die ebenfalls bei der Regelung berücksichtigt werden muss. Hierfür wurden Eichgeraden für die unterschiedlichen Temperaturbereiche bestimmt (Anhang A) und in das Messprogramm integriert. Um den Probenraum weitgehend von äußeren Einflüssen abzukoppeln, wird am Kryostaten stets ein Isoliervakuum von etwa 10^{-4} mbar mittels einer Turbopumpe aufrechterhalten. Die Apparatur zeigt eine Temperaturstabilität von etwa 0.1 K was für die Time-of-Flight-Messung ausreicht. Aufgrund der trägen Temperaturanbindung bietet es sich zudem an, die Temperatur bei einem vorhandenen Offset zur Solltemperatur nicht dynamisch nachzuregeln, da dies den Gesamtregelprozess weiter verlangsamen würde. Das Messprogramm wurde deshalb so eingestellt, dass eine stabile Temperatur ohne Einschwingprozess erreicht wird.

Die Temperaturvarianz von der Ober- zur Unterkante des Probenhalters konnte durch zwei geeichte PT-100 Widerstände mit 0.5 K abgeschätzt werden. Berücksichtigt man die Probengröße von etwa einem Zentimeter, so liegt innerhalb des zu vermessenden Materials ein Temperaturgradient von maximal 0.1 K an.

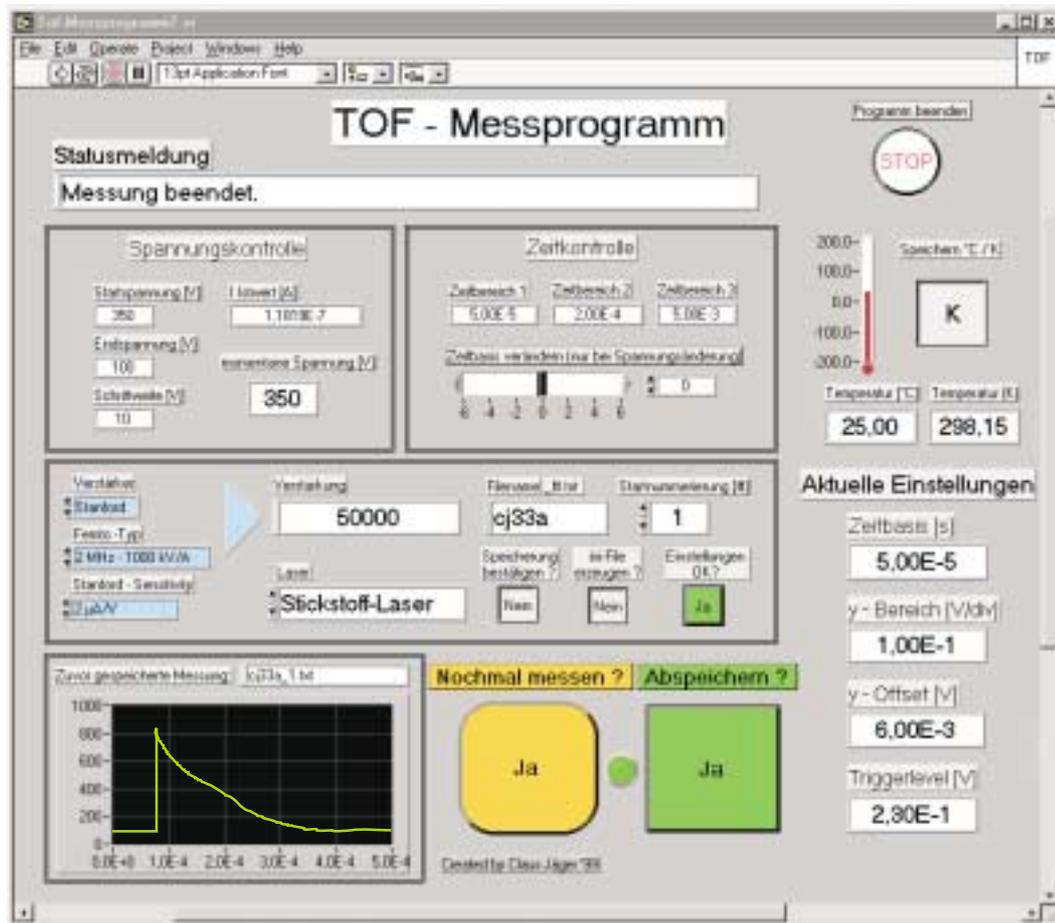


Abbildung 3.3: Darstellung des TOF-Messprogramms.

Das Messprogramm

Das eigentliche Messprogramm – wie auch das Temperaturkontrollprogramm – wurde in der graphischen Programmiersprache Labview™ der Firma *National Instruments* geschrieben und sollte bei der Konzipierung folgende Grundideen berücksichtigen:

Um einen weiten zeitlichen Bereich der Stromtransienten abzudecken, werden die Transienten für jeweils drei verschiedene Zeitbereiche aufgenommen. Danach soll eine automatische Spannungsänderung erfolgen. Die Strombereiche der Transienten ändern sich oft über mehrere Größenordnungen und so werden je nach Signalhöhe Abschwächfilter entfernt oder hineingestellt. Aus diesem Grund soll man jederzeit die Einstellbereiche am Oszilloskop manuell ändern können. Zudem ist die Triggerung beider Lasersysteme auf das Messprogramm zu übertragen.

Nach dem Start des Programms wählt man zunächst die Anfangs- bzw. die End-

spannung, sowie die Schrittweite bei der Spannungsänderung. Anschließend kann man manuell Testmessungen durchführen, wobei diese Parameter als Startwerte übernommen werden. Es werden der Verstärkungsfaktor, der wichtig für die Berechnung des tatsächlich gemessenen Photostroms ist, das verwendete Lasersystem und die Speicheroptionen gewählt und mit der Messung begonnen. Man kann nun sehr einfach durch Knopfdruck Transienten abspeichern oder ein weiteres Mal eine Messung durchführen, wobei sämtliche Messparameter wie Temperatur oder Zeitbereich im Messfile aufgezeichnet werden. Eine Darstellung der graphischen Hauptbenutzeroberfläche ist in Abbildung 3.3 gezeigt.

3.1.4 Auswertemethoden

Die Bestimmung der Transitzeit t_T erfolgt entweder über ein so genanntes geometrisches Verfahren oder über ein weniger gebräuchliches statistisches Auswerteverfahren [45]. Aus der Transitzeit lässt sich über

$$\mu = \frac{d}{E \cdot t_T} = \frac{d^2}{U \cdot t_T} \quad (3.1)$$

die Beweglichkeit μ berechnen. d ist die Probendicke, E das elektrische Feld und U die an der Probe angelegte Spannung. Im Folgenden soll nur auf das geometrische Verfahren eingegangen werden, da es in den meisten Veröffentlichungen verwendet wird und allgemein anerkannt ist.

Beim geometrischen Verfahren erhält man die Transitzeit aus dem Schnittpunkt zweier Geraden, von denen die eine über das Plateau des Vortransitbereichs bestimmt ist und die andere durch die stark abfallende Flanke der Transiente. Bei einem ideal stufenförmigen Verlauf der Transiente würde man mit der geometrischen Methode den exakten Wert für die Transitzeit ermitteln. In der Realität verbreitert sich das zunächst annähernd deltaförmige Ladungspaket, so dass bei linearer Auftragung des Stromes gegen die Zeit oft kein Plateau mehr zu erkennen ist. Man wählt deshalb eine doppellogarithmische Darstellung der Transienten, die dann oft einen Knick aufweist, der über das geometrische Verfahren ausgewertet werden kann. Zeigt die Transiente trotzdem keinen Knick, so liegt vollständig dispersiver Transport der Ladungsträger im Material vor (Abbildung 2.7).

Um einen möglichst großen Zeitbereich abzudecken wurden jeweils drei Transienten bei identischem elektrischen Feld für verschiedene Zeitbereiche gemessen. Diese werden mit einem MATLAB-Programm von M. GRASRUCK [62] zu einer Transiente zusammengefügt und mittels zweier Regressionsgeraden die Transitzeit bestimmt.

3.2 Photoleitungsmessung (Dauerbelichtung)

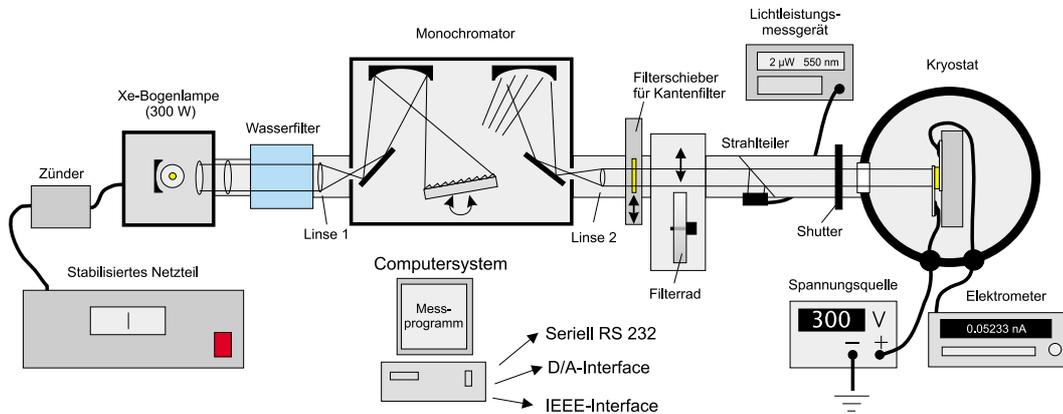


Abbildung 3.4: Aufbau der Apparatur zur Photoleitungsmessung.

Die im Anschluss vorgestellte Messmethode dient zur Bestimmung des Photostroms I_{PC} unter Dauerbelichtung und damit der Effizienz der Ladungsträgererzeugung. Dabei verwendet man die TOF-Probengeometrie (Kondensatoranordnung), an der ein elektrisches Feld anliegt. Man misst zunächst den Dunkelstrom I_{Dunkel} , der durch die Probe fließt und das Ausgangsniveau festlegt. Dann wird die Probe mit Licht einer bestimmten Wellenlänge bestrahlt, zusätzliche Ladungen werden erzeugt, was zu einem Stromanstieg führt (Photoleitung). Stellt sich nach einiger Zeit ein konstanter Stromfluss ('Steady-State'-Bedingung) ein, so wird $I_{Belichtet}$ gemessen. Aus der Differenz beider Ströme lässt sich nun der eigentliche Photostrom berechnen:

$$I_{PC} = I_{Belichtet} - I_{Dunkel}. \quad (3.2)$$

Ist die einfallende Photonenzahl bekannt, so kann man daraus die Ladungsträgererzeugungseffizienz bestimmen. Ein Photostromspektrum erhält man, wenn man nun zusätzlich die Wellenlänge des einfallenden Lichts variiert und jeweils den Photostrom misst.

Die in dieser Arbeit verwendete Photoleitungsapparatur wurde im Rahmen einer Diplomarbeit von R. BILKE [147] aufgebaut, wobei die einzelnen Komponenten in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt sind. Das elektrische Feld in der Probe kann durch zwei Spannungsquellen (*FUG* MCN 14-650 oder *FUG* NTN 35-20) eingestellt werden. Die Strommessung erfolgt mittels eines *Keithley* 6517 Elektrometers, das den Strom bis in den pA-Bereich hinab detektieren kann. Als Lichtquelle wird eine 300-Watt-Xenon-Bogenlampe der Firma *Oriel* (Modell 6259) verwendet. Der nutzbare Spektralbereich erstreckt sich dabei von 280 nm bis etwa 1000 nm. Mit einem Gittermonochromator der Firma *Spex* (Modell 1681B)

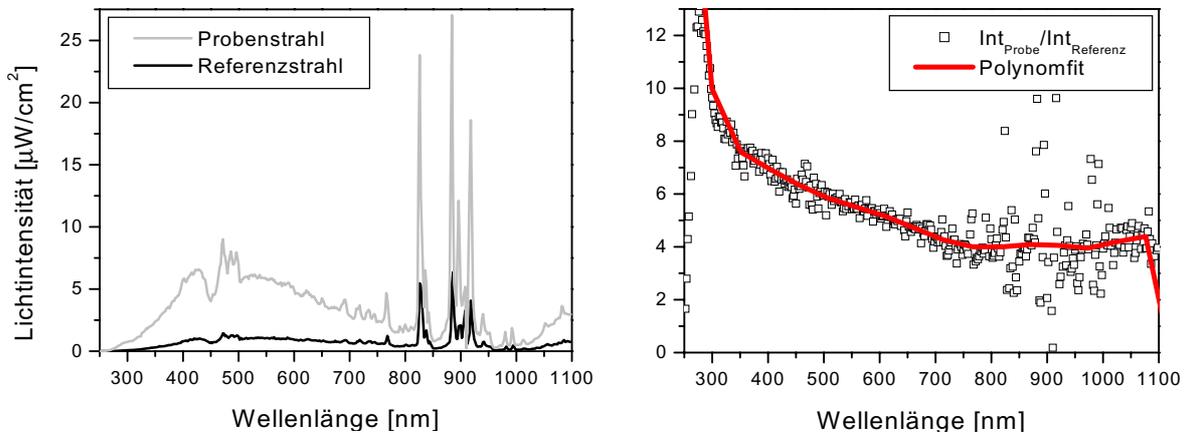


Abbildung 3.5: Links: Intensitätsspektren für Referenz- und Probenort. Rechts: Polynomfit 9. Grades für den wellenlängenabhängigen Quotienten aus Proben- und Referenzintensität.

wird das Licht spektral zerlegt, wobei je nach Breite der Ein- und Austrittspalte (falls höhere Intensitäten benötigt werden) eine Auflösung von 2 bis 10 nm eingestellt werden kann. Mit einem Filterrad lässt sich zudem stufenlos die Intensität verringern, so dass intensitätsabhängige Messungen durchgeführt werden können. Zur Messung der Lichtintensität reflektiert ein Strahlteiler einen Teil des Lichts (wellenlängenabhängig zwischen 5 und 15%) auf den Messkopf eines Leistungsmessgeräts (*Newport* 835C). Da zuvor der Zusammenhang $a(\lambda)$ dieser gemessenen Lichtintensität mit der auf die Probe fallenden Intensität in einer Eichmessung, die in Abbildung 3.5 dargestellt ist, bestimmt wurde, kann jeweils durch Messen der ausgekoppelten Intensität die Intensität auf der Probe mittels dieser Eichfunktion berechnet werden.

Ein vom LabviewTM-Messprogramm angesteuerter Shutter gibt Licht auf die Probe jeweils für eine definierte Zeitspanne frei. Die Messzelle selbst befindet sich dabei innerhalb eines Metallkryostaten, der es ermöglicht, temperaturabhängige Messungen unter Schutzgasbedingungen durchzuführen. Außerdem schirmt er die Probe gegen elektrische Störungen von außen ab. Die Datenerfassung erfolgt über IEEE, RS 232 und D/A-Wandlung und wird ebenfalls über das Messprogramm gesteuert. Die Auswertung der gemessenen Photostromspektren wird anschließend mit einer Programmroutine in MATLAB (Version 5.1) durchgeführt und die Ladungserzeugungseffizienz η gemäß

$$\eta = \frac{I_{\text{PC}}}{I_{\text{h}\nu} \cdot A} \cdot \frac{h \cdot c}{e \cdot \lambda} \quad (3.3)$$

berechnet. Dabei ist A die mit der Lichtintensität $I_{\text{h}\nu}$ beleuchtete Fläche, λ ist

die Wellenlänge, h , c , und e sind Konstanten mit den üblichen Bedeutungen. Nach dem selben Verfahren lassen sich mit dieser Apparatur auch die IPCE-Spektren von Solarzellen bestimmen, wie im folgenden Kapitel beschrieben wird.

3.3 Photovoltaische Charakterisierung

Zur Charakterisierung von photovolatischen Bauelementen wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei automatisierte Messeinheiten konzipiert und aufgebaut. Als Lichtquellen standen eine 150 W-Xe-Bogen-Lampe der Firma *Oriel*, sowie ein *Steuernagel*-Solarsimulator, der ein AM1.5 Global-Spektrum aufweist (Anhang B), zur Verfügung. Dabei sollten möglichst viele Zellen in einem Messablauf sowohl unter Belichtung (intensitätsabhängig) als auch im Dunklen vermessen werden können. Darüber hinaus ist eine möglichst große Flexibilität bei Zellengeometrie (Abstand der Messelektroden) zu erreichen, um verschiedene Solarzellentypen untersuchen zu können, ohne wesentliche Änderungen an der Apparatur vornehmen zu müssen.

Messaufbau

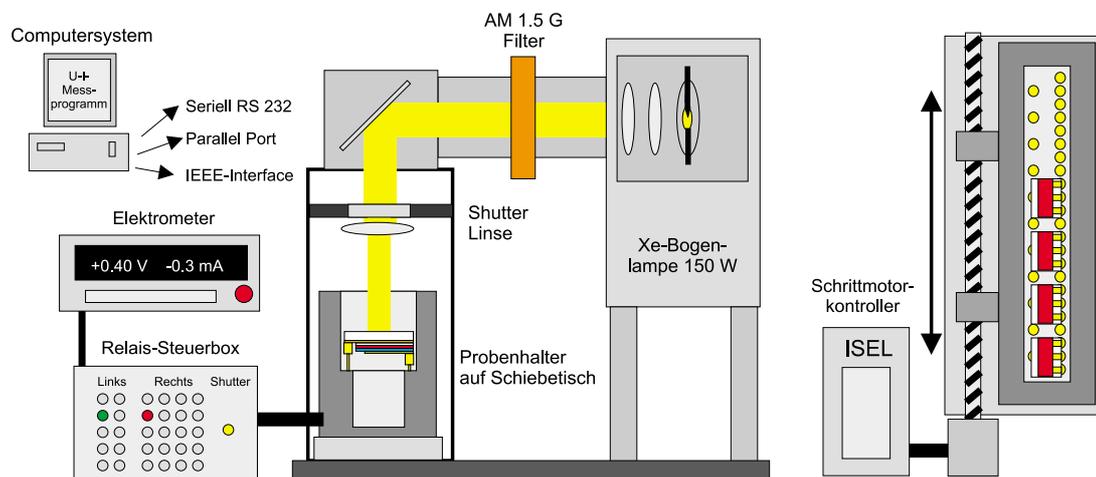


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau der Solarzellen-Messeinheit.

Der schematische Aufbau des Solarzellen-Messplatzes ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Die zu untersuchende Solarzelle befindet sich dabei in einem Probenhalter, der aus zwei Reihen von federgelagerten Kontaktierungsstiften besteht. Auf der einen Seite befinden sich 31 Elektroden im Abstand von 7 mm und auf der

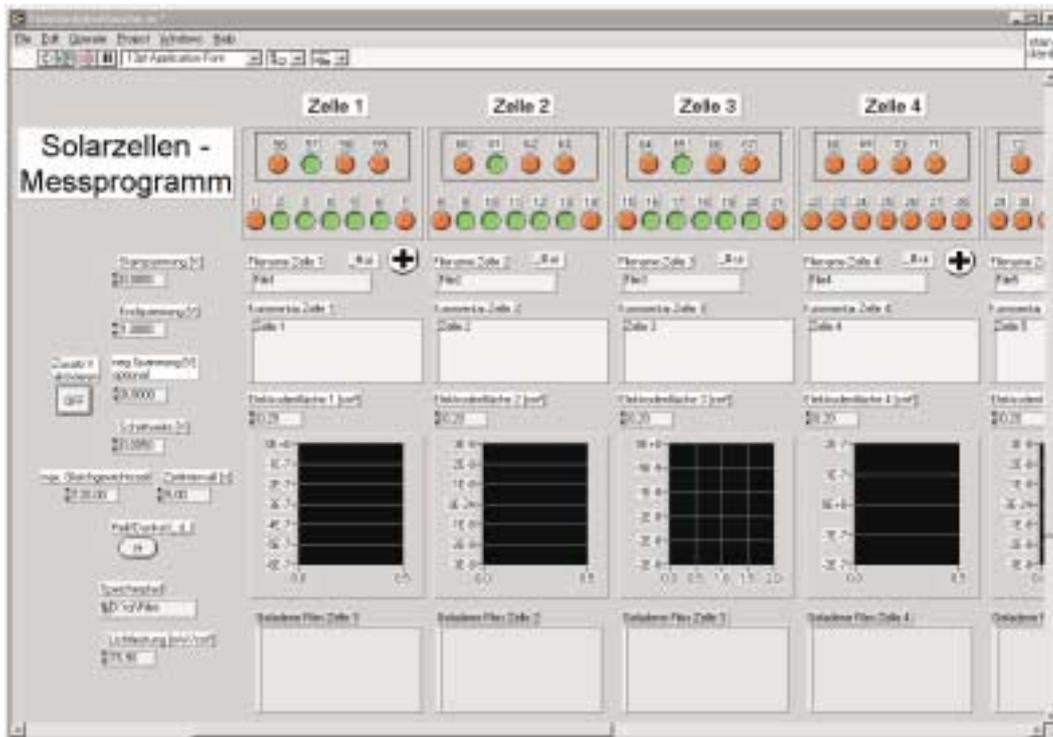


Abbildung 3.7: Darstellung einer der graphischen Oberflächen des Solarzellen-Messprogramms.

anderen Seite 55 mit einem Zwischenraum von jeweils 4 mm. Jeder einzelne Kontakt kann dabei separat über eine Relais-Schalteinheit angesteuert werden. Es ist folglich möglich, je nach den Vorgaben des Messprogramms, verschiedenste Zelltypen mit unterschiedlicher Anzahl von Elektroden mit demselben Probenhalter zu vermessen. Als kombinierte Spannungsquelle und Strommesseinheit dient ein *Keithley* 6517 Elektrometer. Der Probenhalter ist auf einem *Isel*-Verschiebetisch befestigt, der es ermöglicht, die Solarzellen auf den Millimeter genau und vor allem reproduzierbar unter der Lichtquelle zu platzieren. Als Lichtquelle wird eine 150 W-Xe-Bogenlampe mit einem F 1.0 Kondensator der Firma *Oriel* verwendet, deren Spektrum durch geeignete Filter (ebenfalls von *Oriel*) dem Sonnenspektrum (AM1.5 Global) angepasst wird. Da die Intensität dieser Lampe zunächst nicht ausreicht, um den Eichstandard von 76.7 mW/cm^2 (für den Wellenlängenbereich von 250-1100 nm) [148] einstellen zu können, wird der Lichtstrahl durch eine Quarzlinse (Brennweite 10 cm) auf die Probe fokussiert. Dies wurde mit einer vom *Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme* (ISE) in Freiburg geichteten und thermisch-stabilisierten Siliziumsolarzelle in Probenhöhe überprüft. Die Beleuchtung wird über einen Shutter ein- bzw. ausgeschaltet und der gesamte Verschiebetisch mit dem Probenhalter befindet sich in einem lichtundurchlässi-

gen Kasten.

Die Ansteuerung der einzelnen Komponenten erfolgt mittels IEEE-Schnittstelle, serieller RS 232 Verbindung sowie über den Parallelport des Messrechners. Dabei wurden unterschiedliche Messprogramme für verschiedene Solarzellentypen in LabviewTM geschrieben. Als Beispiel ist eine der graphischen Oberflächen in Abbildung 3.7 dargestellt.

Die Vermessung einer Solarzelle erfolgt so, dass zunächst ohne eine angelegte äußere Spannung das Bauelement belichtet wird. Deshalb stellt sich nach einer gewissen Gleichgewichtszeit ein stabiler Kurzschlussstrom ein. Danach wird die Kennlinie durch Spannungsänderung aufgenommen.

Der zweite Aufbau verwendet anstatt der 150 W-Xenon-Lampe einen *Steuernagel*-Sonnensimulator mit einem geeichten AM1.5 G-Spektrum als Lichtquelle und dient für Vergleichsmessungen mit anderen Arbeitsgruppen. Der Probenhalter ist analog konzipiert wie im Aufbau zuvor und besitzt etwa die halbe Probenkapazität. Die gemessenen Effizienzen von Testsolarzellen entsprechen sich, so dass beide Messapparaturen gleich gut für die Charakterisierung von Solarzellen geeignet sind. Da sich aufgrund der hohen Leistung des Sonnensimulators die Proben mit der Zeit deutlich erwärmen, wird vor allem bei größeren Messserien die Apparatur mit der Xe-Lampe verwendet.

3.4 Prinzip der Spektralellipsometrie

Bei ellipsometrischen Untersuchungen ist es möglich, durch Reflexion von polarisiertem Licht an der Probenoberfläche den Brechungsindex und den Absorptionskoeffizienten des Materials ohne Zerstörung zu bestimmen.

Hierbei geht man zunächst vom komplexen Brechungsindex

$$n' = n(1 - i\kappa) = n - ik \quad (3.4)$$

aus [149], den man in die Fresnelschen Reflexionsformeln einsetzen kann. n ist dabei die reelle Brechzahl und κ der Absorptionskoeffizient der untersuchten Probe. Zudem nimmt man an, dass der Lichtstrahl aus einem nichtabsorbierenden Medium auf das zu vermessende Material trifft.

Der allgemeine Ansatz für die reflektierten Komponenten des Lichtfeldes E_r parallel (\parallel) und senkrecht (\perp) zur Einfallsebene lautet:

$$\begin{aligned} E_{r\parallel} &= E_{e\parallel}\rho_{\parallel} = E_{e\parallel}|\rho_{\parallel}| \exp i\delta_{\parallel} \\ E_{r\perp} &= E_{e\perp}\rho_{\perp} = E_{e\perp}|\rho_{\perp}| \exp i\delta_{\perp} . \end{aligned} \quad (3.5)$$

ρ bezeichnet den Reflexionskoeffizienten und δ beschreibt die Phase. Um die Anzahl der Parameter einzuschränken, wählt man linear polarisiertes einfallendes Licht

$$E_{e\parallel} = E_e \cos \varphi_e, \quad E_{e\perp} = E_e \sin \varphi_e, \quad (3.6)$$

dessen Schwingungsebene einen Azimutwinkel von $\varphi_e = 45^\circ$ besitzt, so dass sich $E_{e\parallel}/E_{e\perp}$ zu $\tan^{-1} \varphi_e = 1$ vereinfacht. Damit erhält man für das komplexe Reflexionsverhältnis:

$$\frac{E_{r\parallel}}{E_{r\perp}} = \frac{\rho_{\parallel}}{\rho_{\perp}} = \frac{|\rho_{\parallel}|}{|\rho_{\perp}|} \exp(i\Delta) \quad \text{mit} \quad \Delta = \delta_{\parallel} - \delta_{\perp}. \quad (3.7)$$

Da im Allgemeinen eine Phasendifferenz $\Delta \neq (0, \pi)$ zwischen den beiden reflektierten Komponenten besteht, ist das reflektierte Licht elliptisch polarisiert. Es wird durch den Winkel ψ_r charakterisiert, der durch die Beziehung

$$\tan \psi_r = \frac{|E_{r\parallel}|}{|E_{r\perp}|} = \frac{|\rho_{\parallel}|}{|\rho_{\perp}|} \quad (3.8)$$

gegeben ist. ψ_r , der in Gleichung 3.7 definierte Phasenwinkel Δ und der Einfallswinkel α sind die Messgrößen, aus denen über die Fresnelschen Formeln der komplexe Brechungsindex berechnet werden kann.

Das Spektrellellipsometer ermöglicht es, den Brechungsindex oder die Dicke einer dielektrischen Schicht zu bestimmen. Das Funktionsprinzip ist in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt. Ein monochromatischer Lichtstrahl wird durch einen Polarisator unter $\varphi_e = 45^\circ$ linear polarisiert und erreicht so die Probenoberfläche unter dem Einfallswinkel α . Dort wird er unter demselben Winkel reflektiert und aufgrund der Wechselwirkung mit dem Material elliptisch polarisiert. Dieses Licht wird nach dem Analysator detektiert. Damit man den Winkel ψ_r direkt messen kann, wird zwischen dem ersten Polarisator und der Probe ein Phasenschieber eingebaut, der zum Ziel hat, die bei der Reflexion auftretende Phasenverschiebung so zu kompensieren, dass man auf der Beobachtungsseite linear polarisiertes Licht erhält. Analysiert man das Licht, indem man es durch einen drehbaren Polarisator leitet, und detektiert danach die Intensität des Strahls, so tritt ihre Auslöschung genau am gesuchten Winkel ψ_r ein. Aus den Messgrößen lässt sich wie zuvor beschrieben der komplexe Brechungsindex berechnen. Variiert man nun noch die Wellenlänge des Lichts, so ergibt sich der Brechungsindex in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Dringt das Licht so weit in das Material ein, dass es an der Rückseite reflektiert wird, kann aus den dadurch verursachten wellenlängenabhängigen

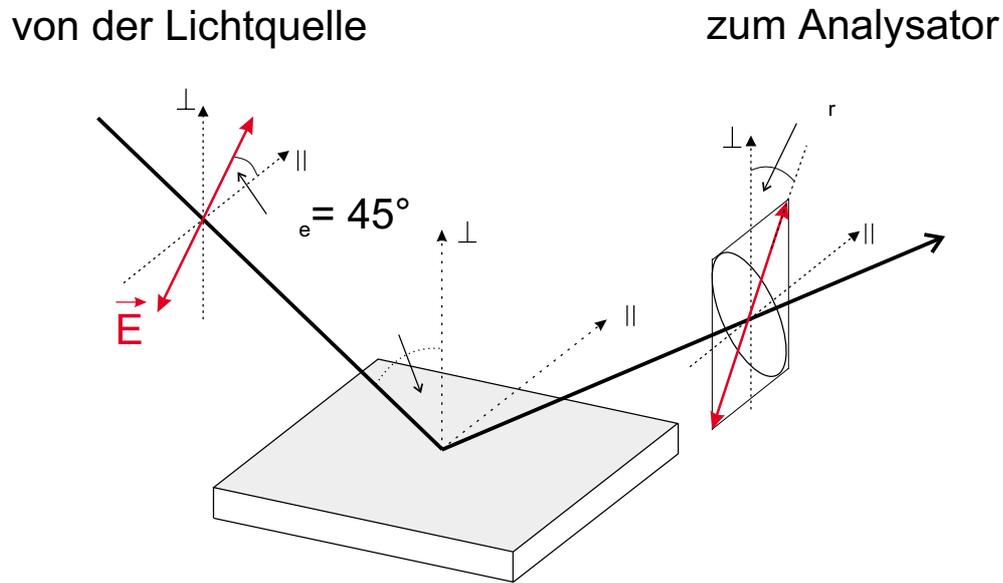


Abbildung 3.8: Vereinfachter schematischer Aufbau eines Ellipsometers.

Interferenzen im Lichtstrahl auf die Probendicke zurückgerechnet werden. Die Messung unter verschiedenen Einfallswinkeln ist hier vorteilhaft, um genauere Ergebnisse zu erzielen.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten spektralellipsometrischen Untersuchungen kam ein Ellipsometer SE 850 der Firma *Sentech Instruments* zum Einsatz, mit dem es möglich ist, den Brechungsindex von Materialien über einen weiten spektralen Bereich (350 nm bis 1700 nm) für verschiedene Einfallswinkel zu bestimmen. Aus den aufgezeichneten ψ - und Δ -Kurven werden mit dem implementierten Fitprogramm *SpectraRay*TM die wellenlängenabhängigen Brechungsindexkurven bzw. bei bekanntem Brechungsindex die Schichtdicken berechnet. Dabei wurde als Modellsystem eine so genannte Cauchy-Schicht [150] gewählt, die sich auf einem 3 mm dicken Glassubstrat befindet. Sie wird durch folgende Dispersionsrelation für den komplexen Brechungsindex mit dem Realteil n und dem Imaginärteil k beschrieben:

$$\begin{aligned} n(\lambda) &= n_0 + c_0 \frac{n_1}{\lambda^2} + c_1 \frac{n_2}{\lambda^4} \\ k(\lambda) &= k_0 + c_0 \frac{k_1}{\lambda^2} + c_1 \frac{k_2}{\lambda^4} \end{aligned} \quad (3.9)$$

mit $c_0 = 10^4$, $c_1 = 10^9$, λ ist die Wellenlänge und n_0 , n_1 , n_2 , k_0 , k_1 und k_2 sind die Fitparameter.

Kapitel 4

Untersuchte Materialien

Wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben wurde, besteht eine Hybrid-Solarzelle aus einer Vielzahl von Materialien und Komponenten mit verschiedenen Eigenschaften, deren Charakterisierung unterschiedliche physikalische Methoden erfordert. Für die wichtigsten Bestandteile einer Solarzelle (Lochleiter, Ruthenium-Farbstoff, Titandioxidschichten) sollen im Folgenden die chemischen bzw. physikalischen Eigenschaften genannt werden.

4.1 Lochtransportmaterialien

Als Lochleiter kommen verschiedene niedermolekulare Triphenyldiamin (TPD)-Derivate zum Einsatz. Diese Materialklasse zeigt sehr gute Transporteigenschaften [86, 96, 151–154], weshalb sie mittlerweile eine breite Anwendung unter anderem in organischen Leuchtdioden gefunden haben, wie eine große Zahl an Publikationen zeigt [155–165]. Durch Dotierung der niedermolekularen TPDs in Polymeren (Polyvinylcarbazol oder Polystyrol) kann die langfristige Kristallisation unterdrückt werden, ohne dass die Transporteigenschaften merklich verändert werden. Diese molekular-dotierten Polymere werden vor allem als xerographische Photoleiterschichten [91, 166, 167] verwendet.

Weitere Vorteile bieten TPDs durch ihre gute Löslichkeit, die hohen Zersetzungstemperaturen, sowie die niedrigen Glastemperaturen [159, 160, 168–170], die in Tabelle 4.1 zusammengefasst sind.

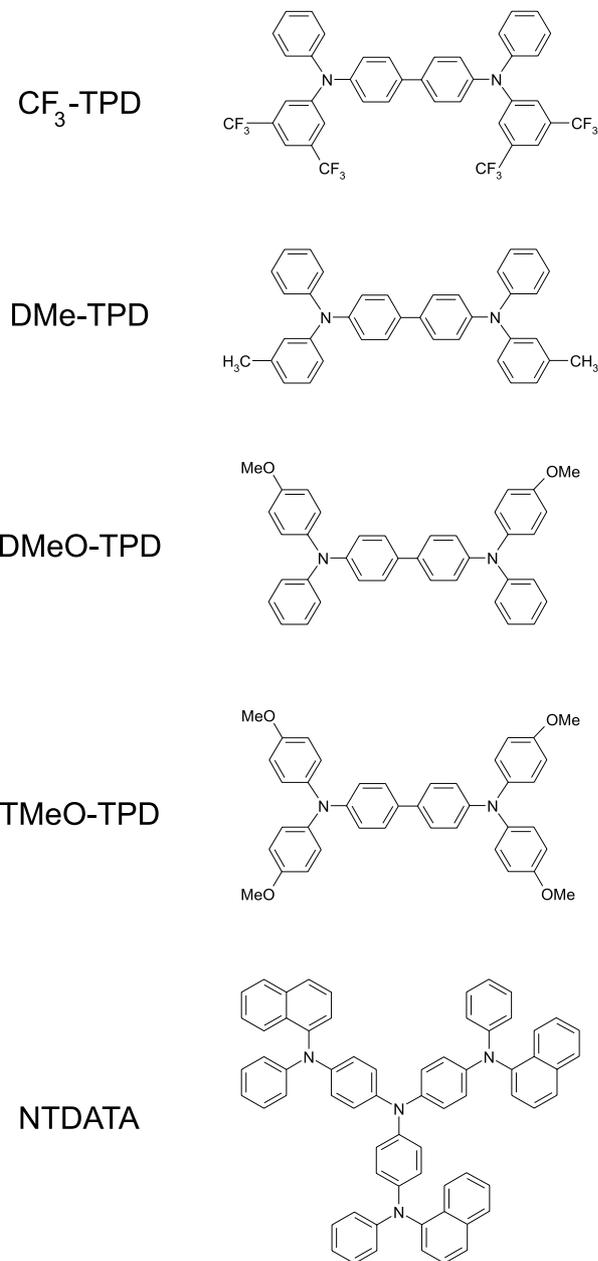


Abbildung 4.1: Strukturformeln der verwendeten Triphenylamin-Derivate.

Material	HOMO [eV]	T _G [°C]	T _S [°C]
CF ₃ -TPD	-5.45	-	-
DMe-TPD	-5.13	60	167
DMeO-TPD	-5.06	63	153
TMeO-TPD	-4.97	67	167
NTDATA	-4.80	118 [171]	-

Tabelle 4.1: Die Materialparameter für die verwendeten Lochleiter.
T_G: Glasübergangstemperatur; T_S: Schmelzpunkt.

Die chemischen Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten Materialien sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Bis auf das Molekül 4,4',4''-tris(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)Triphenylamin (NTDATA) handelt es sich um dasselbe Triphenyldiamin-Grundmolekül, mit unterschiedlich an den Phenylringen substituierten Seitengruppen, die die elektronische Struktur der Moleküle beeinflussen. Dies resultiert in verschiedenen energetischen HOMO-Niveaus, wie durch cyclovoltammetrische Messungen (CV¹) in Lösung gezeigt werden konnte und die in Tabelle 4.1 aufgeführt sind.

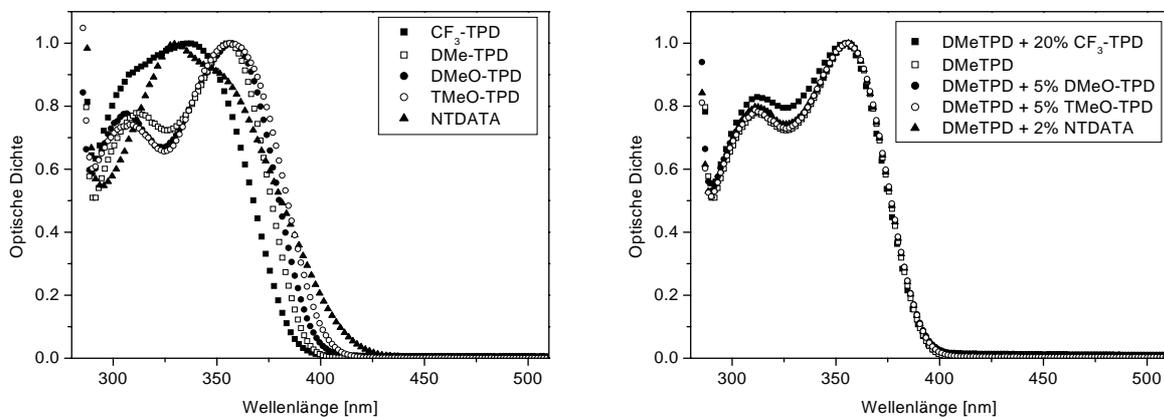


Abbildung 4.2: *Links:* Absorptionsspektren der TPD-Derivate. *Rechts:* Absorptionsspektren von ausgewählten TPD-Mischungen.

Die verwendeten TPDs absorbieren vorwiegend im ultravioletten Spektralbereich zwischen 270 nm und 400 nm, wobei die unterschiedlichen Seitengruppen nur einen geringen Einfluss auf die Form und Lage der Absorptionsspektren haben, wie in Abbildung 4.2 links zu erkennen ist. CF₃-TPD zeigt eine um etwa 20 nm

¹CV: Cyclic voltammetry

zu kürzeren Wellenlängen verschobene und auch verbreiterte Absorptionsbande. NTDATA absorbiert aufgrund erhöhter Delokalisation bereits bei einer größeren Wellenlänge von 425 nm. Die Absorptionsspektren der untersuchten Mischsysteme unterscheiden sich praktisch nicht von dem des reinen DMe-TPDs, da nur jeweils weniger als 10 Gewichtsprozent der Dotierungssubstanz zugemischt wurden. Die höheren Konzentrationen von CF₃-TPD (10 und 20 Gewichtsprozent) führen allerdings zu einem leichten Anstieg der Absorption zwischen 300 und 350 nm, die ursprüngliche Form des Spektrums bleibt jedoch erhalten. Ladungsträgererzeugung und -transport sollte folglich durch Absorptionseffekte nur unwesentlich beeinflusst werden.

DMe-TPD +	Gew.% von CF ₃ -TPD	Gew.% von DMeO-TPD	Gew.% von TMeO-TPD	Gew.% von NTDATA
	-	-	-	0.001
	-	-	-	0.002
	-	-	-	0.005
	-	-	-	0.01
	-	-	-	0.05
	-	-	0.2	0.2
	-	0.5	0.5	0.5
100-x	-	1.0	-	1.0
	-	-	1.5	-
	-	2	2.0	-
	-	-	2.5	-
	-	-	3	-
	-	-	4	-
	-	5	5	-
	-	-	6	-
	10	10	10	-
	20	-	-	-

Tabelle 4.2: Die hergestellten Mischungen der Lochleiter in Gewichtsprozent.

Für die im Nachfolgenden beschriebenen Beweglichkeitsmessungen wurde eine Vielzahl von Mischungen (Tabelle 4.2) der Lochleiter hergestellt, wobei DMe-TPD (N,N'-Bis-(3-methylphenyl)-N,N'-bis-(phenyl)-benzidine) als Matrixmaterial diente. DMe-TPD wurde von der Firma *Syntec* (ST 16/1.2) im Grammmaßstab gekauft, um eine ausreichende Menge des Grundmaterials zur Verfügung zu haben. Die restlichen Derivate wurden in der Arbeitsgruppe von M. THELAKKAT synthetisiert und charakterisiert [140].

Nach dem Einwiegen wurden die Mischungen der Lochleiter in Benzol gelöst, mit

0.2 μm -Filtern der Firma *Alltech* gefiltert und anschließend gefriergetrocknet. Differenz-Kalorimetrie-Messungen (DSC²), die von M. BLOMENHOFER an verschiedenen höherprozentigen Mischungen durchgeführt wurden, zeigten keinerlei zusätzliche Kristallisationsübergänge.

4.2 Farbstoff

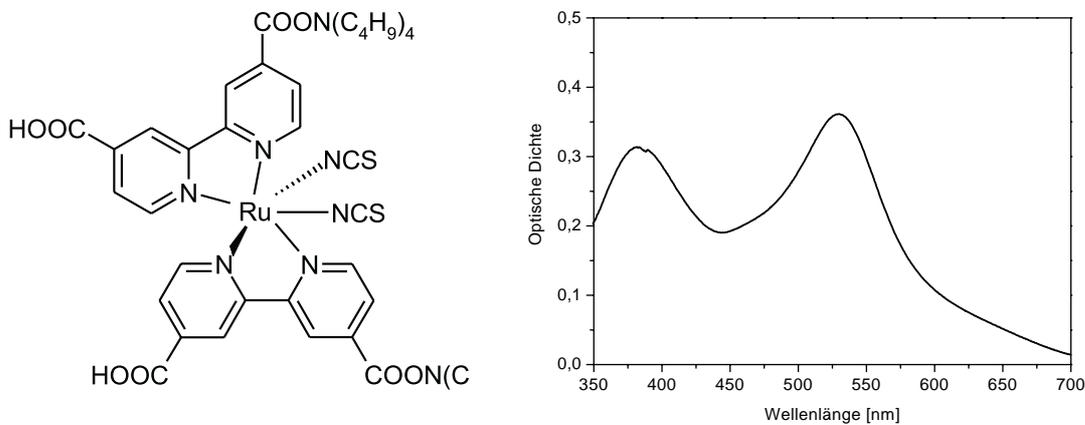


Abbildung 4.3: *Links:* Strukturformel des verwendeten Ruthenium-Farbstoffs Ru535-bisTBA. *Rechts:* Absorptionsspektren des Farbstoffs.

Die Absorption des Lichts in einer Hybrid-Solarzelle wird maßgeblich durch eine dünne Farbstoffschicht, die auf der nanoporösen Schicht adsorbiert ist, gewährleistet, wie in den Abbildungen 2.13 und 2.14 dargestellt ist. Er sollte eine breitbandige Lichtabsorption besitzen, dabei eine vollständig reversible Redoxreaktion zeigen und wenn möglich eine kovalente Bindung mit der nanoporösen Schicht ausbilden. Sehr wichtig ist die richtige Lage der HOMO- bzw. LUMO-Niveaus, um einen effizienten Ladungsübertrag in die Transportschichten zu ermöglichen [140]. Zudem sollte der Farbstoff eine gewisse Temperaturstabilität ($>80\text{ }^{\circ}\text{C}$) aufweisen, damit ein Ausbleichen der photoaktiven Schicht selbst bei Messungen unter hoher Strahlungsintensität (AM1.5-Bedingung) vermieden werden kann. In einer Vielzahl von Untersuchungen [132, 172–174] konnten Ruthenium-Farbstoffe dahingehend optimiert werden, dass oben genannte Anforderungen weitgehend erfüllt sind. In dieser Arbeit wird als Farbstoff cis-bis(Isothiocyanato)-bis-(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylat)-Ruthenium(II)-bis(tetrabutylammonium) der Firma

²DSC: Differential scanning calorimetry

Solaronix (Kurzbezeichnung: Ru535-bisTBA) verwendet, der im Weiteren nur noch als Ru-Farbstoff bezeichnet wird. Die Strukturformel dieses Moleküls ist in Abbildung 4.3 links dargestellt.

Die Carbonsäuregruppen (-COOH) ermöglichen dabei die kovalente Bindung an das TiO_2 und führen so zu einer homogenen und stabilen Farbstoffmonolage auf der nanoporösen Schicht. In thermogravimetrischen Messungen [175–177] hat sich zudem gezeigt, dass die TBA-Gruppen die thermische Stabilität des Farbstoffmoleküls im Vergleich zu einem Farbstoff ohne diese Seitengruppen deutlich erhöhen. Das Absorptionsspektrum ist in Abbildung 4.3 rechts dargestellt. Der Farbstoff zeigt eine breite Absorption vom ultravioletten Spektralbereich bis in den nahen Infrarotbereich hinein. Dabei ergeben sich ausgeprägte Maxima der Absorption bei etwa 375 nm und bei 535 nm.

Kapitel 5

Probenpräparation und Optimierungsarbeiten

In diesem Kapitel soll auf die Herstellung der Proben für Time-of-Flight- sowie für die Solarzellenuntersuchungen eingegangen werden. Darüber hinaus werden Optimierungsarbeiten an den Hybrid-Solarzellen vorgestellt. Dabei konnte eine Methode gefunden werden, die die Reproduzierbarkeit der TiO_2 -Blockierschicht erhöht und deren Dicke optimiert. Zudem wurde das Eindringverhalten des Lochleiters in die nanoporöse Schicht untersucht, da nur eine vollständig gefüllte nanoporöse Schicht optimale Effizienzen ermöglicht.

5.1 Probenpräparation für TOF-Experimente

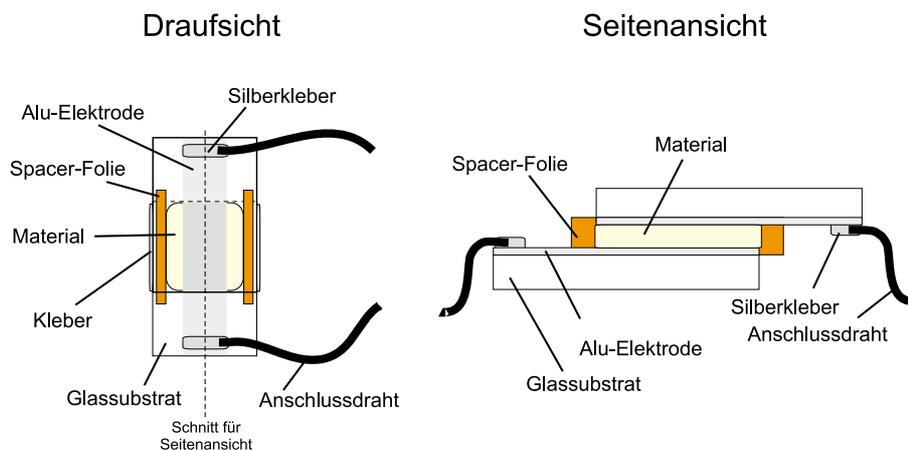


Abbildung 5.1: Aufbau der Proben für die TOF-Messungen.

Zunächst wird die Herstellung der Zelle mit definierter Dicke für die TOF-Messungen beschrieben, deren Aufbau schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt ist.

Nachdem die etwa drei bis vier Zentimeter langen Glassubstrate gereinigt worden sind, wird darauf ein 20 nm dünner, semitransparenter und etwa 1 cm breiter Streifen aus Aluminium aufgedampft. Zwei dieser Substrate werden versetzt übereinandergelegt, wobei sich zwei schmale Streifen einer Polyimid-Abstandsfolie der Firma GOODFELLOW (Dicke 50 μm) links und rechts der Aluminiumschicht befinden und so die Dicke bestimmen. Die beiden Glasplättchen werden durch Klammern zusammengehalten und an den Außenseiten mit einem UV-härtenden Kleber (*Norland UV Sealant 91*) durch UV-Beleuchtung fixiert. Anschließend wird die exakte Dicke mittels eines UV-Vis-Spektrometers (*Perkin Elmer Lambda 9N*) in Transmission anhand der Interferenzminima und -maxima bestimmt. Der Fehler hierbei ist mit etwa $\pm 5\%$ abzuschätzen [61].

Das zu untersuchende Material, das sich auf einer Seite der leeren Zelle befindet, wird auf einer *Kofler*-Gradientenheizbank über die Schmelztemperatur T_S erhitzt und fließt schließlich durch Kapillarkräfte in den Zwischenraum. Schnelles Abkühlen der Zelle unter die Glasterperatur T_G von DME-TPD durch Kontakt mit einem kalten Metallblock führt zu einer definierten amorphen Struktur des Materials, die über mehrere Tage bis Wochen stabil ist. Danach werden an die Aluminiumelektroden unter Verwendung eines Zweikomponentensilberklebers der Firma *Epoxy* Drähte befestigt und abschließend die Leitfähigkeit des Kontakts mit einem elektrischen Durchgangsprüfer kontrolliert. Im Bedarfsfall kann durch Bestreichen mit Silberleitlack der Kontaktwiderstand weiter verringert werden.

5.2 Solarzellenpräparation und Optimierung

Im Folgenden werden die einzelnen Arbeitsschritte zum Aufbau einer Hybrid-Solarzelle, deren Schema in Abbildung 5.2 als Drauf- und Seitenansicht gezeigt ist, vorgestellt. Im Anschluss daran werden für einige Komponenten die Optimierungsschritte beschrieben.

5.2.1 Herstellung einer Hybrid-Solarzelle

Die verwendeten Glassubstrate (Typ TEC8) der Firma *Hartfordglass* sind 3 mm dick und mit einer etwa 500 nm dicken FTO-Schicht bedeckt. Der Widerstand beträgt $8 \Omega/\square$ und das Substrat hat eine Abmessung von 25.4 mm x 25.4 mm. Zunächst wird ein etwa 0.5 cm breiter Streifen des FTOs mit Salzsäure und Zinkpulver weggeätzt und das Substrat gereinigt. Mittels Sprühpyrolyse wird, wie in [178, 179] beschrieben, eine dünne TiO_2 -Schicht aufgebracht, die als Blockierschicht wirkt. Der Sprühprozess wurde dabei weitgehend durch G. JUNGMANN

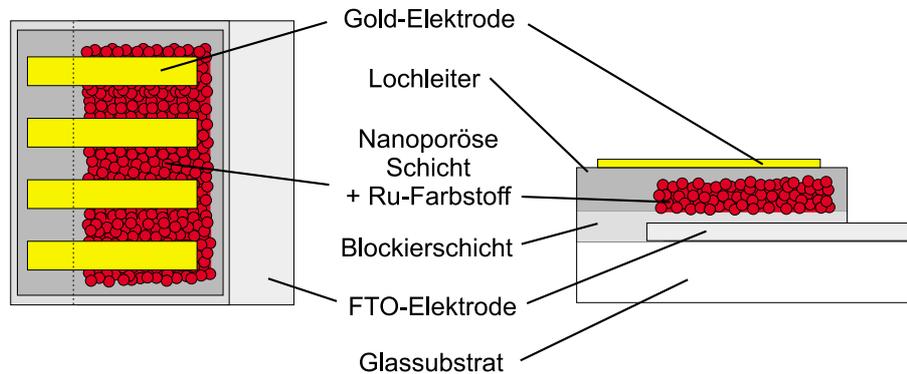


Abbildung 5.2: Aufbau der Hybrid-Solarzelle. **Links:** Draufsicht; **Rechts:** Seitenansicht.

und B. PENG automatisiert, so dass im Gegensatz zum manuellen Aufsprühen eine hohe Reproduzierbarkeit gewährleistet ist. Näheres zum Aufbau ist in [180] nachzulesen. Grundsätzlich besteht diese Apparatur aus einer temperaturstabilisierten Heizplatte, auf der sich die Substrate befinden, und einer Sprühvorrichtung, die kontrolliert die 0.2 Molare Lösung von Titanium(IV)-bis(acetoacetonato) di(isopropanoxyolat) (TAA) in Ethanol [178] über den Substraten verteilt, wobei sich durch eine hohe Substrattemperatur die Chemikalie zersetzt und festes TiO_2 auf der FTO-Schicht zurückbleibt. Der Sprühkopf fährt mit einstellbarer Geschwindigkeit auf einem Schlitten über die in einer Reihe auf der Heizplatte liegenden Substrate hinweg und ermöglicht gleichmäßige Schichtdicken. Darüber hinaus ist die Wartezeit zwischen den einzelnen Sprühzyklen variabel. Die Sprühpyrolyse wird bei einer Temperatur von $480\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, wobei die Substrate nach Abschluss des Sprühvorgangs für eine Stunde auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt werden, bevor sie langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt werden. Die Optimierung der Schichtdicke wird weiter unten in diesem Kapitel beschrieben.

Im nächsten Schritt wird die nanoporöse Schicht mittels Siebdruckverfahren aufgebracht. Die nanokristalline Titandioxid- (nc- TiO_2)-Precursorpaste stammt von der Firma *Solaronix* und besteht größtenteils aus Anatas-Partikeln mit einem Durchmesser von ca. 13 nm , die in einer Terpeneol-Suspension vorliegen. Während des Siebdruckvorgangs wird auf das Substrat mit der Blockierschicht die Paste durch ein Sieb (Maschenbreite $173\text{ }\mu\text{m}$) mit einem Plastikstempel gedrückt und ein dünner Film der nc- TiO_2 -Paste bleibt auf der Substratoberfläche zurück. Die Probe wird nach 30 Minuten auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt (4 K pro Minute) und dort für 30 Minuten gesintert. Dabei wird eine Verbindung der einzelnen Nanopartikel untereinander zu einem zusammenhängenden Netzwerk hergestellt. Es ergibt sich eine spezifische Oberfläche der Schicht von etwa $120\text{ m}^2/\text{g}$ gemäß Messung nach der BET-Methode¹. Nachdem die Probe langsam auf Zimmertemperatur ab-

¹BET: Brunauer, Emmett und Teller

gekühlt ist, wird sie über Nacht in wässrige 0.2 Molare TiCl_4 -Lösung gelegt und anschließend innerhalb von 20 Minuten auf $450\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und weitere 10 Minuten gesintert. Der Effekt dieser Behandlung liegt darin, dass die TiCl_4 -Lösung sich vorwiegend an den Sinterhälsen der TiO_2 -Partikel anlagert und diese beim Sintervorgang verstärkt [181]. Durch diesen besseren Kontakt der Nanopartikel untereinander werden dort die Rekombinationsraten der freien Ladungsträger gesenkt.

Ist das Substrat mit der nun fertigen nanoporösen Schicht auf etwa $80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, wird es direkt in die Farbstofflösung gelegt, da nur so eine Adsorption von Wasser an die TiO_2 -Schicht anstelle des Farbstoffs vermieden werden kann. Dies würde die aktive Oberfläche der Solarzelle herabsetzen. Der Ru-Farbstoff war in einer Mischung aus Acetonitril und Butanol (Volumenverhältnis 1:1) gelöst (0.5 mmol) und mit einem $1\text{-}\mu\text{m}$ -Filter der Firma *Whatmann* gefiltert, um ungelöste Bestandteile zu entfernen. Alle Lösemittel waren wasserfrei und die Präparation wurde bei Raumtemperatur in Inertgasatmosphäre bei etwa 30% relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Nach 18 bis 20 Stunden im Dunkeln werden die Substrate aus der Lösung entnommen und überschüssige Farbstoffmoleküle werden durch das Eintauchen der Proben für eine Stunde in trockenes Ethanol ausgespült. Anschließend werden sie unter Vakuum bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ für mindestens drei Stunden getrocknet, bevor der Lochleiter auf die nanoporöse farbstoffsensibilisierte Schicht mittels Schleudertechnik aufgebracht werden kann.

Der Lochleiter wurde zuvor in wasserfreiem Chlorbenzol gelöst (0.16 Molar) und mit einem $0.25\text{ }\mu\text{m}$ feinen Teflonfilter gefiltert. Für jedes Substrat wurden etwa $150\text{ - }200\text{ }\mu\text{l}$ der Lochleiterlösung für den Spincoatingvorgang verwendet. Die Optimierung der Konzentration des Lochleiters wird später in diesem Kapitel beschrieben. Nach dem Spincoating wird das überschüssige Lochleitermaterial am Rand im Elektrodenbereich der Zelle entfernt und die Substrate unter Vakuum bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht getrocknet. Abschließend werden noch 30 nm dünne Goldelektroden durch eine Schattenmaske auf den Lochleiter aufgedampft. Die aktive Elektrodenfläche beträgt dabei zwischen 0.12 und 0.16 mm^2 .

5.2.2 Charakterisierung und Optimierung der Blockierschicht

Die Blockierschicht ist elementar wichtig, da sie Kurzschlüsse zwischen der FTO-Elektrode und dem Lochleiter vermeidet. Sie darf nicht zu dick sein, damit der serielle Widerstand nicht zu groß wird, was eine Verringerung der Stromausbeute bewirken und auch die Kennlinienform stark beeinflussen würde.

Es soll im Folgenden ein Verfahren vorgestellt werden, mit dem es möglich ist, die Dicke der Blockierschicht zu bestimmen, ohne das Substrat zu beschädigen.

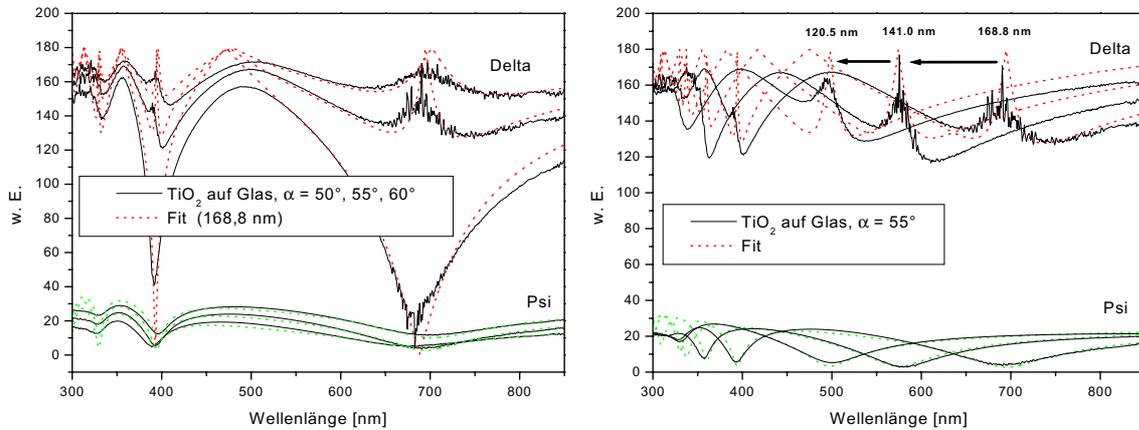


Abbildung 5.3: Links: Gemessene Psi- und Delta-Werte bei einer Schichtdicke von 168,8 nm für verschiedene Einfallswinkel; Rechts: Durch Veränderung einzig des Dickenparameters lassen sich die berechneten Werte qualitativ mit den Gemessenen überlagern.

Auf diese Weise ist eine anschließende Optimierung durchführbar.

Es gibt mehrere Möglichkeiten, die Dicke der Schicht zu charakterisieren. So kann dies durch die Auswertung der Interferenzfarben des reflektierten Lichts, die sich je nach Schichtdicke verändern, geschehen. Der große Nachteil ist hierbei, dass dieses Verfahren stark vom Betrachtungswinkel abhängt und die Farben nicht eindeutig zuzuordnen sind, da sich die Farbfolge bei dickeren Schichten wiederholt. Es lässt sich jedoch gut die Homogenität der Schicht nachweisen, da eine geringe Schichtdickenvariation über die Probe hinweg zu einer Farbänderung führt. Inhomogene Stellen fallen als 'Farbinseln' auf. Für einen Schnelltest der Homogenität ist dieses Verfahren also geeignet.

Eine weitere Möglichkeit, die Schichtdicken zu bestimmen, ist die Herstellung von Querbrüchen des Substrats und die anschließende Vermessung der Blockierschicht mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM). Dies ist das genaueste Verfahren, da die Schichtdicke direkt gemessen wird und zudem eine Charakterisierung der Qualität der Schicht ermöglicht. Allerdings hat diese Methode neben dem großen präparativen Aufwand (genaues Brechen des Substrates und Bedampfen mit Platin) den großen Nachteil, dass das Substrat zerstört wird und nicht weiter verwendet werden kann. Als Kontrollverfahren ist diese Methode auszuschließen.

Eine dritte Möglichkeit ist die Nutzung eines Spektralellipsometers (Prinzip siehe Kapitel 3.4), das es ermöglicht, zerstörungsfrei die Dicke einer dielektrischen Schicht durch Messung der wellenabhängigen Interferenzen, schnell zu bestimmen [182]. Allerdings ist die genaue Kenntnis des Brechungsindex nötig, da dieser nicht unabhängig von der Schichtdicke gemessen werden kann, ja sogar davon abhängig sein kann.

Betrachtet man die letzten beiden Methoden, die eine quantitative Bestimmung der Schichtdicke ermöglichen, so bietet sich eine Kombination beider Verfahren an. Dabei werden verschieden dicke Blockierschichten mittels der Spektrellellipsometrie charakterisiert, wobei für einige Substrate die exakten TiO_2 -Schichtdicken mit REM-Aufnahmen bestimmt werden. Diese exakten Daten werden als Startwerte für die Fitroutinen bei der Auswertung der Ellipsometriedaten (Psi und Delta) herangezogen, so dass sich der genaue Brechungsindex der Schicht berechnen lässt. Nimmt man zunächst an, dass der Brechungsindex unabhängig von der Schichtdicke sei, d.h. die Fitparameter (n_0 , n_1 , n_2 , k_0 , k_1 und k_2) konstant bleiben, so sollte nur eine Veränderung des Schichtdickenparameters in der Fitfunktion eine qualitative Übereinstimmung der berechneten Kurven mit den gemessenen Ellipsometriedaten aufweisen.

Das Verfahren (noch ohne Eichmessung mit einem REM) ist in Abbildung 5.3 an einem mit TiO_2 beschichteten Glassubstrat veranschaulicht. Links ist eine Mehrwinkelmessung (Einfallswinkel $\alpha = 50^\circ$, 55° und 60°) an der Probe dargestellt, wobei die gestrichelten Linien einem simultanen 'Cauchy-Layer'-Fit an allen sechs Messkurven mit dem implementierten Fitprogramm entsprechen. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine gute Übereinstimmung der Delta- und Psi-Werte vorliegt, die Anzahl und die Lage der Interferenzpeaks sehr gut wiedergegeben wird. Man erhält dabei eine TiO_2 -Schichtdicke von 168.8 nm. Im rechten Teilbild von Abbildung 5.3 sind für einen Einfallswinkel (55°) verschiedene Psi-Delta-Messungen an unterschiedlich dicken TiO_2 -Proben gezeigt. Die gestrichelten Kurven wurden mit denselben n - und k -Werten berechnet. Dabei wird nur der Schichtdickenwert bei den dünneren Proben so lange variiert, bis die Lage und die Anzahl der Minima und Maxima gut mit den gemessenen Werten übereinstimmen. Es ergeben sich Dicken von 141.0 und 120.5 nm. Die genauen Intensitäten der Peaks lassen sich jedoch meist nur ungenau simulieren, da eventuell auftretende Streueffekte nur schwer quantitativ zu erfassen sind. Auch gibt es besonders im UV-Bereich aufgrund verstärkter Absorption des Substrats Abweichungen der theoretisch berechneten zu den gemessenen Datenpunkten.

Wie man aus diesen Untersuchungen erkennen kann, bietet es sich zunächst an, eine nicht zu dünne TiO_2 -Schicht (> 200 nm) für den primären Fit zu verwenden. Nur hier sind genug Interferenzminima und -maxima vorhanden, so dass eine ausreichend gute Simulation ermöglicht wird. Es konnte außerdem mit diesem Experiment gezeigt werden, dass die Annahme eines dickenunabhängigen Brechungsindex n gerechtfertigt ist, und dass es möglich ist, dieses Verschiebungsverfahren auf die TiO_2 -Proben anzuwenden.

Als Nächstes kann das eigentliche Experiment durchgeführt werden, bei dem keine reinen Glassubstrate sondern teilweise abgeätzte FTO-Substrate Verwendung finden, da der Einfluss der Blockierschichtdicke auf die photovoltaischen Parameter gemessen werden soll. Es wurden eine Reihe von TiO_2 -Schichten durch Variati-

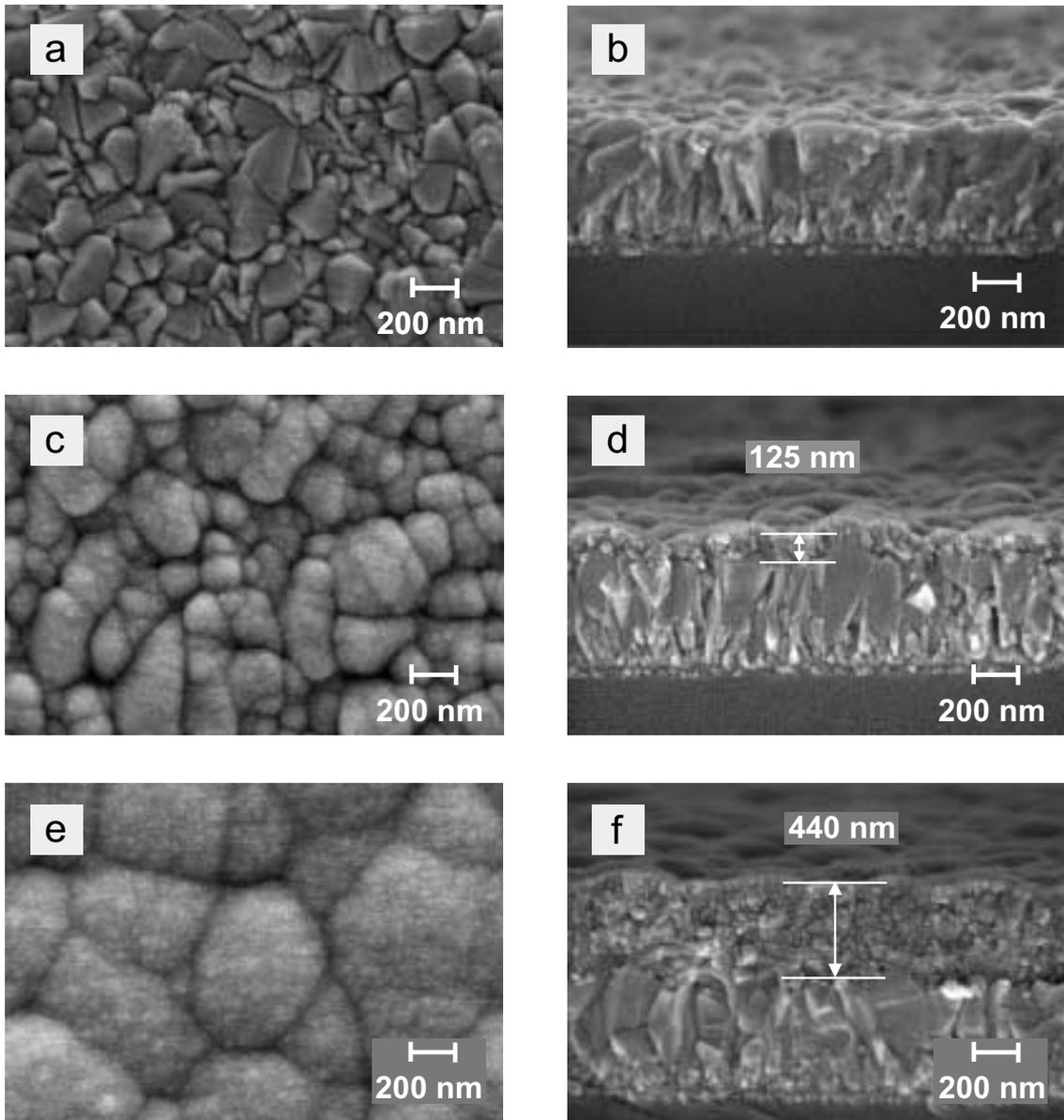


Abbildung 5.4: REM-Bilder (Aufsicht: a, c, e; Querschnitt: b, d, f) eines reinen FTO-Substrats (a und b) sowie mit aufgesprühtem TiO₂-Film, der mit jeweils 8 (c und d) bzw. 30 Sprühzyklen (e und f) hergestellt wurde.

on der Sprühzyklenzahl (1 – 30) hergestellt. Anschließend wurden im abgeätzten Bereich der Substrate in einem Wellenlängenbereich von 400 - 800 nm die Delta- und Psi-Werte, die den Phasenunterschied und die Elliptizität des reflektierten Lichts beschreiben, bestimmt, wobei zusätzlich der Einfallswinkel variiert wurde (50°, 55° und 60°). Von zwei der mit TiO₂-bedeckten (8 und 30 Sprühzyklen) sowie einem reinen FTO-beschichteten Substrat wurden Querschnittsbrüche hergestellt. Nachdem sie mit einer dünnen Pt-Schicht bedampft worden sind, wurden mittels eines Feldemissions-Rasterelektronenmikroskops des Typs *LEO* 1530 hochaufgelöste Aufnahmen angefertigt, die in Abbildung 5.4 zusammengestellt sind. Dabei sind auf der linken Seite jeweils die Draufsichten (a, c, e) und auf der rechten Seite die entsprechenden Querschnittsbilder (b, d, f) gezeigt, die unter einem kleinen Kippungswinkel von 5° aufgenommen wurden. Dies ermöglicht eine gute 3-dimensionale Darstellung des Zellenbruchs. Der Fehler, der dadurch bei der Längenmessung verursacht wird, bleibt noch innerhalb der Genauigkeit, mit der die Dicken der einzelnen Schichten bestimmt werden können. Alle Bilder wurden mit einer Vergrößerung von 50.000 aufgenommen, was einen direkten Vergleich der Bilder untereinander ermöglicht.

Abbildungen 5.4a und b zeigen ein rein mit FTO beschichtetes Glassubstrat. Man erkennt die typische kristalline Struktur des Zinnoxids, wobei die Kristalle in ihrer Größe zwischen 50 und 200 nm variieren. Die etwa 10 nm Unterstruktur, die in den Abbildungen vorhanden ist, rührt von der ca. 3 nm dünnen Platin-Schicht her, die die Leitfähigkeit für die REM-Untersuchung erhöht. Die Dicke der FTO-Schicht lässt sich aus dem Querschnittsbild b mit etwa 500 nm abschätzen. Die Oberfläche ist im Rahmen der Kristallitgröße als eben und homogen anzusehen. Abbildungen 5.4c und d zeigen ein mit TiO₂ (8 Pyrolysezyklen) beschichtetes FTO-Substrat. Es lässt sich eine etwa 125 nm dicke Schicht erkennen, die sämtliche FTO-Kristalle bedeckt und auch spitzere Strukturen abrundet. Die Kristallitform ist dabei weitgehend noch zu erkennen, was auch durch das Querschnittsbild 5.4d bestätigt wird, bei dem eine leicht 'wellige' Schicht aus TiO₂ zu sehen ist. Die Erkenntnis, dass die Partikelgröße durch die Schicht darunter vorgegeben ist, steht im Gegensatz zu Beobachtungen von KAVAN et al. [178]. An einer 100 nm dicken TiO₂-Schicht wurden dort Partikel von etwa 50 nm Größe beobachtet, die ausschließlich auf das Kornwachstum von TiO₂-Kristalliten zurückgeführt wurden und damit unabhängig von der Grundmorphologie sein sollte.

Nach 30 Sprühpyrolysezyklen ergibt sich eine TiO₂-Schicht, die in den Abbildungen 5.4e und f wiedergegeben ist. In der Draufsicht sieht man, dass die zuvor bei 8 Zyklen noch untergrunddominierte Oberflächenstruktur einer rein durch das Kornwachstum des TiO₂ dominierten Struktur gewichen ist. Die Partikelgröße ist mit etwa 400–500 nm abzuschätzen. Dies liegt im Rahmen der gemessenen Schichtdicke von 440 nm. Betrachtet man das Querschnittsbild, so erscheint die Oberfläche deutlich geglättet und homogen.

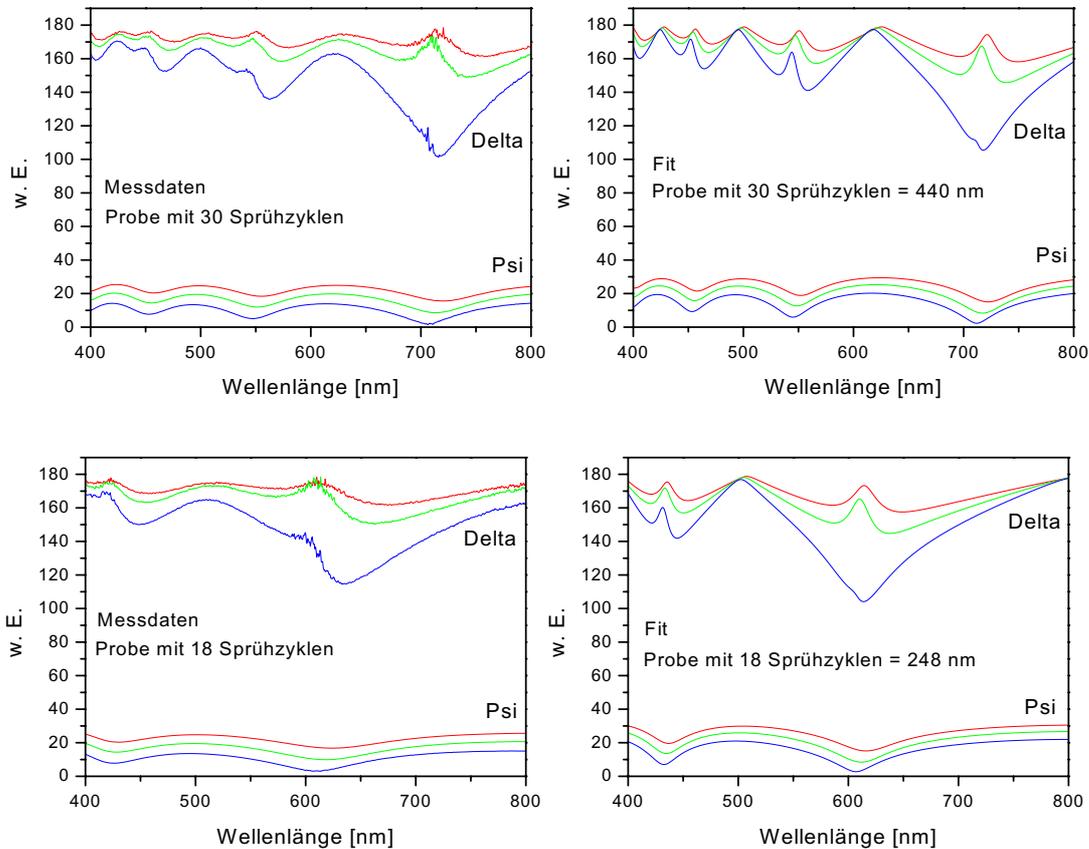


Abbildung 5.5: Oben links und rechts: Gemessene und gefittete Psi- und Delta-Werte bei einer Schichtdicke von 440 nm. Unten links und rechts: Gemessene und berechnete Psi- und Delta-Werte bei einer Schichtdicke von 248 nm.

Die auf diese Weise gemessene Schichtdicke von 440 nm bei 30 Sprühzyklen der Blockierschicht wird nun als Startparameter für die Auswertung der Ellipsometriedaten verwendet. Wie schon oben erwähnt bietet es sich an, einen Fit an den Daten der jeweils dicksten Probe durchzuführen, da hier die meisten Interferenzminima und -maxima auftreten. Als Modellsystem wurde ein Cauchy-Layer [150] (Gleichung 3.9) gewählt, der sich auf einem 3 mm dicken Glassubstrat befindet. In Abbildung 5.5 oben links sind die wellenlängenabhängigen Psi- und Delta-Messwerte der 440 nm dicken TiO_2 -Probe graphisch dargestellt. Benutzt man nun den aus den REM-Untersuchungen bestimmten Wert für die Schichtdicke als festen Startparameter, so lässt sich der Kurvenverlauf, der in Abbildung 5.5 oben rechts dargestellt ist, gewinnen. Man kann deutlich erkennen, dass sowohl die Anzahl als auch die Lage der Interferenzpeaks für alle drei Messwinkel in der

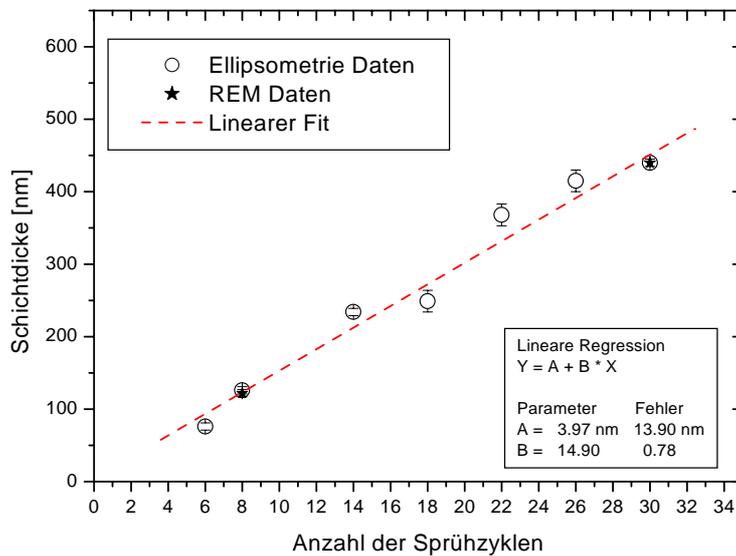


Abbildung 5.6: Blockierschichtdicken, die durch Rasterelektronenmikroskopie (*) und Spektrellipsometrie (o) bestimmt wurden.

gleichzeitigen Simulation aller sechs Messkurven sehr gut wiedergegeben wird. Dabei wurde eine Dickenvariation von 2 nm pro 1 mm Distanz auf der Probenoberfläche zugelassen. Es ergibt sich für die 440 nm dicke Probe ein Brechungsindex n von 2.59 bei einer Lichtwellenlänge von 632.8 nm. Die Parameter für den Cauchy-Layer-Fit betragen: $n_0 = 2.594$, $n_1 = -244.7$, $n_2 = 104.4$, $k_0 = -0.033$, $k_1 = 326.486$, $k_2 = -249.605$.

Die n - und k -Parameter werden bei der Simulation fixiert und nur noch die Schichtdicke variiert. Dadurch verschieben sich gemäß Abbildung 5.3 rechts die Maxima und Minima. Mit diesem Verfahren ist es nun möglich, den Dickenparameter solange zu verändern, bis Zahl und Lage der Maxima bzw. Minima bestmöglich übereinstimmen. Als Beispiel sind in Abbildung 5.5 unten links die gemessenen Psi- und Delta-Werte dargestellt und in Abbildung 5.5 unten rechts die beste Simulation bei einer Dicke von 248 nm. Man erkennt deutlich, dass Lage und Anzahl der Peaks gut nachgebildet werden. Es ist wiederum schwierig, die Intensitätsverläufe aufgrund von Streueffekten exakt nachzubilden.

Trägt man nun die so bestimmten Schichtdicken gegen die Anzahl der Sprühzyklen, wie in Abbildung 5.6 zu sehen, auf, so erkennt man einen linearen Zusammenhang. Berechnet man die Steigung A mittels linearer Regression, so ergibt sich daraus der mittlere Dickenzuwachs an TiO_2 pro Sprühzyklus zu 14.8 ± 0.8 nm. Bemerkenswert dabei ist, dass die auf diese Weise berechnete Dicke von 126 nm der Probe mit 8 Sprühzyklen innerhalb der Messgenauigkeit der REM-Messung

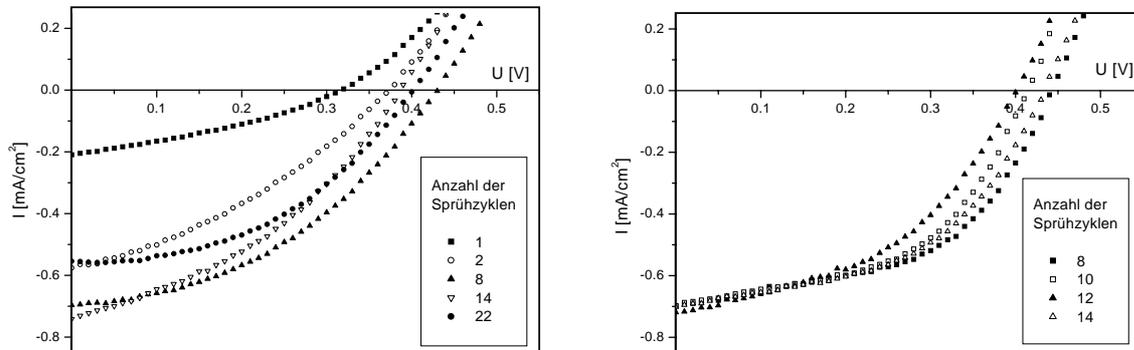


Abbildung 5.7: Links: Strom-Spannungs-Kennlinien von Hybrid-Solarzellen mit unterschiedlich dicken TiO_2 -Kompaktschichten (Anzahl der Sprühzyklen). Rechts: Strom-Spannungs-Kennlinien für unterschiedlich dicke Blockierschichten, die ähnliche Effizienzen aufweisen.

($125 \pm 5 \text{ nm}$) liegt. Dies ist ein klarer Anhaltspunkt dafür, dass die Annahme eines dickenunabhängigen Brechungsindex gerechtfertigt ist.

Die so charakterisierten Blockierschichten können im Weiteren als Grundsubstrate für Solarzellen verwendet werden, um den Einfluss der Dicke der TiO_2 -Kompaktschicht auf die Solarzellencharakteristika zu untersuchen, wie im nächsten Abschnitt dargestellt werden wird.

Der Einfluss der Blockierschichtdicke auf photovoltaische Parameter

Für die Untersuchung der Abhängigkeit der Solarzellenparameter von der Dicke der TiO_2 -Kompaktschicht wurden Solarzellen gemäß dem zuvor beschriebenen Verfahren (Kapitel 5.2.1) gebaut. Allerdings wurde ein anderer Lochleiter, das 2,2',7,7'-Tetra-bis(N,N-di-methoxyphenyl-amin)-9,9'-spiro-bifluoren (Spiro-MeOTAD) verwendet [16, 183], der zusammen mit Beimischungen eines Lithiumsalzes $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ und des Spiro-MeOTAD-Radikalkation-Salzes (oxidiertes-Spiro) gute photovoltaische Eigenschaften zeigt und so als Standardzelle dient. Das Lithiumsalz und insbesondere die positiven Lithium-Ionen erleichtern die Elektroneninjektion vom angeregten Farbstoffmolekül in die TiO_2 -Schicht, da sie durch ihre positive Ladung das oxidierte Farbstoffmolekül abschirmen und so die Rekombinationsrate reduzieren [16]. Das oxidierte-Spiro wirkt hingegen als Dotierungsmittel der Lochleiterschicht und erzeugt zusätzliche freie Ladungen im Material, was die Leitfähigkeit und somit den Ladungstransport verbessert. Dieses

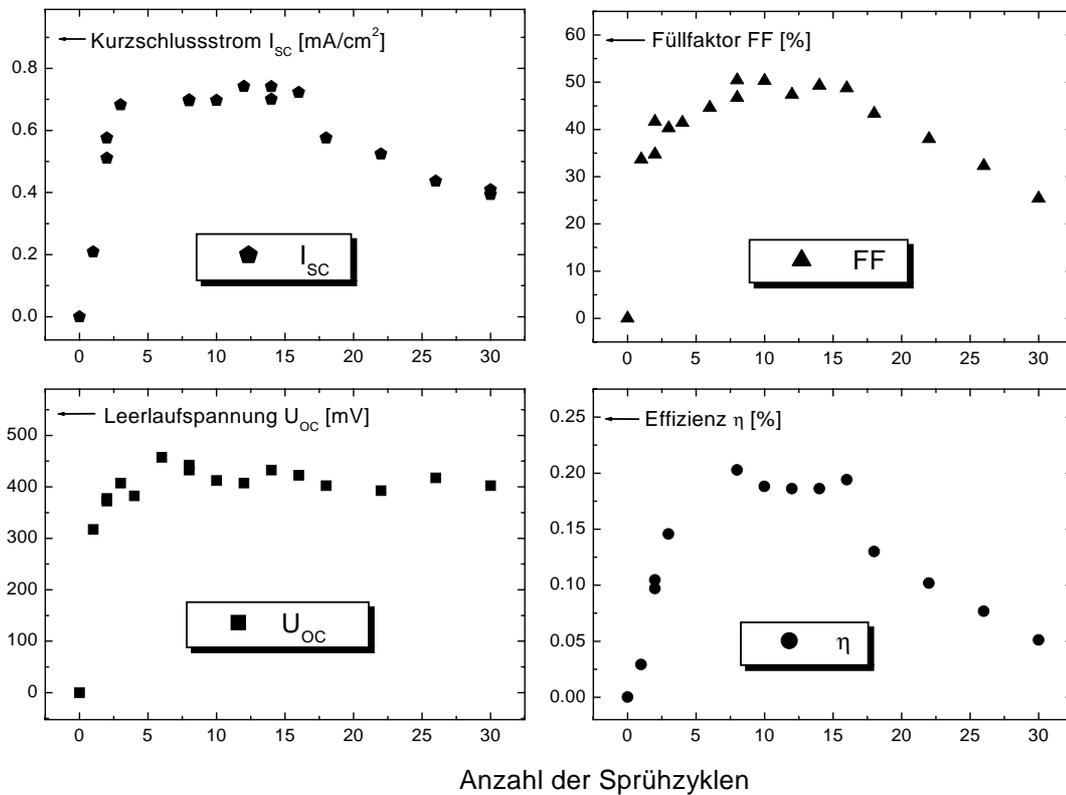


Abbildung 5.8: Einfluss der Blockierschichtdicke auf die photovoltaischen Parameter einer Hybrid-Solarzelle.

System zeigt relativ hohe und reproduzierbare Effizienzen von 0.5% bei AM1.5 G-Bedingungen.

Die Hybrid-Solarzellen wurden von B. PENG gemäß der zuvor beschriebenen Prozedur hergestellt und mittels Strom-Spannungs-Kennlinien unter AM1.5 G-Bedingungen charakterisiert, wobei für einige ausgewählte Zellen die entsprechenden Kurven in Abbildung 5.7 dargestellt sind. Im Bild links sind Kennlinien der Zellen mit 1, 2, 8, 14 und 22 Sprühzyklen zu sehen. Es ist dabei ein deutlicher Einfluss der unterschiedlich dicken Blockierschichten zu erkennen. Die Solarzelle ohne Blockierschicht zeigt eine lineare Abhängigkeit (nicht dargestellt) mit einem Kurzschlussstrom I_{sc} kleiner als $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und einer Leerlaufspannung U_{oc} von weniger als 1 mV. Dies entspricht einer Zelle, die kurzgeschlossen ist, und zeigt deshalb, wie wichtig diese dünne Kompaktschicht aus TiO_2 für die photovoltaischen Eigenschaften ist. Schon bei einem einzigen Sprühpyrolysezyklus ist eine deutliche Verbesserung der Kennlinie (■, $I_{sc} = 0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ und $U_{oc} = 310 \text{ mV}$) zu beobachten, obwohl mit Sicherheit noch kein geschlossener Film aus TiO_2 auf der FTO-Elektrode gebildet ist. Die Rekombinationsrate wurde schon deutlich

reduziert. Mit zunehmender Anzahl der Sprühzyklen steigt der erzeugte Strom an, erreicht ein maximales Plateau im Bereich von 8 bis 14 Sprühzyklen (Abbildung 5.7 rechts), was einer Schichtdicke der TiO₂-Kompaktschicht von etwa 120 bis 200 nm entspricht, und fällt dann für höhere Zyklenzahlen wieder zu geringeren Stromwerten ab. Die Zelle mit 22 Sprühzyklen ($d = 330$ nm) zeigt einen etwa 30%igen und die Zelle mit 30 Zyklen ($d = 440$ nm) sogar einen etwa 50%igen Abfall im Kurzschlussstrom.

Der Übersichtlichkeit halber sind sämtliche photovoltaischen Parameter (I_{SC} , U_{OC} , FF und η) in Abhängigkeit von der Anzahl der Sprühzyklen in Abbildung 5.8 zusammengefasst dargestellt. Hier ist der mit zunehmend dicker werdenden Blockierschichten ansteigende Strom und das Plateau zwischen 8 und 16 Sprühzyklen (bei allen Parametern) deutlich zu erkennen. Bis auf die Leerlaufspannung, die bei etwa 400 mV konstant bleibt, ist ein annähernd linearer Abfall des Stromes, des Füllfaktors und damit auch der Effizienz für größere Sprühzyklenzahl, die ja linear mit der Schichtdicke zusammenhängt, zu beobachten. Dies ist auf den immer größer werdenden seriellen Widerstand durch die kompaktere TiO₂-Schicht zurückzuführen.

Aus diesem Ergebnis lässt sich nun folgern, dass eine zu dünne Blockierschicht (< 8 Sprühzyklen, 125 nm) die Rekombination der Ladungsträger nicht verhindern kann, eine zu dicke Schicht (> 16 Sprühzyklen, 250 nm) jedoch den seriellen Widerstand erhöht und damit den Stromfluss erniedrigt. Eine gewählte Dicke der TiO₂-Blockierschicht im Plateaubereich zwischen 125 nm - 250 nm bietet geringe Rekombination bei gleichzeitig akzeptablen ohmschen Verlusten. Im Weiteren wird deshalb jeweils mit einer Sprühzyklenzahl von zehn gearbeitet, was den Einfluss von eventuell während der Präparation auftretenden Dickeninhomogenitäten der Blockierschicht auf die photovoltaischen Parameter aufgrund des Plateaubereichs so gering wie möglich ausfallen lässt.

5.2.3 Optimierung und Kontrolle der Porenfüllung der nanoporösen TiO₂-Schicht

Um effiziente Solarzellen zu erhalten, ist eine vollständige Füllung der nanoporösen Schicht durch den organischen Lochleiter unumgänglich. Sonst können Ladungsträger, die in ungefüllten Bereichen erzeugt werden, nicht abtransportiert werden und verringern so die Gesamteffizienz der Zelle. Zusätzliche Grenzflächen führen zudem zu erhöhten Rekombinationsraten der schon erzeugten freien Ladungsträger.

In diesem Abschnitt soll deshalb darauf eingegangen werden, wie sich die Porenfüllung kontrollieren lässt und welchen Einfluss die Konzentration der Lochleiterlösung beim Spincoaten auf die Schichtbildung hat.

Kontrolle der Porenfüllung der nanoporösen Schicht

Ein guter Einblick auf die Qualität der Porenfüllung ergibt sich durch Herstellung von Querbrüchen fertiger Zellen und anschließender rasterelektronenmikroskopischer Untersuchung. In Abbildung 5.9 sind Querschnitte von zwei Zellen dargestellt, die zum einen mit einem niedermolekularen Lochleitermaterial (Bild links: Spirobifluoren) und zum anderen mit einem polymeren Material (Bild rechts: poly-TPD) beschichtet wurden. Es ist dabei jeweils der obere Bereich der nanoporösen Schicht mit der darüberliegenden Lochleiterschicht abgebildet. Der gesamte Querschnitt der Zelle auf dem linken Bild ist weiter vorne in Abbildung 2.13 dargestellt.

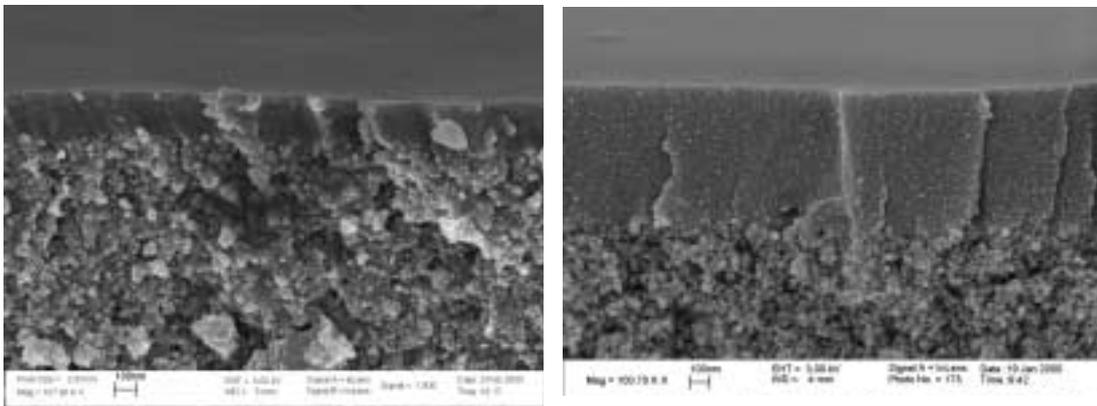


Abbildung 5.9: Links: Querschnitt einer Zelle mit dem niedermolekularen Spirobifluoren als Lochleiter. Rechts: Querschnitt einer Zelle mit dem polymeren poly-TPD als Lochleiter.

Betrachtet man die beiden Querschnitte mit vergleichbarer Auflösung (Vergrößerung ~ 100.000), so kann man deutliche Unterschiede in der Struktur des Bruches erkennen. Im Bild links sind ganze Cluster mit vom Lochleiter umschlossenen TiO_2 -Partikeln aus der Querschnittsfläche herausgebrochen. Besonders gut ist dies im unteren Bereich des Bildes an etwa 150 nm großen helleren Strukturen zu erkennen. Dies lässt darauf schließen, dass der Lochleiter gut in die nanoporöse Schicht eingedrungen ist und eine 'Verbindung' zwischen den TiO_2 -Partikeln herstellt.

Es ist nicht unbedingt überraschend, dass im Gegensatz zum niedermolekularen Spirobifluoren das polymere Material (Molmasse ~ 2400 g/mol) eine sehr viel geringere Porenfüllung aufweist. Die einzelnen TiO_2 -Partikel sind im Bereich der nanoporösen Schicht noch deutlich zu unterscheiden. Es tritt ein glatter Bruch auf, eine Clusterbildung, wie im linken Bild, ist nicht zu erkennen.

In beiden Fällen ist eine reine Lochleiterschicht oberhalb des nanoporösen TiO_2

zu sehen, die gleichmäßig dick und von homogener Struktur ist. Beim Polymer, das praktisch nicht in die nanoporöse Schicht eingedrungen ist, fällt diese obere Abstandsschicht deutlich dicker aus und sorgt für einen guten Kontakt zwischen dem Lochleiter und der Goldelektrode. Die Kontrolle der Dicke dieser Schicht ist ebenfalls für reproduzierbare Ergebnisse sehr wichtig und wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

Der Einfluss der Lochleiterkonzentration auf die Porenfüllung beim Spincoaten

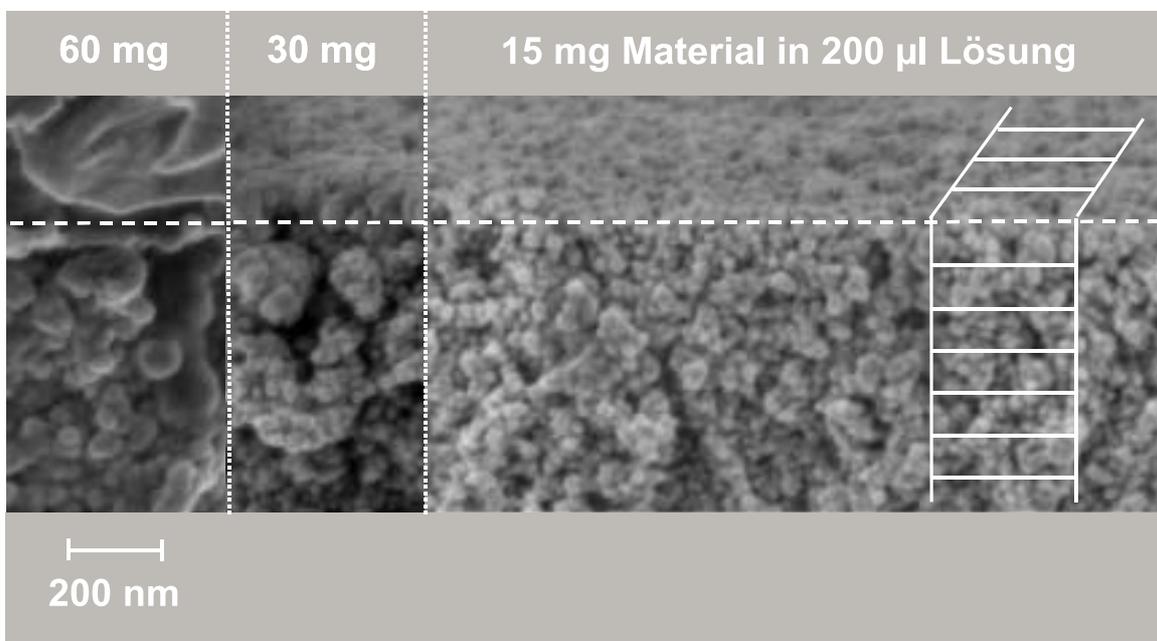


Abbildung 5.10: Einfluss der Lochleiterkonzentration auf das Füllungsverhalten der nanoporösen Schicht.

Abbildung 5.10 wurde zusammengesetzt aus drei REM-Bildern mit vergleichbarer Auflösung, wobei die Konzentration des niedermolekularen Lochleiters von rechts nach links von 15 mg über 30 mg bis 60 mg in 200 µl erhöht wurde. Die angegebenen Konzentrationen sind nur für diese Anschauungszwecke gewählt und sollten für jedes Material neu optimiert werden. Sie können jedoch als Anhaltspunkt für ähnliche Materialien dienen. Die weißen Gitternetzlinien in der Abbildung verdeutlichen dabei die geometrischen Ausmaße der nanoporösen Schicht. Beim Vergleich der Bilder zeigen sich Unterschiede im Porenfüllungsverhalten sowie in der Dicke der Lochleiterschicht oberhalb der nanoporösen Schicht. Bei der geringsten Lochleiterkonzentration sind die einzelnen TiO₂-Nanopartikel sowohl im

Querschnitt als auch auf der Oberfläche deutlich zu unterscheiden. Das bedeutet, dass die Porenfüllung durch den Lochleiter nicht vollständig ist, da sich keine Zwischenschicht zur Goldelektrode ausbilden konnte. Eine leichte Clusterbildung aus Lochleiter und Nanopartikeln ist in tieferen Bereichen der nanoporösen Schicht zu erkennen. Dieser Effekt verstärkt sich bei einer Konzentration von 30 mg pro 200 μl . Auch hier sind die einzelnen Partikel an der Oberfläche noch zu unterscheiden. Sie sind aber schon durch eine dünne Schicht des Lochleiters bedeckt, so dass der Kontrast abnimmt. Eine vollständige Porenfüllung findet bei der höchsten Konzentration im linken Teilbild statt. Die Partikel sind völlig durch den niedermolekularen Lochleiter bedeckt. Zudem bildet sich eine dicke Zwischenschicht zur Goldelektrode aus.

Aus diesem Experiment kann man deutlich den Einfluss der Konzentration der Lochleiterlösung auf die Ausbildung der Lochtransportschicht beim Spincoaten erkennen. Eine zu geringe Konzentration lässt nicht genug Material in der nanoporösen Schicht zurück, um diese ausfüllen zu können und eine dünne Lochleiterschicht zwischen nanoporöser Schicht und Goldelektrode zu bilden. Bei einer zu hohen Konzentration wird diese Schicht zur Goldelektrode zu dick und behindert so den Ladungstransport aufgrund ohmscher Verluste.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, wie wichtig es ist, die einzelnen Bestandteile einer Hybrid-Solarzelle zu charakterisieren und zu optimieren, um reproduzierbare sowie effiziente Solarzellen zu erhalten. Dies ist ein wichtiger Bestandteil aber nicht der Hauptantrieb dieser Arbeit. Vielmehr sollen die grundlegenden physikalischen Eigenschaften des Ladungstransports im organischen Lochleiter besser verstanden werden. Im folgenden Kapitel werden deshalb die physikalischen Aspekte des Ladungstransports wie die Ladungsträgerbeweglichkeit und deren Einfluss auf die photovoltaischen Parameter im Vordergrund stehen. Dabei werden niedermolekulare Materialien verwendet werden, da nur sie eine ausreichende Porenfüllung der Nanoschicht ermöglichen.

Kapitel 6

Dotierung eines niedermolekularen Lochleiters mit Fallen

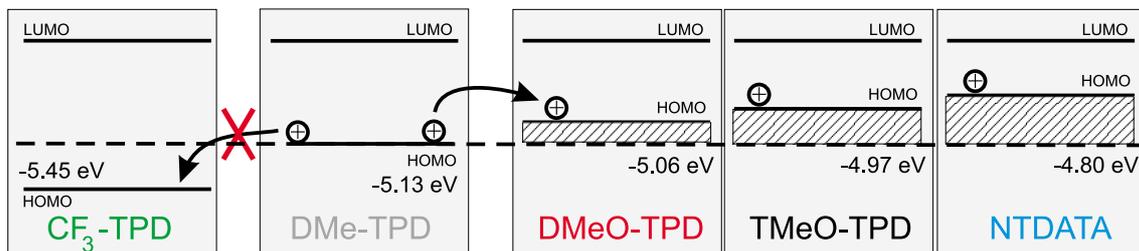


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Energieniveaus der verwendeten TPD-Derivate. Dabei sind DMe-TPD das Matrixmaterial, CF₃-, DMeO-, TMeO-TPD und NTDATA die Dotierungssubstanzen mit variierenden HOMO-Niveaus.

In diesem Kapitel wird der Einfluss von zusätzlichen Fallen auf den Ladungstransport in einem organischen niedermolekularen Lochleiter untersucht. Dabei werden Fallenzustände bestimmter Tiefe durch Dotieren mit strukturell ähnlichen Molekülen aber unterschiedlichen HOMO-Niveaus erzeugt, so dass sich die Beweglichkeit, je nach Fallenkonzentration sowie Fallentiefe, ändert. Das Prinzip ist in Abbildung 6.1 veranschaulicht, wobei die Energieniveaus der verwendeten TPD-Derivate eingezeichnet sind.

Ist das HOMO-Niveau der Dotiersubstanz niedriger als das des Matrixmaterials (bei CF₃-TPD), so ist es für ein freies Loch energetisch ungünstiger, diesen Zustand zu besetzen. Es sollten folglich keine weiteren Fallenzustände entstehen und der Einfluss auf den Transport gering ausfallen. Liegt das HOMO-Niveau

jedoch höher als das des Ausgangsmaterials, dann werden, abhängig vom energetischen Unterschied, Fallenzustände einer gewissen Tiefe erzeugt. So beträgt z.B. die Fallentiefe bei DMeO-TPD als Dotierungssubstanz 0.07 eV und bei NTDATA 0.33 eV gemäß den HOMO-Werten aus der Cyclovoltammetrie (CV¹).

Zunächst gilt es, die Ladungerzeugungs- und Rekombinationsprozesse der verschiedenen Lochleitersysteme in Photoleitungsmessungen zu charakterisieren. Anschließend werden die Beweglichkeiten der unterschiedlichen Materialmischungen mittels der TOF-Methode bestimmt und im Rahmen des GDM² sowie erweiterter Theorien interpretiert. Den Abschluss bildet eine Verwendung der untersuchten Lochleiter in Hybrid-Solarzellen, um ein grundsätzliches Verständnis über den Zusammenhang der gemessenen Beweglichkeiten und der photovoltaischen Parameter zu gewinnen. Auf zusätzliche Optimierungsarbeiten, wie die Erhöhung der Leitfähigkeit des Lochleiters durch gezieltes Dotieren mit Akzeptoren [12, 16], soll bewusst verzichtet werden, da sich dadurch die energetischen Niveaus der Solarzelle und insbesondere des Lochleiters verändern würden. Dies hätte zur Folge, dass die aus den TOF-Messungen gewonnenen Beweglichkeitswerte nur bedingt bei der Beschreibung anwendbar wären.

6.1 Ladungsträgererzeugung in TPD-Mischsystemen

Um Transportmessungen mit der Time-of-Flight-Methode an reinen Lochleiterschichten durchführen zu können, ist eine ausreichend hohe Ladungsträgererzeugungseffizienz bei Belichtung des Materials wichtig. Sonst müsste eine zusätzliche Ladungsträgererzeugungsschicht z.B. aus α -Selen [89], Azopigmenten oder Phthalocyanin [184] verwendet werden. Für undotiertes DMe-TPD ist keine Sensibilisierung nötig, wie in [45] gezeigt wurde. Es bleibt folglich noch zu klären, ob das Zumischen von zusätzlichen Fallenzuständen in das Matrixmaterial diesen Erzeugungsmechanismus stört oder gar verhindert und ob eine erhöhte Rekombination in diesen Materialien stattfindet.

Hierfür wurden Photoleitungsmessungen an reinen DMe-TPD-Proben und an mit zusätzlichen TPD-Derivaten dotierten Systemen durchgeführt. Als Beispiel ist ein Photostromspektrum in Abbildung 6.2 für DMe-TPD und dem zugehörigen Absorptionsspektrum dargestellt. Es wurde dabei ein elektrisches Feld von $6 \cdot 10^4$ V/cm an die Probe angelegt und jeweils durch die positive semitransparente Elektrode beleuchtet. Bei der Berechnung der Ladungsträgererzeugungseffizienz wurde die Absorption der Aluminiumschicht entsprechend berücksichtigt.

¹CV: Cyclic voltammetry

²GDM: Gaussian disorder model

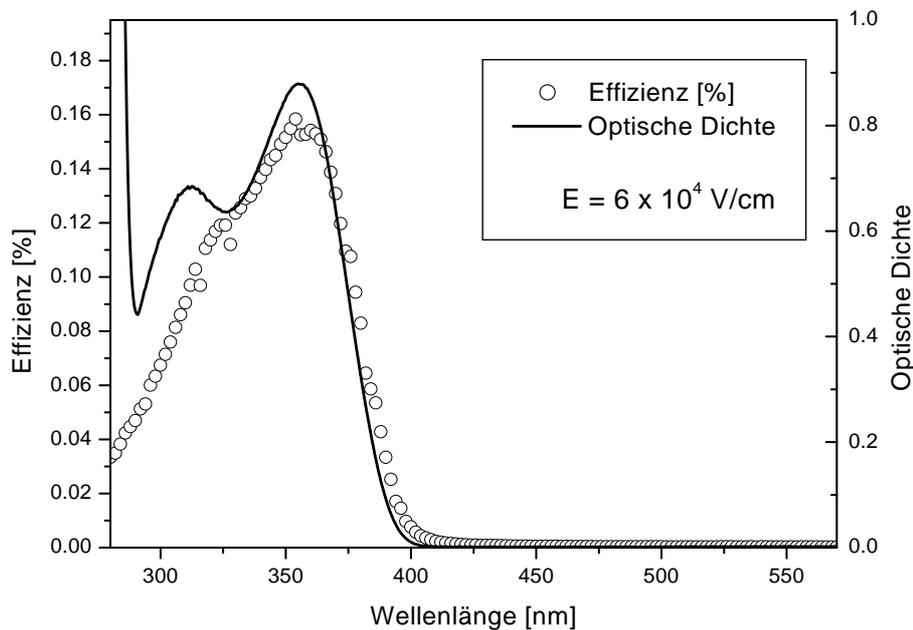


Abbildung 6.2: Ladungsträgererzeugungseffizienz von DMe-TPD bei einer elektrischen Feldstärke von $6 \cdot 10^4$ V/cm. Im Vergleich dazu ist das Absorptionsspektrum von DMe-TPD gezeigt.

Die Ladungsträgererzeugung erfolgt gemäß den in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Mechanismen. Belichtung durch die negative Elektrode ergab keinen messbaren Photostrom, so dass ausschließlich Löchertransport im Material nachgewiesen werden konnte.

Das Matrixmaterial DMe-TPD sowie diverse Mischungen zeigen jeweils ein so genanntes symbatisches Photostromspektrum, das dem Absorptionsspektrum folgt. Die maximale Effizienz lag bei den mit Fallen dotierten Systemen meist unterhalb des reinen Materials. Dies ist ein möglicher Hinweis, dass die Fremdmoleküle die Excitonendiffusionslänge verkürzen und somit weniger freie Ladungsträger an der Alu-Grenzfläche dissoziieren können.

Die gemessenen maximalen Ladungsträgererzeugungseffizienzen zwischen 0.01% und 0.12% bei einer Anregungswellenlänge von 337 nm reichen jedoch aus, um eine genügend große Zahl an Ladungsträgern in diesem Feldstärkebereich zu erzeugen, so dass Time-of-Flight-Messungen an den Mischsystemen ohne zusätzliche Anregungsschicht möglich sind.

6.2 Rekombination in TPD-Mischsystemen

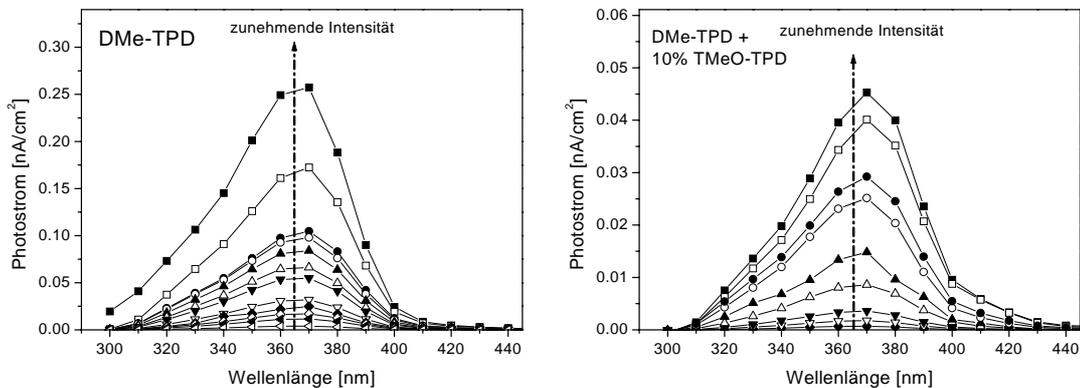


Abbildung 6.3: Intensitätsabhängige Photoleitungsmessungen an DMe-TPD (*links*) und einer Mischung aus DMe-TPD + 10 Gew.% TMeO-TPD (*rechts*).

Zum Nachweis der Rekombinationsart (Kapitel 2.2.2) in den Transportmaterialien, wurden intensitätsabhängige Photoleitungsmessungen durchgeführt und jeweils der Steigungskoeffizient r bei doppellogarithmischer Auftragung des Photostroms gegen die Lichtintensität bei unterschiedlichen Wellenlängen bestimmt. In Abbildung 6.3 sind zwei ausgewählte Messserien dargestellt. Links das undotierte System und rechts mit 10 Gew.% TMeO-TPD dotiertes DMe-TPD, das eine große Zahl von Fallenzuständen aufweist. Man sieht, dass für beide Materialien der Photostrom für geringere Lichtintensität abnimmt und dass das spektrale Verhalten praktisch unverändert bleibt. Bei der höchsten Lichtintensität beträgt der maximale Photostrom beim Mischsystem etwa 20% des Wertes des reinen Materials.

Trägt man den Strom bei gegebener Wellenlänge doppellogarithmisch gegen die einfallende Lichtintensität auf, so erhält man jeweils Geraden, die in Abbildung 6.4 links für reines DMe-TPD und rechts für 10 Gew.% TMeO-TPD dargestellt sind. Bestimmt man die Steigungen r durch lineare Regression, so erhält man im Rahmen der Messgenauigkeit jeweils einen Wert von Eins. In Abbildung 6.5 sind die Steigungsparameter r gegen die Wellenlänge für vier ausgewählte Materialien dargestellt. Im Rahmen der Fehlerabschätzung ergibt sich für alle gemessenen TPDs ein linearer Zusammenhang zwischen Photostrom und Lichtintensität.

Dies bedeutet, dass nur eine Ladungsträgerart in der Probe beweglich ist und dass freie Ladungsträger ausschließlich durch Excitonendissoziation an der Elektrode entstehen. Sogar bei einer hohen Fallenkonzentration von 10 Gew.% TMeO-TPD findet nur monomolekulare Rekombination statt. Bei bimolekularer Rekombina-

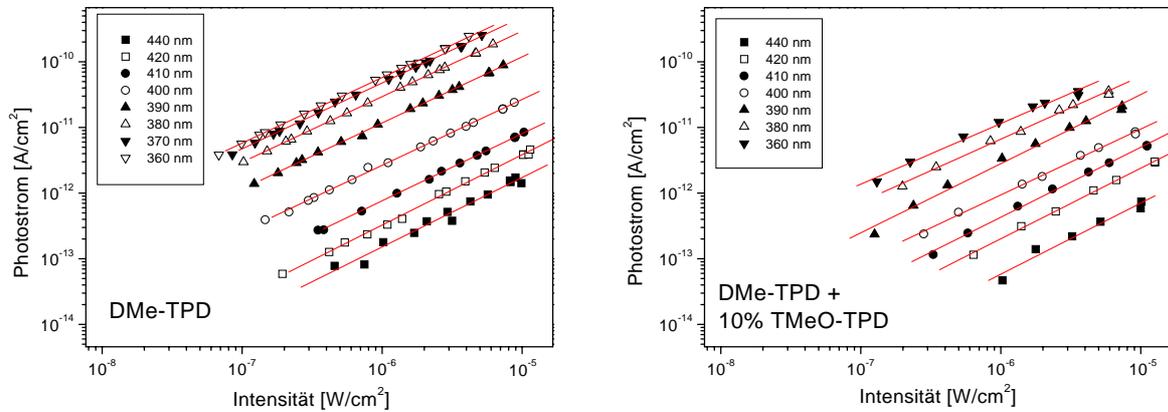


Abbildung 6.4: Auftragung des Photostroms gegen die Lichtintensität für DMe-TPD und einer Mischung aus DMe-TPD + 10 Gew.% TMeO-TPD.

tion würde eine Wurzelabhängigkeit erwartet und damit ein Steigungsverhalten kleiner als Eins gemessen.

Durch die Photoleitungsmessungen konnte gezeigt werden, dass im zu untersuchenden Material durch Belichtung im ultravioletten Bereich eine ausreichende Menge an freien positiven Ladungen erzeugt werden kann und dass diese Ladungsträger im Material während des Transports (bei mittleren Feldstärken) nicht mit Gegenladungen rekombinieren, auch wenn eine hohe Anzahl von zusätzlichen Fallenzuständen im Matrixmaterial vorhanden ist.

6.3 Beweglichkeitsmessungen an TPD-Mischsystemen

In diesem Abschnitt sollen nun die Materialien hinsichtlich ihrer Ladungsträgerbeweglichkeit mittels der in Kapitel 3.1 beschriebenen Time-of-Flight-Methode charakterisiert werden.

DMe-TPD ist als ausgezeichneter Lochleiter bekannt und wurde schon ausführlich in molekular-dotierten Polymeren durch TOF-Messungen charakterisiert [86, 96, 151–153]. Auch am rein niedermolekularen System gibt es Untersuchungen [26, 45], weshalb Literaturwerte für die Beweglichkeit dieses Materials vorhanden sind.

Für diese Arbeit ist jedoch, um Einflüsse des Probenbaus ausschließen zu können, ein unabhängiger Satz von Messdaten notwendig. Zudem wurde die Probendicke

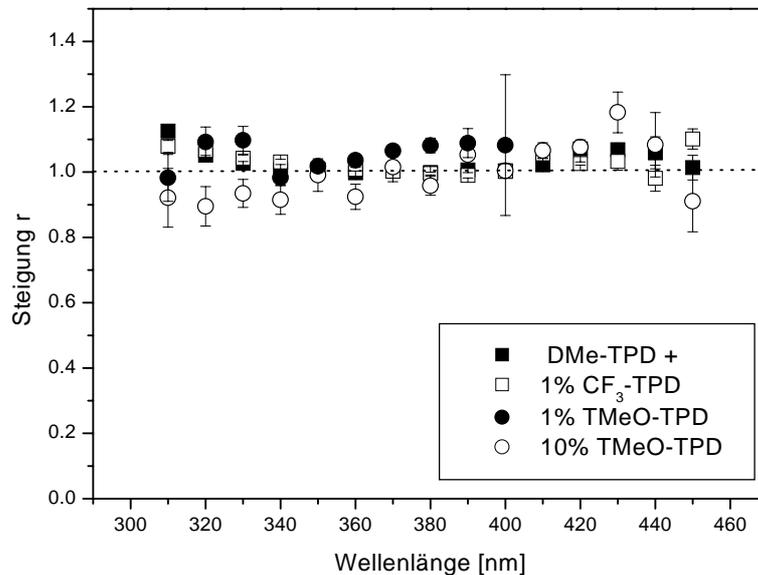


Abbildung 6.5: Wellenlängenabhängiger Steigungsparameter r für verschiedene TPD-Mischungen.

im Vergleich zu den meisten Veröffentlichungen mit etwa $50\text{-}60\ \mu\text{m}$ deutlich größer gewählt, um Energierelaxationen und damit dispersive Transienten so weit wie möglich vermeiden zu können. Die Verwendung von gefüllten Zellen anstatt einer Probenpräparation durch Aufdampfen [185, 186] hat den Vorteil, dass deutlich weniger Material verbraucht wird, da beim Aufdampfen nur ein geringer Bruchteil des verdampften Materials die Probe überhaupt erreicht. Außerdem kann bei Materialien, die zur Kristallisation neigen, die Aufdampfrate einen Einfluss auf die Beweglichkeit haben [45].

6.3.1 Fallenfreier Transport im undotierten DMe-TPD

Temperaturabhängige Messungen an dieser Materialklasse sind prinzipiell nach oben hin durch die Glasübergangstemperatur von etwa $60\ \text{°C}$ begrenzt, da sich hier die Morphologie und damit das Transportverhalten ändert. Für niedrige Temperaturen nimmt die Ladungsträgererzeugungsrate aufgrund hoher Rekombination im Material stark ab, wodurch auch hier eine Einschränkung des Messbereichs auftritt. Für feldabhängige Messungen existiert ebenfalls eine Grenze für zu hohe Felder (einige $100\ \text{V/cm}$), da hier Durchschläge innerhalb der Zelle auftreten können und so zur Zerstörung führen. Im Vergleich hierzu können TOF-Messungen an molekular-dotierten Polymeren bis zu einem Feldstärkebereich von $1\ \text{MV/cm}$ durchgeführt werden. Bei zu geringen elektrischen Feldstärken

nimmt das Signal-Rausch-Verhältnis ab, da hier die Ladungsträgererzeugungsrates gemäß des Onsager-Modells sehr gering wird. Um Raumladungseffekte so weit wie möglich ausschließen zu können, ist darauf zu achten, dass die Anzahl der erzeugten und durch die Probe transportierten Ladungsträger nicht zu groß wird. Im Allgemeinen kann dies durch die Bedingung $Q < 0.05 \cdot CU$ beschrieben werden. Dabei ist Q die erzeugte freie Ladung, C die Probenkapazität und U die angelegte Spannung. Um die Ladungsmenge zu begrenzen, wird der Laserpuls mit Graufiltern abgeschwächt.

Wahl des geeigneten Transportmodells

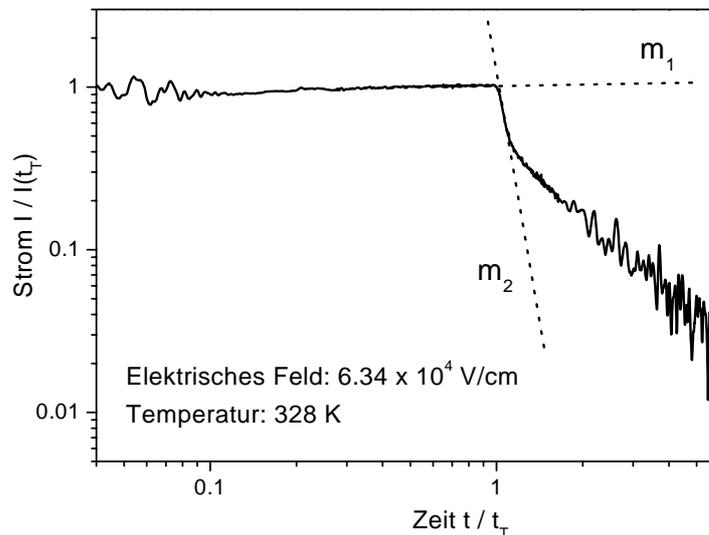


Abbildung 6.6: Auf die Transitzeit und den Strom normierte Transiente von DMe-TPD bei 328 K und einem elektrischen Feld von $6.34 \cdot 10^4$ V/cm.

Es wurde die letzten Jahre viel diskutiert, welches der Transportmodelle zur Beschreibung der TOF-Experimente am besten geeignet ist. Bei DMe-TPD und Mischsystemen mit Thiopyran konnte SCHREIBER [45] nachweisen, dass die Wahl des Hopping-Modells hierfür das bessere ist. Das CTRW-Modell und das Multiple-Trapping-Modell sind auszuschließen, da das Steigungskriterium von $m_1 + m_2 = -2$ für den gesamten Temperaturbereich nicht erfüllt ist. Die Steigungen m_2 im Posttransitbereich erreichen Werte von bis zu -4.5 , so dass die Summe beider Steigungen nicht stabil bei -2 bleibt. Die geforderte Selbstähnlichkeit der Transienten ist bei DMe-TPD nicht zu beobachten. Es konnte zudem gezeigt werden, dass für dicke Proben ($d \geq 25 \mu\text{m}$) bei DMe-TPD annähernd gaußähnlicher Transport beobachtet werden kann, da hier die Ladungen aufgrund der langen

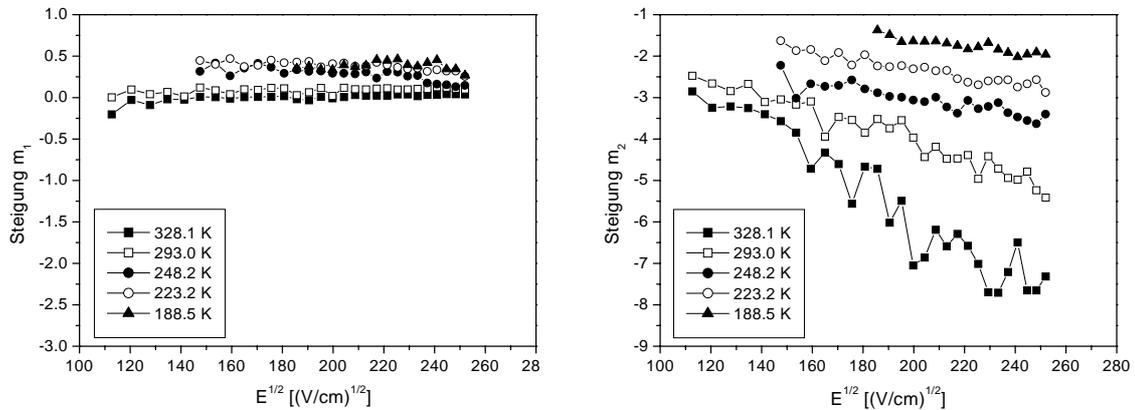


Abbildung 6.7: Steigungen m_1 und m_2 der Transienten von DMe-TPD für verschiedene Temperaturen und Felder. **Links:** Vortransitbereich m_1 ; **Rechts:** Nachtransitbereich m_2 .

Verweildauer in der Probe ins thermische Gleichgewicht relaxieren können. Um diese Relaxationseffekte weitgehend ausschließen zu können, wurden für diese Arbeit sehr große Probendicken von ca. $50\text{-}60\ \mu\text{m}$ gewählt. Die gemessenen Transienten an DMe-TPD und den Mischsubstanzen zeigten meist ein ausgeprägtes Plateau im Vortransitbereich mit geringen Werten für die Steigung m_1 und einen sehr steilen Abfall der Stromkurve im Nachtransitbereich (charakterisiert durch die Steigung m_2). In Abbildung 6.6 ist eine typische Transiente für reines DMe-TPD (normiert auf die Transitzeit und den dortigen Strom) bei einer Temperatur von $328\ \text{K}$ und einer Feldstärke von $6.34 \cdot 10^4\ \text{V/cm}$ dargestellt.

In Abbildung 6.7 sind weiterhin die Steigungen m_1 (links) und m_2 (rechts) für verschiedene Temperaturen und Felder gezeigt. Man erkennt sehr deutlich die geringe Abhängigkeit der Vortransitsteigung m_1 von der Temperatur und der Feldstärke, die Werte zwischen 0 und 0.3 annimmt. Es bildet sich ein Plateau aus. Für niedrigere Temperaturen nimmt die Steigung dabei leicht zu.

Die Steigung im Nachtransitbereich zeigt hingegen eine starke Feld- und Temperaturabhängigkeit, die sich mit höherer Temperatur verstärkt. Während für niedrige Temperaturen die Steigung im Bereich von -2 liegt, also das Steigungskriterium für CTRW und Multiple-Trapping erfüllt wäre, wächst der Betrag von m_2 jedoch mit zunehmender Temperatur bis zu Werten von 7.5 bei hohen Feldern an. Dies ist ein Anzeichen für gaußähnlichen Transport im Material [45], das CTRW- bzw. das Multiple-Trapping-Modell sind nicht mehr anwendbar.

Feld- und Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit

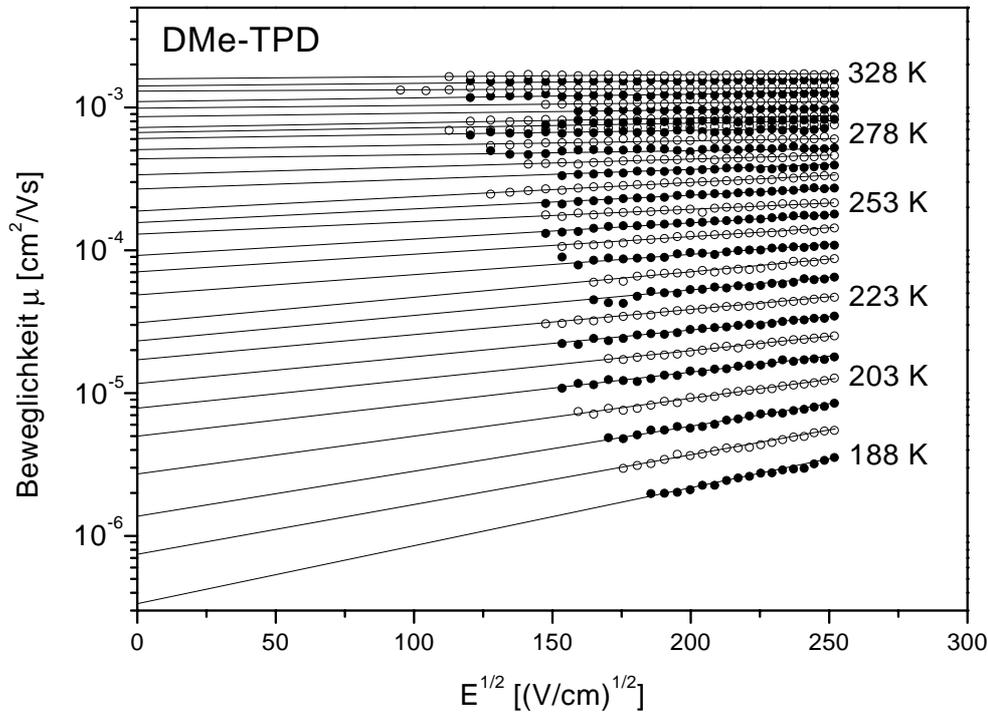


Abbildung 6.8: Temperaturabhängige Poole-Frenkel-Darstellung der gemessenen Beweglichkeiten bei DMe-TPD.

Die Feldabhängigkeit der Beweglichkeit von DMe-TPD für einen weiten Temperaturbereich ist in Abbildung 6.8 gezeigt. Dabei ist der Messbereich durch die Glastemperatur nach oben und durch das Signal-Rausch-Verhältnis nach unten begrenzt. In der Abbildung wurde eine Poole-Frenkel-Darstellung gewählt: Die Beweglichkeit ist logarithmisch gegen die Wurzel des elektrischen Feldes aufgetragen. Für die unterschiedlichen Temperaturen ergibt sich jeweils in sehr guter Näherung eine lineare Abhängigkeit der Beweglichkeiten. So ist es möglich, durch lineare Regression für die jeweilige Temperatur die Nullfeldbeweglichkeit sowie die Steigung zu bestimmen. Man erkennt, dass sich die Beweglichkeit in einem Temperaturbereich zwischen 188 und 328 K um etwa drei Größenordnungen ändert und dass die maximalen Werte im Bereich von $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ liegen, was für amorphe organische Materialien einen hohen Wert darstellt. Die Steigung β der feldabhängigen Beweglichkeiten, die das Poole-Frenkel-Verhalten charakterisiert, nimmt für niedrigere Temperaturen leicht zu.

Trägt man nun die durch Extrapolation bestimmten Nullfeldbeweglichkeiten ge-

mäß des Hopping-Modells gegen das Quadrat der inversen Temperatur auf, so lassen sich die charakteristischen Parameter wie die energetische Unordnung σ , die Vorfaktorbeweglichkeit μ_0 (bei Extrapolation der Werte für $T \rightarrow \infty$), die räumliche Unordnung Σ und die Konstante C des Materials bestimmen. Die erhaltenen Parameter sind in Tabelle 6.1 im Vergleich mit Literaturwerten zusammengefasst.

Material	d [μm]	σ [eV]	μ_0 [cm^2/Vs]	Σ	C [$(\text{cm}/\text{V})^{1/2}$]	μ_{00} [cm^2/Vs]
DMe-TPD	55	0.087	$8.6 \cdot 10^{-2}$	3.13	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$6.4 \cdot 10^{-4}$
DMe-TPD [45]	33	0.080	$4.8 \cdot 10^{-2}$	1.87	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$8.4 \cdot 10^{-3}$
DMe-TPD [89]	11-12	0.077	$3.2 \cdot 10^{-2}$	1.6	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$9.1 \cdot 10^{-3}$
DMe-TPD [26]	6.1	0.076	$7.9 \cdot 10^{-2}$	2.34	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 6.1: Bestimmte Parameter im Hopping-Modell für DMe-TPD.

Es fällt dabei auf, dass die gemessenen Parameter mit der Probendicke variieren und dass insbesondere die energetische Unordnung σ und der Wert der räumlichen Unordnung Σ mit zunehmender Probendicke d deutlich größer werden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass aufgrund der längeren Laufzeit der Ladungsträger in der dickeren Probe die Energierelaxation ins thermische Gleichgewicht weiter fortgeschritten ist. Die Ladungsträger befinden sich in den energetisch tiefsten Zuständen der DOS (d.h. in den Flanken der Gaußverteilung), bei der die Transportzustände eine geringere Dichte aufweisen. Der Überlappparameter Γ ist folglich erniedrigt, was sich in einem deutlich erhöhten Wert für die räumliche Unordnung Σ widerspiegelt. Auch der Anstieg der energetischen Unordnung σ ist hierdurch zu erklären, da mit zunehmender Transportzeit verstärkt energetische Zustände in den äußeren Bereichen der DOS zum Transport beitragen.

6.3.2 Variation der Fallenkonzentration und -tiefe

In diesem Abschnitt soll nun die DOS von DMe-TPD durch zusätzlich hineindotierte Moleküle gezielt verbreitert werden, so dass Lochfallen erzeugt werden. Dabei wird sowohl die Fallenkonzentration als auch die Fallentiefe variiert.

Der Einfluss der Fallen auf die Transientenform

In Abbildung 6.9 sind typische Transienten für verschiedene Dotierungskonzentrationen am Beispiel von NTDATA bei vergleichbarer elektrischer Feldstärke von $5.5 \cdot 10^4$ V/cm und einer Temperatur von 298 K dargestellt. Dabei wurde der Strom der einzelnen Transienten zur besseren Übersicht in willkürlichen Einheiten aufgetragen. Die Dotierungskonzentration nimmt von 0 bis 1 Gew.% in

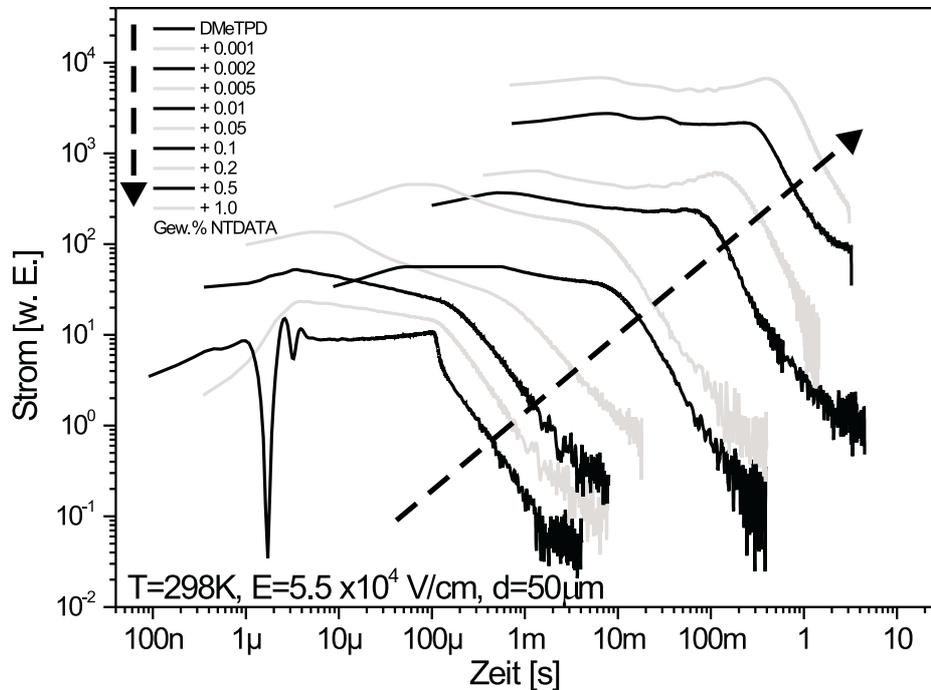


Abbildung 6.9: Photostromtransienten für verschiedene Dotierungskonzentrationen von NTDATA.

Pfeilrichtung zu.

Die durch das geometrische Auswerteverfahren bestimmten Transitzeiten erhöhen sich mit zunehmender Konzentration um mehrere Größenordnungen von etwa $100 \mu\text{s}$ bis in den Sekundenbereich hinein. Entsprechend nimmt die Beweglichkeit gemäß Gleichung 3.1 ab. Betrachtet man die Transientenform, so sieht man beim undotierten Material (DMe-TPD) eine nicht-dispersive Transientenform mit einem deutlichen Plateau im Vortransitbereich und einem sehr ausgeprägten Abfall des Stromes im Nachtransitbereich. Mit zunehmender Fallenkonzentration (bis ca. 0.05 Gew.% NTDATA) wird die Transientenform zunächst immer dispersiver, d.h. der Knick ist nicht so stark ausgeprägt (Kapitel 2.3.4), die Bestimmung der Transitzeit wird schwieriger. Mit weiter ansteigender Konzentration an NTDATA bildet sich jedoch wieder ein etwas deutlicherer Knick heraus, es ist sogar ein zunehmendes Ansteigen der Transiente im Vortransitbereich zu erkennen.

Mit ansteigender Fallenkonzentration nimmt die Verbreiterung des Ladungspakets zu, was sich in der dispersiven Transientenform niederschlägt. Wird die Fallendichte noch weiter erhöht, so wird es immer wahrscheinlicher, dass neben den

Ausheizprozessen auch Interfallentransport stattfindet und die Dispersivität wird wieder herabgesetzt. Die Beweglichkeit bleibt trotzdem stark erniedrigt, da die Transferraten aufgrund der weiten Abstände zwischen den Fallenzuständen stark reduziert sind. Zudem können die Ladungsträger vor allem in den tiefsten Fallenzuständen stark gebunden sein, so dass sie als Raumladungen anzusehen sind, die zu einer inhomogenen Feldverteilung im Material führen. Hiermit lässt sich das Ansteigen des Stromes im Vortransitbereich erklären. Da die Raumladungen das äußere Feld in der Nähe der Frontelektrode teilweise abschirmen, wirkt zunächst ein geringeres Feld auf das Ladungspaket. Sobald die Raumladungszone überwunden ist, liegt das volle Feld wieder an und es kommt zu einem Anstieg des Verschiebungsstromes. Experimentell ist die Vermeidung des Anstiegs der Transiente im Vortransitbereich bzw. von Raumladungen nur dadurch zu erreichen, dass die Lichtintensität stark verringert wird. Dies hat jedoch zur Folge, dass die Ladungsträgererzeugungsraten ebenfalls stark vermindert werden und damit das Signal-Rausch-Verhältnis deutlich abnimmt. Eine erfolgreiche Messung wird dadurch erschwert, wenn nicht gar unmöglich gemacht.

Bei den Transienten von 0.01 und 0.05 Gew.% NTDATA ist eine Diskrepanz zu erkennen. Bei der geringeren Dotierungskonzentration zeigt sich bereits eine weniger dispersive Transiente, die auf Interfallentransport im Material hindeutet. Der Transport bei höherer Fallenkonzentration ist weiterhin dispersiv. Wendet man das geometrische Auswerteverfahren an, das bei sehr dispersiven Transienten das einzig mögliche ist, so liefert es eine unerwartet hohe Beweglichkeit für die größere Fallenkonzentration. Auf diese Besonderheit wird insbesondere bei der Beschreibung der Ergebnisse mit den Transporttheorien in Kapitel 6.4 näher eingegangen. Experimentell dürften die Gründe für die unterschiedliche Transientenform bei der Probenpräparation zu finden sein. Ein zum Beispiel etwas schlechterer Kontakt zwischen dem organischen Material und der Metallelektrode kann die primäre Ladungsträgererzeugung und damit die ursprüngliche Form des Ladungspakets verändern. Auch ein Einfluss von Kristallisations- oder Entmischungseffekten im Material auf die Transientenform kann nicht ausgeschlossen werden. So ist es möglich, dass der Übergangsbereich zwischen fallendominierten und Interfallentransport bei den konzentrationsabhängigen Messungen stark von den experimentellen Rahmenbedingungen abhängt.

Betrachtet man analog zum reinen DMe-TPD die Transienten bei unterschiedlichen Konzentrationen von DMeO-TPD und TMeO-TPD, die flache (0.07 eV) bzw. mitteltiefe (0.16 eV) Fallen erzeugen, so beobachtet man neben den größeren Transitzeiten auch hier eine leichte Zunahme der Dispersivität. Die Steigungen im Vor- und im Nachtransitbereich erfüllen im Gegensatz zu DMe-TPD meist das Steigungskriterium des CTRW-Modells. Die Vortransitsteigung liegt zwischen 0 und -0.5 und die Nachtransitsteigung nimmt Werte zwischen -1 und -2.5 an. Für geringere Felder ist im Allgemeinen eine Abnahme von $|m_2|$ um Eins zu beob-

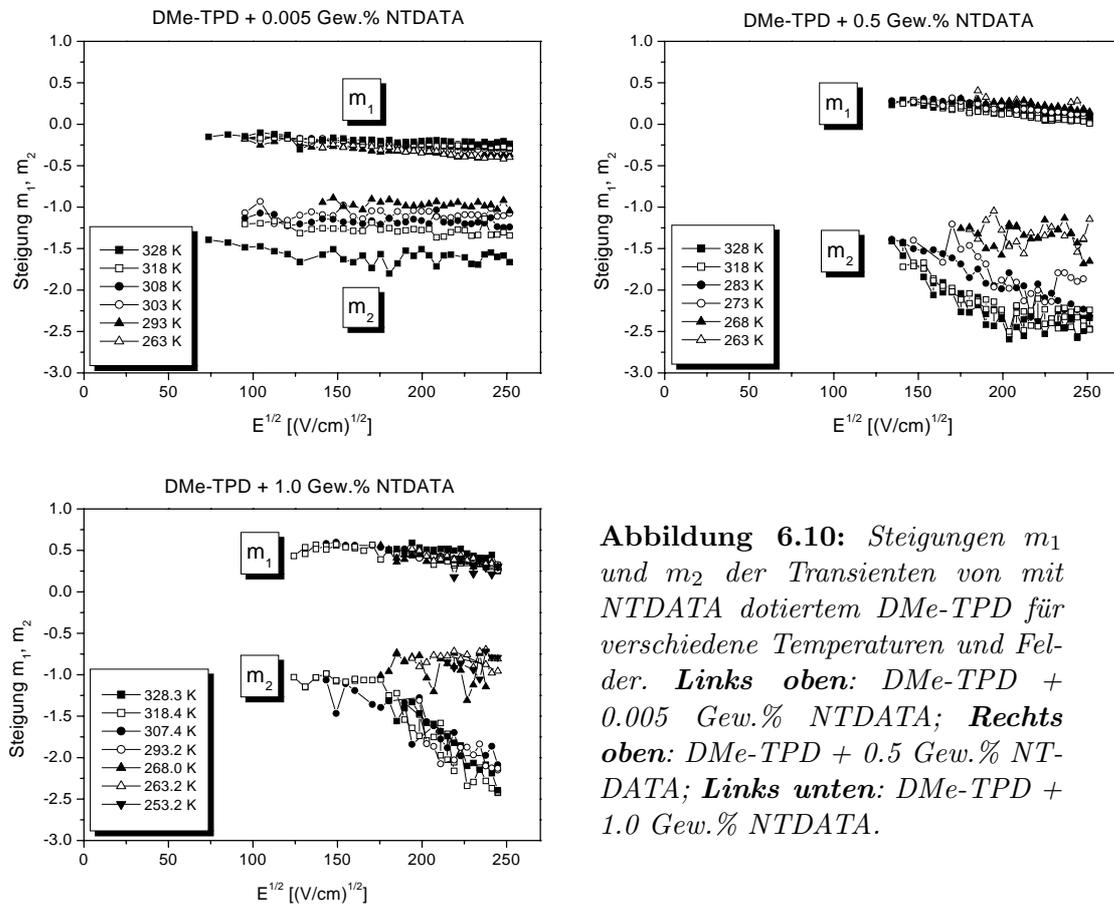


Abbildung 6.10: Steigungen m_1 und m_2 der Transienten von mit NTDATA dotiertem DMe-TPD für verschiedene Temperaturen und Felder. **Links oben:** DMe-TPD + 0.005 Gew.% NTDATA; **Rechts oben:** DMe-TPD + 0.5 Gew.% NTDATA; **Links unten:** DMe-TPD + 1.0 Gew.% NTDATA.

achten. Temperaturabhängige Darstellungen zeigen jedoch keinen systematischen Zusammenhang.

Anders sieht es beim Dotieren mit tiefen Fallen durch NTDATA (0.33 eV) aus. Die Steigungen für den Vor- bzw. den Nachtransitbereich für drei unterschiedliche Dotierungskonzentrationen sind in Abbildung 6.10 dargestellt.

Es ist, wie schon bei der Transientenform in Abbildung 6.9, ein deutlicher Unterschied für geringe (0.005 Gew.%) und für höhere Dotierungskonzentrationen (0.5 und 1.0 Gew.%) zu erkennen. Die Steigungen m_1 und m_2 weisen bei geringen Konzentrationen praktisch keine Abhängigkeit vom elektrischen Feld auf und m_1 bleibt auch für unterschiedliche Temperaturen konstant bei einem Wert von ca. -0.25 . Der Betrag der Steigung $|m_2|$ nimmt hingegen mit höherer Temperatur zu, was durch die steigenden Ausheizraten aus den Fallenzuständen und der damit verbundenen schnelleren Entleerung erklärt werden kann.

Bei höheren Konzentrationen, und damit einer erhöhten Zustandsdichte in der energetischen Umgebung der Fallenzustände, ergibt sich, wie schon in Abbil-

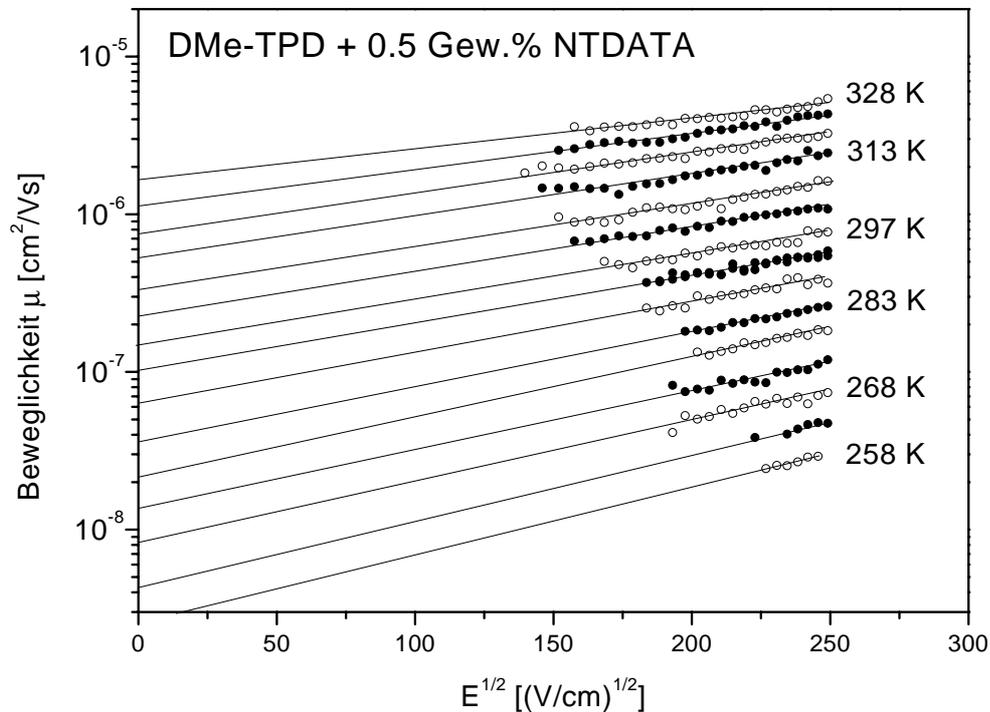


Abbildung 6.11: Temperaturabhängige Poole-Frenkel-Darstellung für eine Mischung aus DMe-TPD und 0.5 Gew.% NTDATA.

Abbildung 6.9 gezeigt, eine deutliche Änderung des Steigungsverhaltens. Die positiven Werte von m_1 bedeuten einen leichten Anstieg der Transiente im Vortransitbereich, der aufgrund von Raumladungen hervorgerufen wird. m_2 zeigt vor allem für hohe Temperaturen und höhere Felder ($> 175 (V/cm)^{1/2}$) eine deutliche Feldabhängigkeit, die jedoch bei niedrigen Temperaturen und geringeren elektrischen Feldern verschwindet. Dies ist sehr deutlich in Abbildung 6.10 unten links bei 263.2 und 318.4 K zu erkennen.

Eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten findet sich wiederum im veränderten Ladungstransport (dispersiv – nicht-dispersiv). Zusätzlich zu den Ausheizprozessen aus den Fallen in das Matrixmaterial findet hier auch Interfallentransport innerhalb der schmalen energetischen Zustandsverteilung der Dotierungsmoleküle statt. Im Gegensatz zu geringen Dotierungskonzentrationen, bei denen die energetischen Zustände der Fallen separiert voneinander liegen, kann bei höherer Dotierung durch die Feldunterstützung und thermische Aktivierung ein Pfad für den eingefangenen Ladungsträger gefunden werden, der zu weniger dispersiven Transport und damit steileren Abfall der Transiente führt. Nimmt die elektrische Feldstärke und damit die Größe des Poole-Frenkel-Effekts ab, so wird der Transport verlangsamt und die Fallenbarriere nimmt wieder zu, die Transi-

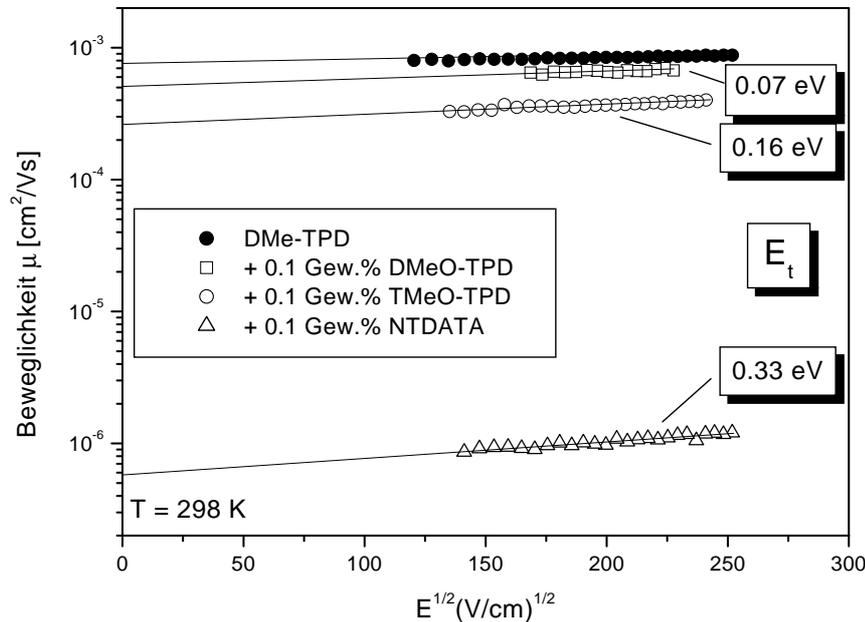


Abbildung 6.12: Poole-Frenkel-Darstellung für vergleichbare Mischungskonzentrationen aber unterschiedlicher Fallentiefe bei einer Temperatur von 298 K.

enten fallen langsamer ab, $|m_2|$ wird kleiner. Bei geringeren Temperaturen ist die thermische Aktivierung stark vermindert, so dass die Fallen nur noch sehr langsam entleert werden können. Da dieser Prozess nun maßgeblich die Transportgeschwindigkeit bestimmt, verschwindet die Feldabhängigkeit und $|m_2|$ bleibt stabil.

Feld- und temperaturabhängige Messungen

Ein Beispiel einer Poole-Frenkel-Darstellung für die feld- und temperaturabhängigen Messungen, die an den verschieden dotierten Systemen durchgeführt wurden, ist in Abbildung 6.11 für DMe-TPD, das mit 0.5 Gew.% NTDATA dotiert ist, gezeigt. Vergleicht man das Resultat mit der Darstellung für reines DMe-TPD in Abbildung 6.8, so erkennt man die stark erniedrigten Beweglichkeitswerte und die bei dieser Auftragung ebenfalls linearen Abhängigkeiten für alle Temperaturen. Das Steigungsverhalten, das den Poole-Frenkel-Effekt charakterisiert, ändert sich nur unwesentlich, der Poole-Frenkel-Faktor β bleibt nahezu konstant.

In Abbildung 6.12 ist die Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Fallentiefe E_t für eine vergleichbare Fallenkonzentration von 0.1 Gew.% und einer Proben temperatur von 298 K dargestellt. Die Beweglichkeit fällt stark mit Zunahme der Fallentiefe ab. Besonders bei tiefen Fallen (0.33 eV) ist dieser Effekt außerordentlich groß. Die Beweglichkeit nimmt bei dieser Dotierungskonzentration um

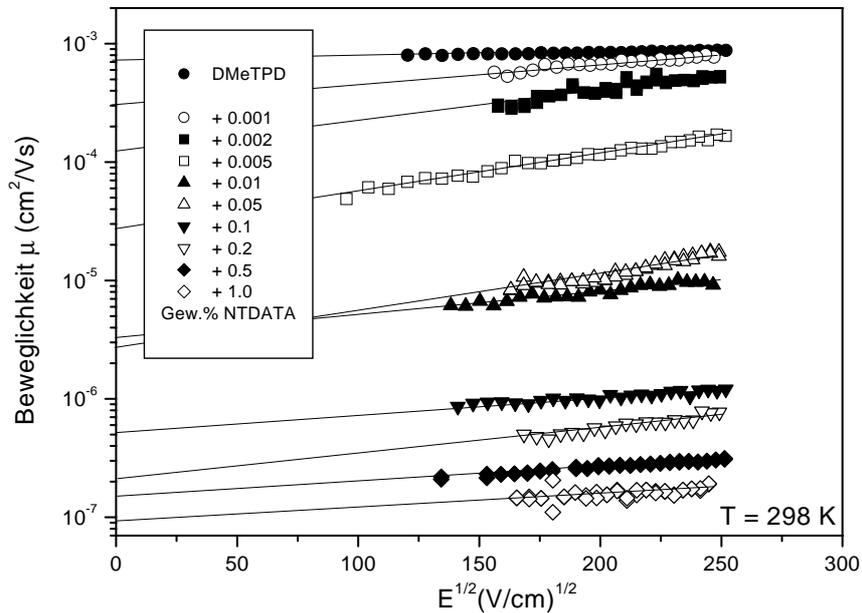


Abbildung 6.13: Poole-Frenkel-Darstellung für unterschiedliche Dotierkonzentrationen von NTDATA bei einer Temperatur von 298 K.

etwa drei Größenordnungen ab, während bei Dotierung mit flachen Fallen nur ein kleiner Effekt zu beobachten ist. Das Steigungsverhalten verändert sich wie schon zuvor kaum, nimmt für tiefe Fallen aber leicht zu.

Entsprechend lässt sich die feldabhängige Beweglichkeit bei einer Temperatur von 298 K für verschiedene Dotierkonzentrationen am Beispiel von NTDATA darstellen, wie in Abbildung 6.13 veranschaulicht ist. Auch hier sieht man die starke Abnahme der Beweglichkeit um fast vier Größenordnungen bei einer Dotierkonzentration von nur einem Gewichtsprozent. Der Einfluss der tiefen Fallen auf den Transport ist erheblich. Das Steigungsverhalten in Poole-Frenkel-Auftragung für die unterschiedlichen Konzentrationen zeigt keine systematische Veränderung, wenngleich die Steigung für höhere Konzentrationen etwas abflacht. Im Bereich zwischen 0.005 und 0.1 Gew.% ändert sich das Transportverhalten vom dispersiven zum nicht-dispersiven Transport. Wie schon weiter oben beschrieben, sind die Beweglichkeitswerte bei 0.05 Gew.% trotz höherer Fallenkonzentration wohl aufgrund von Probenpräparationseinflüssen größer als bei 0.01 Gew.%. Dies ist in Abbildung 6.9, die die Transientenform beschreibt, verdeutlicht.

In Abbildung 6.14 ist der Einfluss der Konzentration *und* der Fallentiefe auf die Beweglichkeit bei doppellogarithmischer Auftragung veranschaulicht. Die Temperatur betrug jeweils 298 K und das elektrische Feld $5.5 \cdot 10^4$ V/cm. Man erkennt deutlich die unterschiedlichen Abhängigkeiten von der Fallenkonzentration für die drei Dotierungssubstanzen. Dabei fällt die Beweglichkeit mit

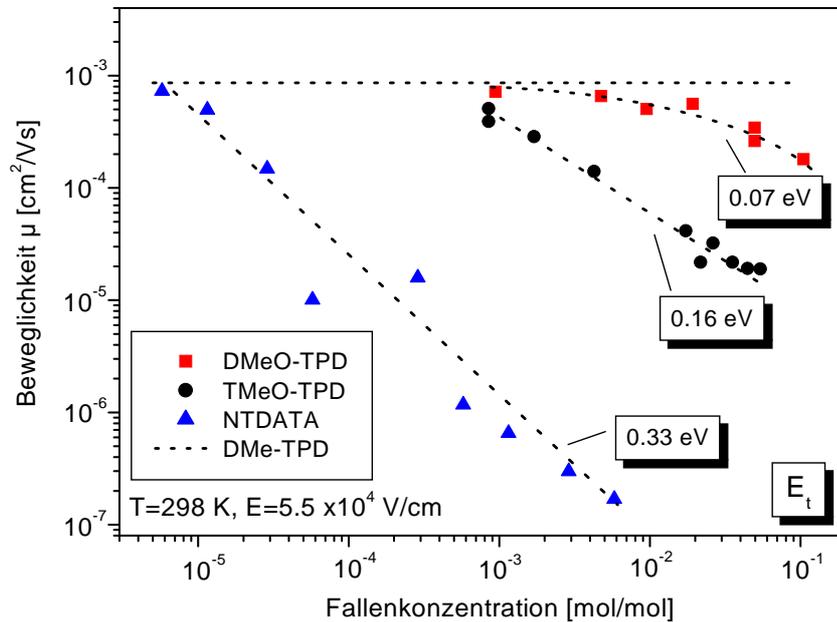


Abbildung 6.14: Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration und Fallentiefe bei einer Temperatur von 298 K und einer Feldstärke von $5.5 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$. Die gestrichelten Linien sollen dabei nur zur besseren Orientierung dienen und sind keine Ausgleichsgeraden.

steigender Konzentration je nach Fallentiefe unterschiedlich schnell ab. Die gepunktete Linie bei etwa $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gibt zum Vergleich den Beweglichkeitswert von reinem DMeO-TPD an. Während bei TMeO-TPD und NTDATA, die tiefere Fallen verursachen, ein etwa linearer Zusammenhang zu erkennen ist, nähern sich die Beweglichkeitswerte bei flachen Fallen (DMeO-TPD) für geringe Konzentrationen dem des undotierten Materials an. Der Effekt von flachen Fallen mit vergleichsweise hohen Dotierkonzentrationen auf die Ladungsbeweglichkeit ist eher gering. Später in diesem Kapitel erfolgt eine quantitative Auswertung der Ergebnisse. Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass es insbesondere bei einer Dotierung mit NTDATA möglich ist, die Beweglichkeit eines Lochtransportmaterials bei Raumtemperatur über mehrere Größenordnungen hinweg zu variieren und diese Materialien in Solarzellen anzuwenden (Kapitel 6.5).

Beschreibung der Messdaten im Rahmen des Hopping-Modells

In Abbildung 6.15 sind die Nullfeldbeweglichkeiten gemäß des Hopping-Modells gegen das Quadrat der inversen Temperatur aufgetragen. Dabei wurde für jedes Dotierungsmaterial bei identischer Skalierung eine eigene Darstellung gewählt. Man erkennt sehr deutlich den unterschiedlichen Effekt der verschiedenen Dotie-

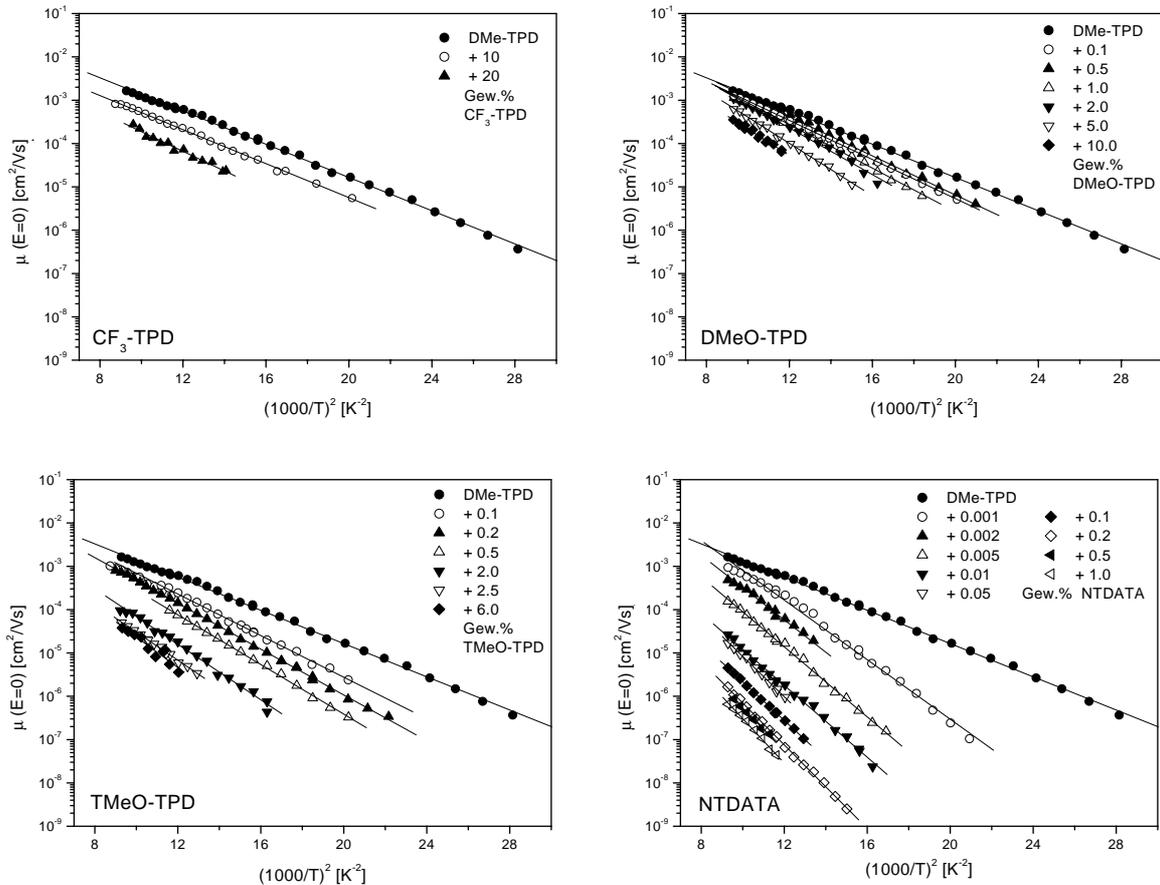


Abbildung 6.15: Temperaturabhängige Nullfeldbeweglichkeiten für die verschiedenen Dotierungssubstanzen. **Oben links:** $\text{CF}_3\text{-TPD}$; **Oben rechts:** DMeO-TPD ; **Unten links:** TMeO-TPD ; **Unten rechts:** NTDATA .

rungssubstanzen auf den Transport, wobei auch auf die unterschiedlichen maximalen Dotierungskonzentrationen zu achten ist. So verringert ein 10%iger Anteil an DMeO-TPD die Beweglichkeit nur um etwa eine Größenordnung, während eine Dotierungskonzentration von 1 Gew. % NTDATA die Beweglichkeit um mehr als drei Größenordnungen herabsetzt. Das lineare Verhalten in der $1/T^2$ -Darstellung ist in guter Näherung erfüllt und deshalb ist es möglich, durch Bestimmung der jeweiligen Steigung die energetische Unordnung σ zu ermitteln. In Tabelle 6.2 sind die Werte zur besseren Übersicht zusammengefasst.

Betrachtet man die Darstellung oben links (Dotierung mit $\text{CF}_3\text{-TPD}$), so fällt auf, dass sich das Steigungsverhalten nicht ändert, was zu fast identischen energetischen Unordnungsparametern trotz der hohen Dotierungskonzentrationen von 10 bzw. 20 Gew. % führt. Allerdings ist eine geringe Abnahme der Beweglichkeit zu beobachten. Das niedrigere HOMO-Niveau von $\text{CF}_3\text{-TPD}$ erzeugt keine zusätzli-

Konzentration [Gew.%]	$\sigma(\text{CF}_3\text{-TPD})$ [eV]	$\sigma(\text{DMeO-TPD})$ [eV]	$\sigma(\text{TMeO-TPD})$ [eV]	$\sigma(\text{NTDATA})$ [eV]
0	0.087	0.087	0.087	0.087
0.001				0.115
0.002				0.120
0.005				0.125
0.01				0.126
0.05				0.134
0.1		0.093	0.097	0.131
0.2			0.101	0.136
0.5		0.093	0.105	0.136
1.0		0.098		0.140
2.0		0.102	0.111	
2.5			0.112	
3.0			0.114	
4.0			0.115	
5.0		0.108	0.114	
6.0			0.117	
10	0.087	0.108		
20	0.093			

Tabelle 6.2: Gemessene energetische Unordnung σ für alle Dotierungskonzentrationen.

chen Fallen im Material und auch für den Transport spielen diese Zustände so gut wie keine Rolle, da der Lochtransport, aufgrund der Energierelaxation, vornehmlich in der energetisch höheren Flanke der gaußförmigen DOS stattfindet. Eine Abnahme der Beweglichkeit kann folglich nur aufgrund der hohen Dotierungskonzentration erklärt werden, die die Zustandsdichte von DMe-TPD gegenüber der des reinen Matrixmaterials verringert.

Bei den drei Dotierungssubstanzen, die Fallen erzeugen, ist hingegen eine deutliche Änderung der Steigung und damit von σ nachzuweisen, die mit höherer Konzentration und Fallentiefe zunimmt. Daraus ergeben sich steigende σ -Werte, die ebenfalls in Tabelle 6.2 angegeben sind.

Trägt man die gemessenen energetischen Unordnungsparameter gegen den Logarithmus der realen Fallenkonzentration (in mol/mol) wie in Abbildung 6.16 auf, so ergibt dies für jedes Dotierungsmaterial und damit für die unterschiedlichen Fallentiefen jeweils einen linearen Verlauf vergleichbarer Steigung. Bei DMeO-TPD nähern sich die σ -Werte für geringe Dotierungskonzentrationen dem Wert des undotierten Materials, das durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet ist, an. Das bedeutet, dass eine Mindestkonzentration an Fallen notwendig ist, um einen

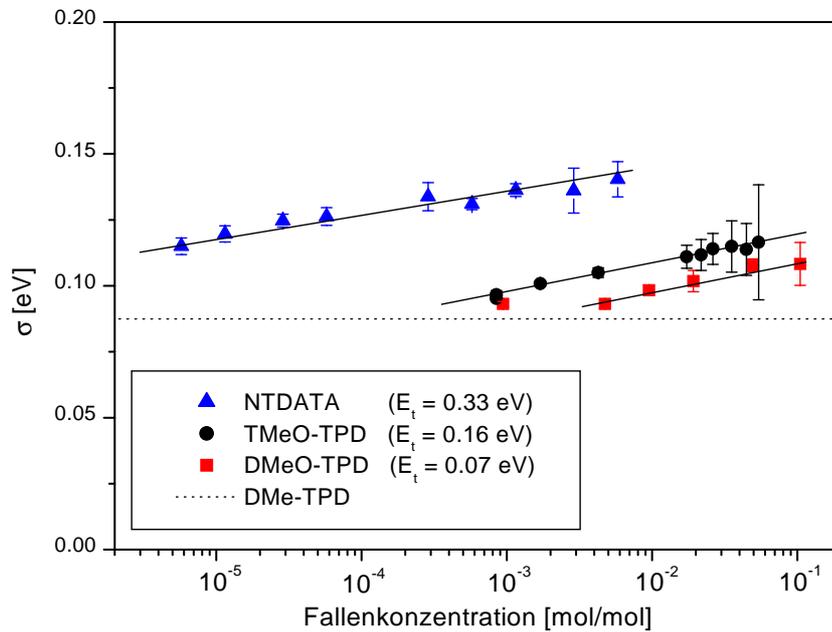


Abbildung 6.16: Die gemessenen σ -Werte gegen den Logarithmus der Fallenkonzentration aufgetragen ergibt einen linearen Zusammenhang für alle drei Dotierungssubstanzen.

Effekt auf die Beweglichkeit zu erzielen. Deshalb wird diese Konzentration auch als kritische Konzentration bezeichnet [22].

Die weiteren Parameter des Hopping-Modells, wie die räumliche Unordnung Σ , die Nullfeldbeweglichkeit $\mu_0(T \rightarrow \infty)$ und die Konstante C sind in Anhang C konzentrationsabhängig dargestellt und beschrieben.

6.4 Diskussion der Beweglichkeitsmessungen

Im vorherigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass sich die Beweglichkeit eines niedermolekularen Lochleiters durch Dotierung mit zusätzlichen Fallenzuständen stark beeinflussen lässt und dass man innerhalb des GDM die charakteristischen Parameter bestimmen kann. In diesem Kapitel sollen nun die gewonnenen Daten durch den Hoesterey-Letson-Formalismus (HLF) beschrieben und bewertet werden. Eine Einführung findet sich in Kapitel 2.3.6. Dabei sollen vor allem die Grenzen dieses Modells aufgezeigt werden. Im Anschluss erfolgt die Diskussion des Experiments im Rahmen der neueren EMA-Theorie.

6.4.1 Simulationen im Hoesterey-Letson-Formalismus

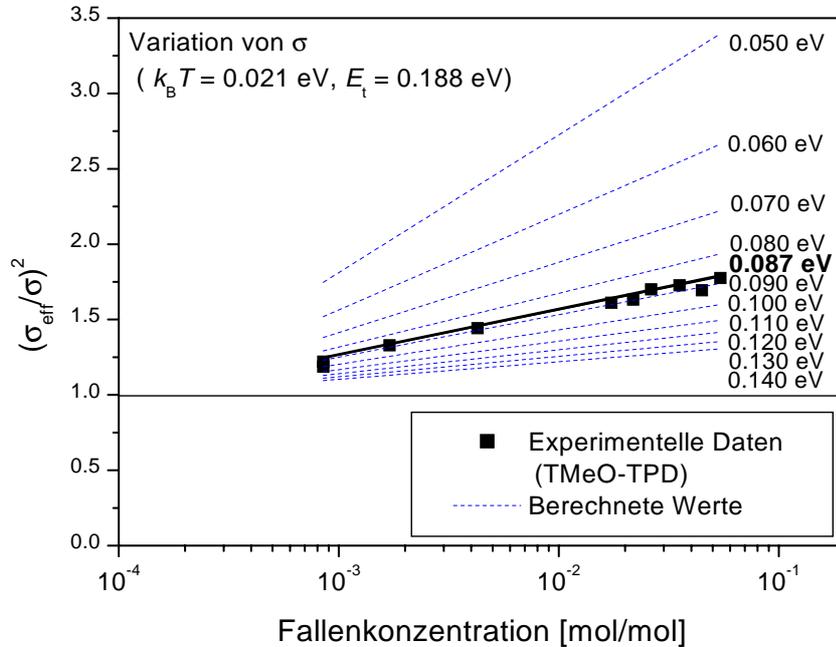


Abbildung 6.17: Simulationsergebnisse bei Variation der energetischen Unordnung σ .

Gemäß Gleichung 2.33 ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Quadrat von $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ und dem Logarithmus der Fallenkonzentration c . Für unterschiedliche Fallentiefen E_t sollten sich parallele Geraden ergeben. Im Folgenden soll nun überprüft werden, ob diese Theorie für die verwendete Materialklasse anwendbar ist und inwieweit sich die Messdaten damit beschreiben lassen.

Um dies durchführen zu können, muss zunächst ein geeigneter Wert für die mittlere Barrierenhöhe $\sigma\hat{\sigma}$ bzw. $k_B T$ gefunden werden, da durch die Näherung 2.31 eine temperaturabhängige Steigung der Geraden verursacht wird. Dieser Wert ist so zu bestimmen, dass eine bestmögliche Übereinstimmung der Simulation mit den Messdaten gewährleistet ist. Zusätzlich ist die Steigung abhängig von der energetischen Unordnung σ des fallenfreien Materials, wie in Abbildung 6.17 für einen Wert für $k_B T$ von 0.021 eV und einer festen Fallentiefe von 0.188 eV dargestellt ist. Man erkennt sehr deutlich, dass eine sehr breite DOS des undotierten Materials zu einer geringen Steigung und damit zu einer geringen Abhängigkeit von der Fallenkonzentration führt. Der Effekt der zusätzlichen Fallen verringert sich also, wenn das Ausgangsmaterial eine sehr breit verteilte Zustandsdichte aufweist. Das Zentrum der Fallenverteilung rückt somit näher an das Zentrum der ursprünglichen DOS heran, so dass deren Einfluss auf den Transport geringer wird [22]. Für

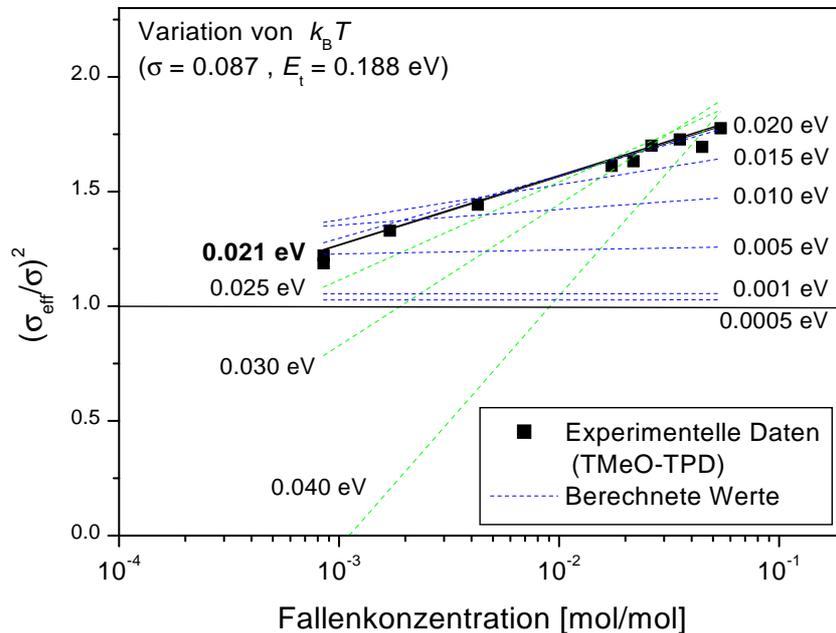


Abbildung 6.18: Simulationsergebnisse bei Variation von $k_B T$.

die gewählten Parameter ergibt sich eine gute Übereinstimmung der berechneten Werte mit den Messdaten für TMeO-TPD, die ebenfalls in Abbildung 6.17 eingezeichnet sind. In den späteren Simulationen wird für die energetische Unordnung σ der Messwert von reinem DMe-TPD (0.087 eV) eingesetzt. Die analogen Berechnungen bei Variation von $k_B T$, festem σ und konstanter Fallentiefe E_t sind in Abbildung 6.18 dargestellt. Die Abhängigkeit ist hier sehr viel deutlicher ausgeprägt, die Steigung vergrößert sich mit zunehmender Temperatur. Um die beste Übereinstimmung mit den Messdaten von TMeO-TPD zu erhalten, ergibt sich für die verwendeten σ - und E_t -Werte für $k_B T$ ein Wert von 0.021 eV. Dies entspricht einer charakteristischen Temperatur von 243.8 K und einem $\hat{\sigma}$ -Wert von 4.14 für das undotierte Material. Die mittlere Barrierenhöhe $\sigma\hat{\sigma}$ liegt damit bei 0.36 eV, die die Ladungsträger im thermischen Gleichgewicht bei jedem Transportschritt zu überwinden haben. Dieser Wert liegt in dem Bereich, der erwartet wird [22, 45].

Die so bestimmten Parameter – und damit die Geradensteigung – werden nun fixiert und nur noch der Wert der Fallentiefe E_t variiert, wobei sich die berechneten Geraden parallel verschieben. Zuvor wurden die in Tabelle 6.2 zusammengefassten σ_{eff} -Werte durch die energetische Unordnung von DMe-TPD dividiert, quadriert und mit ihrem Messfehler gegen die Fallenkonzentration, wie in Abbildung 6.19 gezeigt, aufgetragen. Die durchgezogenen Linien entsprechen dabei den für das jeweilige Material bestmöglichen Fit und die gestrichelten Linien stellen die be-

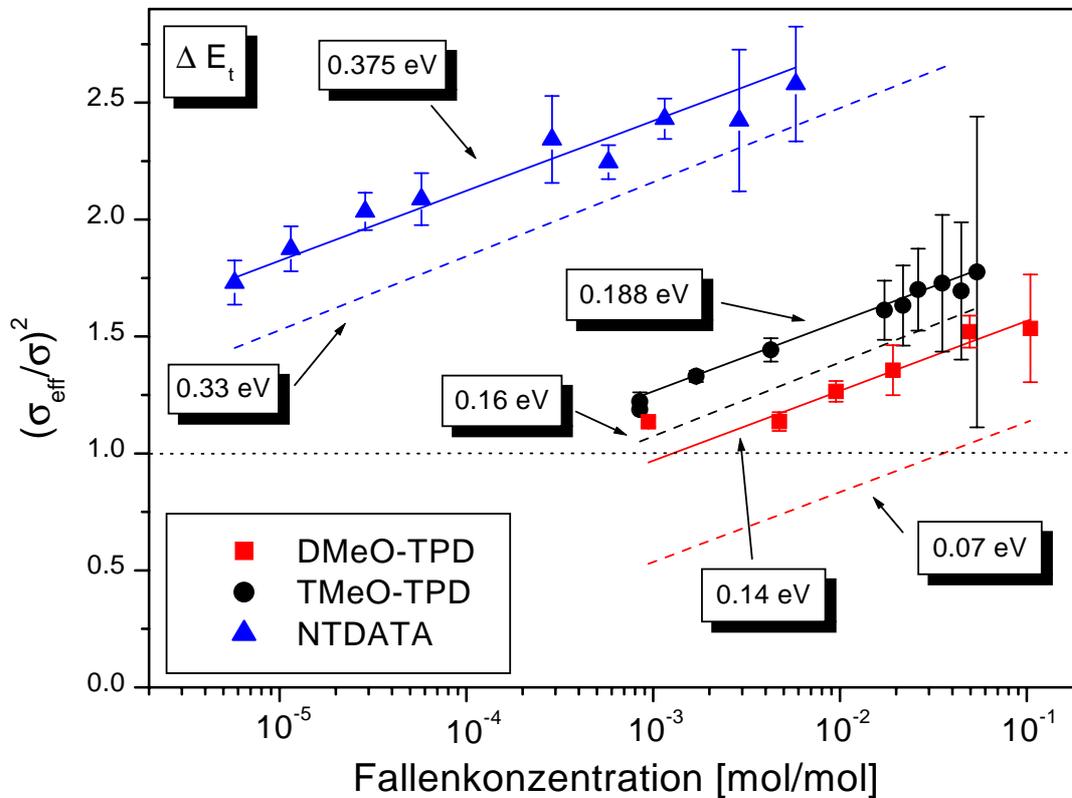


Abbildung 6.19: Eine Auftragung von $(\sigma_{\text{eff}}/\sigma)^2$ gegen den Logarithmus der Fallkonzentration ergibt einen linearen Zusammenhang für alle drei Dotierungssubstanzen. Dargestellt ist der beste Fit für die Messdaten (durchgezogene Linien) und die aus den cyclovoltammetrischen Messungen erwarteten Linien (gestrichelt). Verwendete Parameter: $k_B T = 0.021$ eV und $\sigma = 0.087$ eV.

rechneten Geraden dar, die man aus der Differenz der HOMO-Werte, die mittels Cyclovoltammetrie gemessen wurden, für die unterschiedlichen Dotierungsmaterialien erwarten würde. Die besten Übereinstimmungen der berechneten mit den gemessenen Daten erhält man nur dann, wenn man systematisch größere Werte für die Falltiefe bei der Simulation verwendet. So ergibt sich für E_t bei DMeO-TPD 0.14 eV anstatt 0.07 eV. Bei TMeO-TPD liegt der experimentell bestimmte Wert mit 0.188 eV um 0.028 eV darüber und bei NTDATA ist die Abweichung 0.045 eV. Die Systematik in der Abweichung könnte z.B. auf einen Lösungsmittel-effekt bei der CV-Messung der HOMO-Niveaus zurückzuführen sein. Im Rahmen der Genauigkeit dieser Messmethode von etwa 0.05-0.1 eV [187] stimmen die mit dem HLF bestimmten Falltiefen noch gut mit den erwarteten Werten überein, auch wenn insbesondere die Abweichung von 100% bei DMeO-TPD doch sehr

groß ist.

Wie bei der berechneten Gerade für DMeO-TPD (bei einer Konzentration von etwa 10^{-3} mol/mol) zu erkennen ist, bestimmt der Schnittpunkt der Gerade mit der Line (gepunktet), bei der $\sigma/\sigma_{\text{eff}}$ gleich Eins ist, die kritische Konzentration $c_{1/2}$, ab der überhaupt ein Effekt auf den Ladungstransport nachzuweisen ist. Für eine geringere Konzentration entspricht die gemessene effektive Breite in guter Näherung der des undotierten Materials.

6.4.2 Grenzen des Hoesterey-Letson-Formalismus

Die Beweglichkeit lässt sich durch Dotierung mit Fallenzuständen über einen weiten Bereich variieren und, wie im Abschnitt zuvor gezeigt wurde, gut mit dem Hoesterey-Letson-Formalismus beschreiben. Die dabei verwendete Näherung 2.31 gilt streng genommen nicht für den gesamten experimentell zugänglichen Bereich, so dass im Folgenden noch genauer auf die Vorhersagen des Modells eingegangen werden soll. Diese sind zum einen das Steigungskriterium von c^{-1} der Beweglichkeit und zweitens die Abhängigkeit der kritischen Konzentration $c_{1/2}$ von der Fallentiefe E_t [23]. Insbesondere sollen dabei die Gründe für die Abweichungen erläutert werden.

Steigungskriterium c^{-1}

Der konzentrationsabhängige Einfluss von Fallenzuständen auf die Beweglichkeit lässt sich grundsätzlich in drei Bereiche aufteilen. Ist die Konzentration so gering, dass der Effekt der Fallen vernachlässigbar wird, dann nähert sich die Beweglichkeit der des undotierten Materials an. Wie schon im Kapitel 2.3.6 gezeigt, gilt in diesem Bereich aufgrund der Annahme 2.31 der HLF nicht mehr. Ist diese Bedingung bei höheren Konzentrationen jedoch erfüllt, so sollte eine c^{-1} -Abhängigkeit der Beweglichkeit zu beobachten sein. Der Transport ist hier fallenkontrolliert. Wird die Konzentration weiter erhöht, so setzt Interfallentransport ein und die Beweglichkeit nimmt sogar wieder zu. Der typische Verlauf ist in Abbildung 6.20 dargestellt und dieser konnte auch schon für verschiedene molekular-dotierte Polymere nachgewiesen werden [106, 112].

Insbesondere bei tiefen Fallen (> 0.26 eV) ergeben sich beim Experiment im fallenkontrollierten Bereich Abweichungen vom Hoesterey-Letson-Verhalten. Die Steigung der Konzentrationsabhängigkeit ändert sich bei einer maximalen Fallentiefe von 0.40 eV von -1 zu Werten von bis zu -1.5 [106, 110, 112–114].

Diese Beobachtung, dass sich mit zunehmender Fallentiefe der Betrag der Steigung $|n|$ vergrößert, konnte auch bei den in dieser Arbeit verwendeten Materialmischungen gefunden werden, wie in Abbildung 6.21 dargestellt ist.

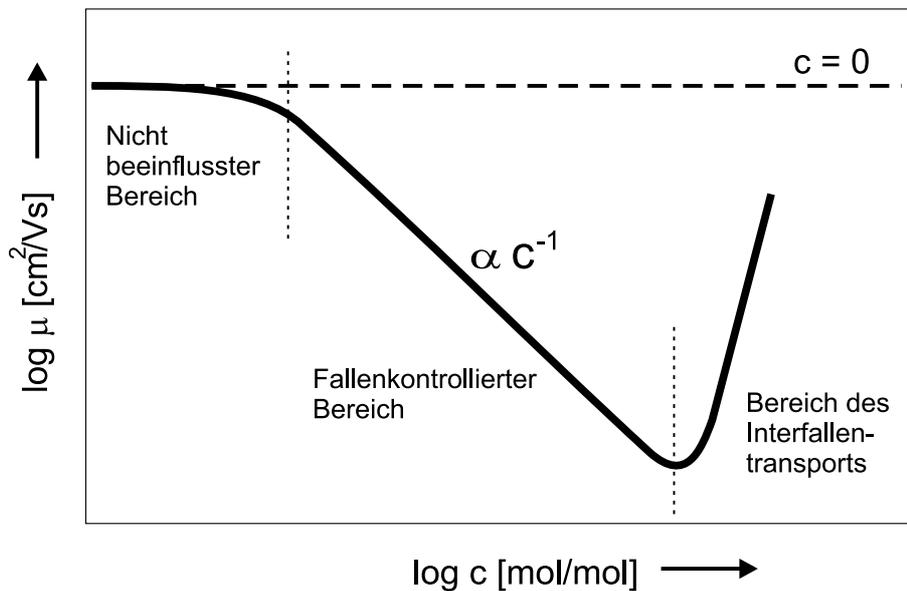


Abbildung 6.20: *Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Fallenkonzentration mit Unterteilung in drei Konzentrationsbereiche.*

$|n|$ erhöht sich von etwa 0.40 bei DMeO-TPD über 0.81 bei TMeO-TPD bis 1.26 bei NTDATA als Dotierungsmaterial. Zum Vergleich wurden Linien mit c^{-1} -Abhängigkeit eingezeichnet. Wie man sieht, ist das Steigungskriterium von -1 insbesondere bei DMeO-TPD nicht erfüllt. Der Grund hierfür liegt in der geringen Falltiefe von 0.07 eV, die exponentiell in die Bedingung 2.31 eingeht. Überprüft man die Näherung, so stellt man fest, dass $c \cdot \exp(E_t/k_B T) \gg 1$ für alle Konzentrationswerte nicht erfüllt ist und Werte zwischen 0.01 für die geringste und 1.6 für die höchste Konzentration annimmt. Die Näherung bei den restlichen Dotierungssubstanzen ist hingegen fast immer erfüllt, d.h. die Werte sind deutlich größer als Eins. Dies ist der Grund weshalb sich die deutliche Abweichung von 100% bei der theoretischen Berechnung der Falltiefe von DMeO-TPD ergibt. Bei den beiden anderen Dotierungssubstanzen ist der prozentuale Fehler gegenüber der CV-Messung deutlich geringer.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Beweglichkeit von NTDATA mit den tiefen Fallenzuständen zeigt für den gesamten Konzentrationsbereich einen deutlich überlinearen Abfall der Beweglichkeit. Jedoch scheint es Teilbereiche zu geben, bei denen der lineare Zusammenhang erfüllt ist, wie durch die beiden unterlegten Hilfslinien angedeutet ist, und die durch eine 'Parallelverschiebung' voneinander getrennt sind.

Wie ist dieses Verhalten zu erklären? Betrachtet man die Transienten in Abbildung 6.9, so fällt auf, dass insbesondere für hohe Konzentrationen ein anstei-

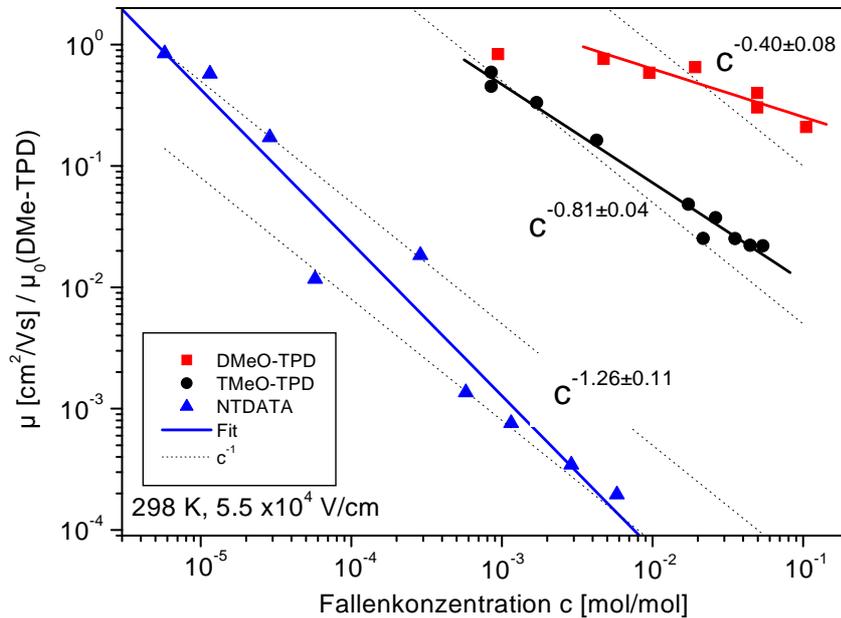


Abbildung 6.21: Normierte Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration bei einer Temperatur von 298 K und einer Feldstärke von $5.5 \cdot 10^4$ V/cm mit den jeweiligen Steigungen.

gender Vortransitbereich der Transiente zu erkennen ist, also Raumladungen im Material während der Messung vorhanden sind. Folglich kann bei der geometrischen Auswertung der Transienten ein systematischer Fehler auftreten, der den Wert der Transitzeit vergrößert und die Beweglichkeit im Material mit zunehmender Konzentration unterschätzt. Dies würde eine Abnahme des Exponenten n zur Folge haben. Eine Abschätzung mit den in dieser Arbeit gemessenen Transienten zeigt jedoch, dass dieser Effekt nur im Prozentbereich liegt und nicht den Unterschied von einer Größenordnung in der Beweglichkeit verursachen kann. Der eigentliche Effekt, der den Parallelversatz verursacht, muss folglich eine andere Ursache haben.

NOVIKOV [115, 116] hat dieses Problem mit Computersimulationen untersucht. Danach führt eine geometrische Auswertung einer dispersiven Transiente zu einer deutlichen Überschätzung der Beweglichkeit, da die Transitzeit durch die Ankunft der schnellsten Ladungsträger bestimmt ist. Werden bei höherer Fallenkonzentration die Transienten wieder weniger dispersiv (Abbildung 6.9), so nimmt dieser Effekt wieder kontinuierlich ab, wodurch der Betrag des Exponenten $|n|$ insgesamt erhöht wird. Novikov schlägt deshalb vor, die Transitzeit nicht durch das geometrische Verfahren zu bestimmen, sondern die Transitzeit bei der Hälfte des Plateauwertes festzulegen, da hier ein größerer Anteil der Ladungen die Gegenelektrode erreicht hat. Diese Auswertemethode ist jedoch bei im Vortran-

sitbereich ansteigenden Transienten und auch bei sehr dispersiven Transienten nicht anwendbar, da hier kein eindeutiger Plateauwert definiert werden kann. Folglich ist die Transitzeit nur sehr ungenau zu bestimmen und so bietet diese Methode in diesem Fall keinerlei Vorteile.

Dass dieser Überschätzungseffekt bei der Auswertung des Experiments durchaus eine Rolle spielt, kann man daran sehen, dass die Beweglichkeitswerte von NTDATA in Abbildung 6.21, die aus deutlich dispersiven Transienten bestimmt wurden, jeweils auf der oberen der beiden Hilfslinien liegen. Die Werte aus nicht-dispersiven Transienten liegen stets auf der unteren Geraden. Da im HLF dieser Effekt nicht berücksichtigt ist, ist eine eindeutige Beschreibung der Daten nicht möglich.

Abhängigkeit der kritischen Konzentration $c_{1/2}$ von der Fallentiefe

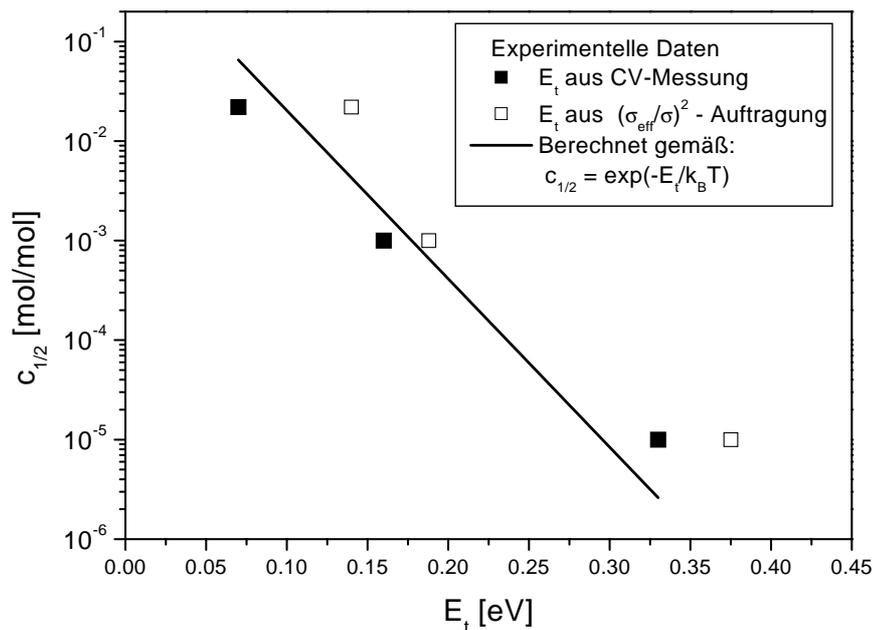


Abbildung 6.22: Auftragung der kritischen Konzentration $c_{1/2}$, bei der die Beweglichkeit auf die Hälfte des Wertes ohne Fallen reduziert ist, gegen die Fallentiefe E_t .

In Abbildung 6.22 sind die Konzentrationswerte, bei denen die Beweglichkeiten für die unterschiedlichen Fallentiefen auf den halben Wert des undotierten Materials abgefallen sind, dargestellt. Dabei sind sowohl die Fallentiefen aus der CV-Messung (■) als auch die experimentell in Abbildung 6.19 bestimmten Werte (□)

aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Daten gut mit den nach Gleichung 2.34 berechneten Werten (durchgezogene Linie) übereinstimmen, wie auch in Referenz [23] beobachtet wurde. Der HLF bietet folglich eine gute Grundlage zur Beschreibung der kritischen Konzentration $c_{1/2}$. Für die Abweichung der Theorie von den gemessenen Datenpunkten kann man die zwei folgenden Gründe nennen: Die Überschätzung der Beweglichkeit im Experiment bei den dispersiven Transienten führt bei NTDATA zu einer etwas höheren kritischen Konzentration als in der Theorie erwartet wird. Bei DMeO-TPD dürfte der Unterschied zur Theorie auf die Nichterfüllung der Bedingung 2.31 zurückzuführen sein.

6.4.3 Simulationen im Rahmen der EMA-Theorie

In diesem Abschnitt werden die Messdaten mittels der EMA-Theorie von FISHCHUK et al., wie in Kapitel 2.3.6 vorgestellt, diskutiert. Dabei soll sowohl die Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Fallenkonzentration und der Fallentiefe als auch von der Temperatur beschrieben werden.

Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Fallenkonzentration

In Abbildung 6.23 sind analog zu der Darstellung 6.14 die gemessenen Beweglichkeiten bei 298 K und einem elektrischen Feld von $5.5 \cdot 10^4$ V/cm sowie die Beweglichkeit des undotierten DMe-TPD als gestrichelte horizontale Linie aufgetragen. Die durchgezogenen Linien sind die gemäß Gleichung 2.43 berechneten Beweglichkeitswerte. Bei der Simulation wurden dabei die selben Parameter verwendet wie im Experiment und sind in der Abbildung angegeben. Die Simulationsergebnisse zeigen zugleich für alle drei Dotierungsmaterialien eine exzellente Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Der einzig frei wählbare Parameter σ_1 , der die energetische Breite der Fallenverteilung charakterisiert, liegt mit 0.095 eV leicht über der Breite σ_0 des undotierten Materials und ist physikalisch sinnvoll. Die Beweglichkeit von reinem DMe-TPD wird ebenfalls bei der hier verwendeten Feldstärke gut wiedergegeben.

Bei geringen Dotierungskonzentrationen von NTDATA liegen die gemessenen Beweglichkeiten im Vergleich zu den berechneten Daten deutlich höher, was mit der schon im vorherigen Kapitel diskutierten Überschätzung der Beweglichkeit bei der Auswertung der dispersiven Transienten zu erklären ist und durch die Theorie nicht beschrieben werden kann. Bei hohen Dotierungskonzentrationen von NTDATA $c > c_{1/2}$ nähert sich die simulierte Kurve der beim HLF geforderten c^{-1} -Abhängigkeit an, wie durch die unterlegte gestrichelte Kurve verdeutlicht wird.

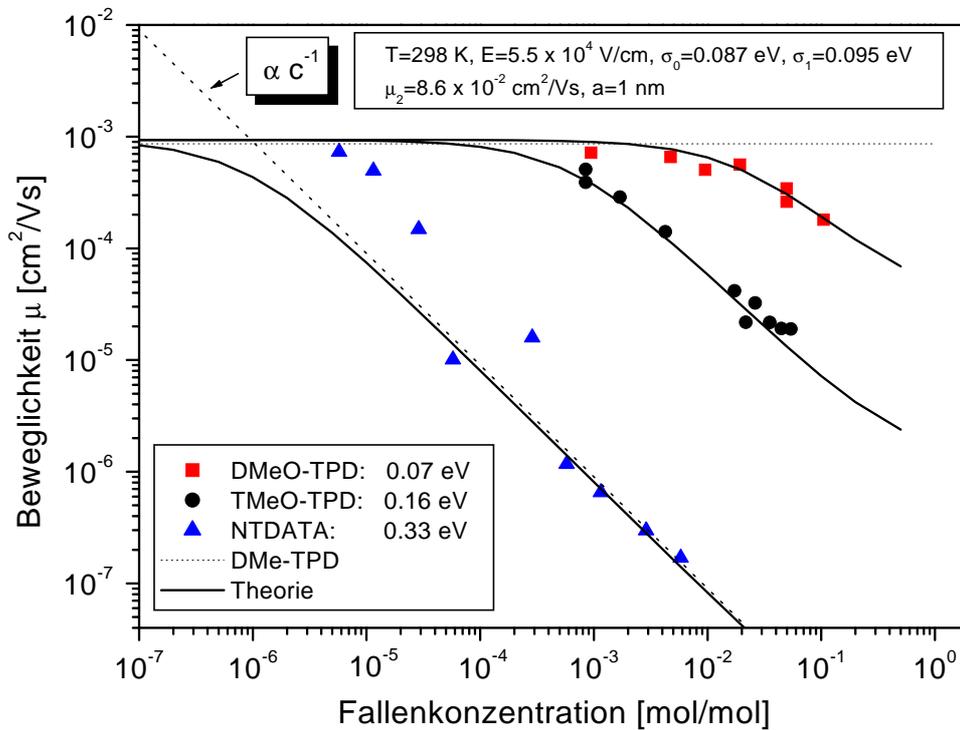


Abbildung 6.23: Simulation und gemessene konzentrationsabhängige Beweglichkeitswerte für drei Fallentiefen.

Ein analoges Verhalten zeigen die experimentell bestimmten Nullfeldbeweglichkeiten, die nicht explizit gezeigt sind. Auch hier werden die Messdaten gut durch die Simulation beschrieben, wobei sich der Unterschied zwischen Experiment und Theorie im niedrigen Konzentrationsbereich von NTDATA verringert.

Temperaturabhängige Nullfeldbeweglichkeiten

In Abbildung 6.24 sind die Messwerte sowie die Simulationsergebnisse (unter Verwendung von Gleichung 2.41) der temperaturabhängigen Nullfeldbeweglichkeiten für zwei ausgewählte Dotierungskonzentrationen von NTDATA in $1/T^2$ -Darstellung zu sehen. Auch hier wurden bei der Berechnung dieselben Parameter wie bei der Messung verwendet. Einzig die energetische Unordnung σ_1 wurde mit 0.108 eV frei gewählt.

Die beiden Konzentrationen wurden deshalb ausgewählt, da nur bei ihnen die kritische Temperatur T_{cr} , die den Übergang vom fallenkontrollierten zum Interfalentransport kennzeichnet, in einem vom Experiment zugänglichen Temperaturbereich liegt. Das heißt, der Betrag der Steigung der Messkurve flacht deutlich ab,

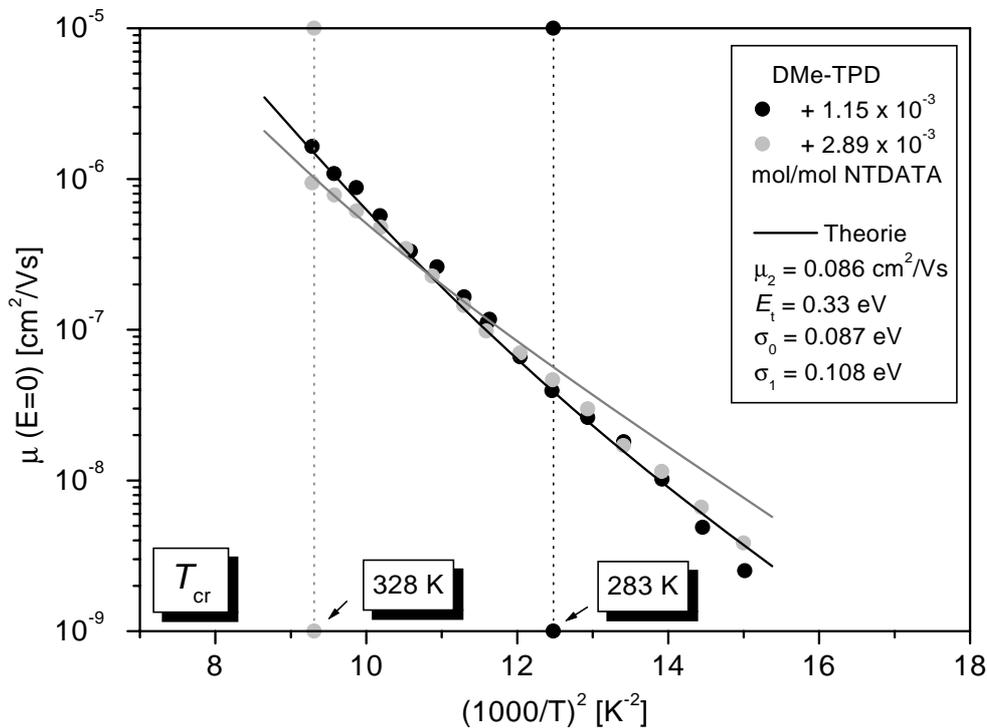


Abbildung 6.24: Simulation und gemessene temperaturabhängige Beweglichkeitswerte für zwei Konzentrationen.

wenn die kritische Temperatur unterschritten wird. Die vertikalen gestrichelten Linien markieren jeweils die nach Formel 2.42 berechneten Werte von T_{cr} , wobei sie mit dem jeweiligen Symbol der zugehörigen Messwerte versehen sind. Während die kritische Temperatur bei einer Fallenkonzentration von 1.15 mmol/mol bei 283 K und damit in der Mitte des zugänglichen Messbereichs liegt, ist sie bei etwas mehr als der doppelten Fallenkonzentration schon bis nahe an die obere Messgrenze zu 328 K verschoben. Es gibt folglich nur einen sehr schmalen Konzentrationsbereich, bei dem das Abflachen der Temperaturabhängigkeit direkt beobachtet werden kann.

Wie man in der Abbildung 6.24 erkennen kann, werden insbesondere die experimentellen Beweglichkeitswerte bei der geringeren Dotierungskonzentration von 1.15 mmol/mol theoretisch gut wiedergegeben. Der Übergang des Steigungsverhaltens bei T_{cr} ist jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit von μ_0 nur schwer von einem linearen Verlauf, der üblicherweise gefunden wird, zu unterscheiden. Nimmt man jedoch die Temperaturabhängigkeit der Messkurve der höheren Fallenkonzentration (mit größerem T_{cr}) hinzu, so ist das deutlich veränderte Steigungsverhalten der Beweglichkeitswerte zu erkennen. Der Schnittpunkt der beiden Simulationskurven ist im Experiment ebenfalls beim vorausgesagten Temperaturbereich

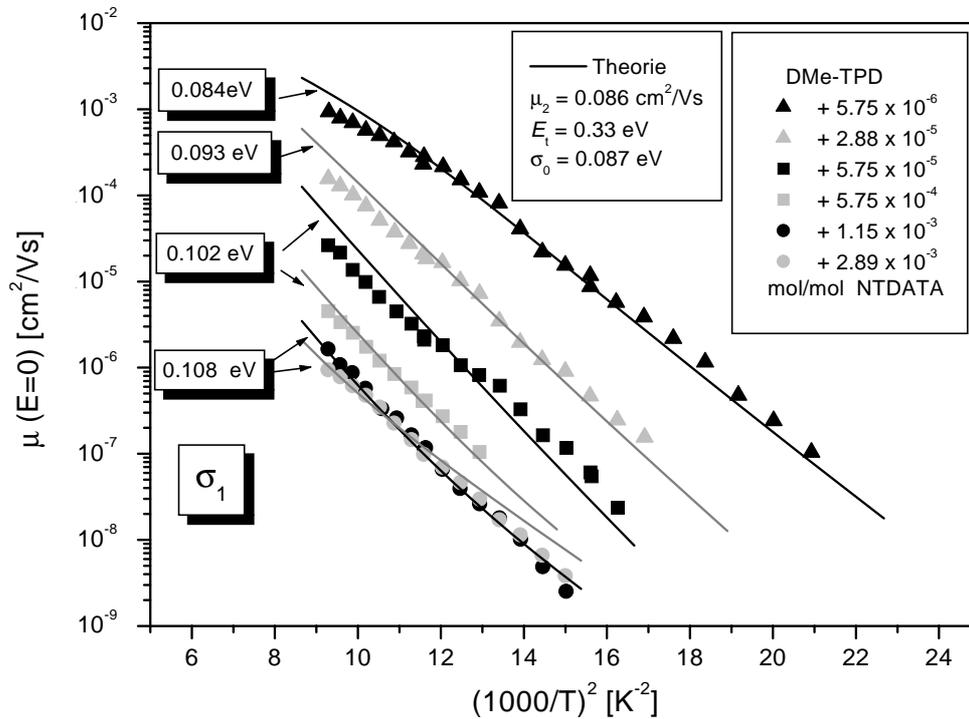


Abbildung 6.25: Simulation und gemessene temperaturabhängige Beweglichkeitswerte für einen erweiterten Konzentrationsbereich.

zu finden. Das Abflachen der Beweglichkeitskurve bei tiefen Temperaturen fällt im Experiment jedoch deutlich schwächer aus als in der Simulation.

Man kann noch einen Schritt weitergehen und Berechnungen über den gesamten Dotierungsbereich durchführen, wie in Abbildung 6.25 dargestellt ist. Man sieht, dass sich die Messdaten auch hier gut beschreiben lassen. Allerdings ist eine Variation des σ_1 -Parameters erforderlich. Verringert man die Fallkonzentration von $2.89 \cdot 10^{-3}$ auf $5.75 \cdot 10^{-6}$ mol/mol, so nimmt die energetische Breite σ_1 des Dotierungsmaterials von 0.108 auf 0.084 eV ab. Dies ist ein Hinweis, dass sich die Fallen-DOS mit zunehmender Konzentration unabhängig von der Matrix-DOS verbreitert. Dies würde bedeuten, dass bei geringen Konzentrationen zunächst ein sehr schmales 'Band' aus Fallenzuständen oberhalb der ursprünglichen Zustandsverteilung erzeugt wird und sich mit zunehmender Fallendichte immer mehr verbreitert.

Ein weiterer Anhaltspunkt, dass die Simulationen die Messdaten gut beschreiben, ist darin zu sehen, dass das Abflachen der Beweglichkeitskurve für hohe Temperaturen bei $5.75 \cdot 10^{-6}$ mol/mol auch durch die Rechnung vorhergesagt wird. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass die zusätzlichen Fallenzustände bei höheren Temperaturen, und damit größeren Ausheizraten, beim Transport eine immer

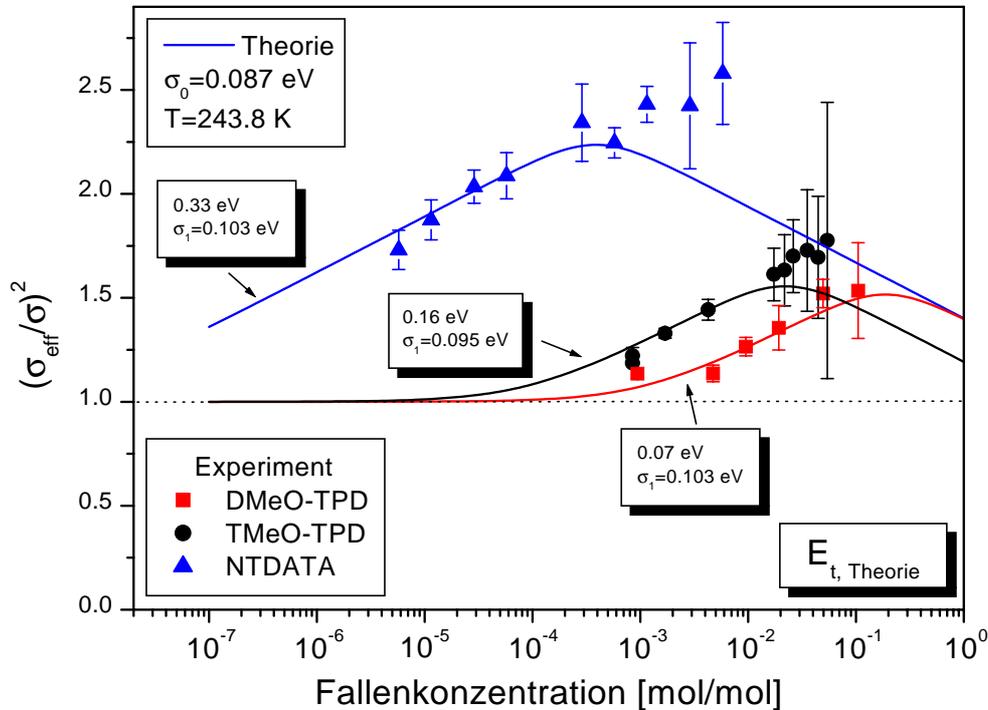


Abbildung 6.26: Simulation von $(\sigma_{\text{eff}}/\sigma_0)^2$ gegen die Fallenkonzentration im Vergleich zu den gemessenen Werten.

geringere Rolle spielen, was sich in einer schwächeren Temperaturabhängigkeit der Nullfeldbeweglichkeit widerspiegelt.

Vergleich mit dem HLF

Entsprechend der Auftragung von $(\sigma_{\text{eff}}/\sigma_0)^2$ nach Hoesterey und Letson in Abbildung 6.19 erfolgt nun ein Vergleich mit der EMA-Theorie. In Abbildung 6.26 sind die experimentellen Daten und die gemäß Gleichung 2.44 theoretisch berechneten Werte zusammengefasst. Als Rechenparameter wurden die entsprechenden Werte, die in der Zeichnung angegeben sind, eingesetzt und insbesondere dieselbe charakteristische Temperatur verwendet, die das Steigungsverhalten der Simulation maßgeblich bestimmt (Abbildung 6.18, $k_B T = 0.021 \text{ eV}$, $T = 243.8 \text{ K}$). Um einen guten Fit zu erhalten wurde bei Dotierung mit TMeO-TPD eine energetische Breite σ_1 von 0.095 eV gewählt, bei den anderen Dotierungssubstanzen ein Wert von 0.103 eV eingesetzt. Ein Vergleich der experimentellen Daten mit der Theorie zeigt vor allem für niedrige Dotierungskonzentrationen im Rahmen der Messge-

nauigkeit eine sehr gute Übereinstimmung. Bei NTDATA sind jedoch für höhere Konzentrationen deutlichere Abweichungen zwischen Experiment und Simulation zu beobachten, auch wenn die Schwankungsbreite von σ_{eff} stark zunimmt. Dies liegt daran, dass in der Realität das Abflachen der temperaturabhängigen Beweglichkeitskurve bei der kritischen Temperatur T_{cr} nicht so stark ausfällt, wie in der Theorie angenommen wird. Zudem ist durch das Abknicken der Kurve die Bestimmung von σ_{eff} mittels linearer Regression nicht eindeutig.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die vielseitigere EMA-Theorie gegenüber dem HLF eine deutliche Verbesserung bei der Beschreibung der Messdaten erbringt. Insbesondere der Übergang vom nicht beeinflussten zum fallenkontrollierten Transportbereich wird im Vergleich zum HLF, der dies überhaupt nicht berücksichtigt, sehr gut wiedergegeben. Das vom HLF vorhergesagte c^{-1} -Verhalten, das den fallendominierten Bereich beschreibt, ist auch in der EMA-Theorie als Grenzfall enthalten, so dass hier beide Theorien gut anwendbar sind. Allerdings versagt der HLF wenn die Näherung 2.31 für geringe Fallentiefen nicht erfüllt ist, die EMA-Theorie ist hier weiterhin gültig. Dispersive Transienten können in beiden Modellen nur bedingt beschrieben werden, da sie die Überschätzung der Beweglichkeit durch das einzig mögliche geometrische Auswerteverfahren nicht berücksichtigen können. Die wichtigste Neuerung der EMA-Theorie ist die Möglichkeit, Konzentrations- und Temperaturabhängigkeiten der Nullfeldbeweglichkeiten zu simulieren. Auch hier zeigen sich gute Übereinstimmungen mit der Realität. Das veränderte Steigungsverhalten bei der kritischen Temperatur ist im Experiment nachweisbar aber schwächer ausgeprägt. Die erweiterte Hoesterey-Letson-Gleichung 2.44 beschreibt die Messdaten nun auch für geringe Fallentiefen. Bei tiefen Fallen hoher Konzentration ergeben sich jedoch Abweichungen zu den experimentellen Daten.

6.5 Der Einfluss der Ladungsträgerbeweglichkeit auf die Photovoltaik

Es soll nun der Einfluss der Ladungsträgerbeweglichkeit auf die photovoltaischen Parameter einer Hybrid-Solarzelle untersucht werden. Als organische Lochleiter werden dabei ausschließlich die TPD-Mischungen verwendet, da zusätzliche Dotierungsmaterialien wie Li-Salz die energetischen Zustände im Transportmaterial verändern könnten. Dann wäre zu erwarten, dass sich die mittels TOF bestimmten Beweglichkeiten verändern und so ein systematischer Einfluss der Ladungsträgerbeweglichkeit auf die Solarzellenwerte nicht bestimmt werden könnte. Aus diesem Grund ergeben die hier untersuchten Solarzellen auch keine hocheffizienten Bauelemente, sondern stellen vielmehr Modellsysteme mit dem Ru-Farbstoff als Ladungsträgererzeugungsschicht und den TPD-Mischungen als Lochtransport-schicht dar.

Da die in den Solarzellen auftretenden Felder sehr klein sind, werden stets die Nullfeld-Beweglichkeiten aus den TOF-Messungen bei 298 K verwendet.

6.5.1 Strom-Spannungs-Kennlinien

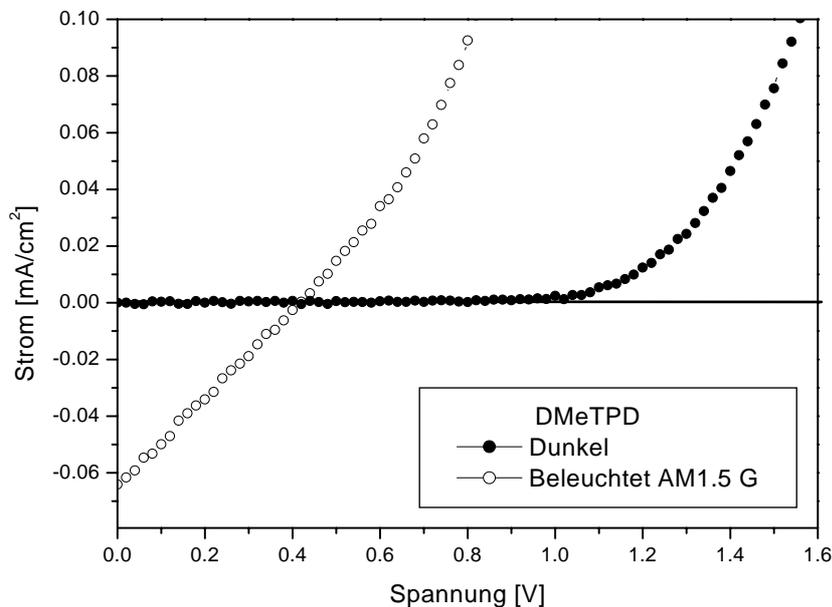


Abbildung 6.27: Typische Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle mit DMe-TPD als Lochleiter im Dunklen und unter Belichtung.

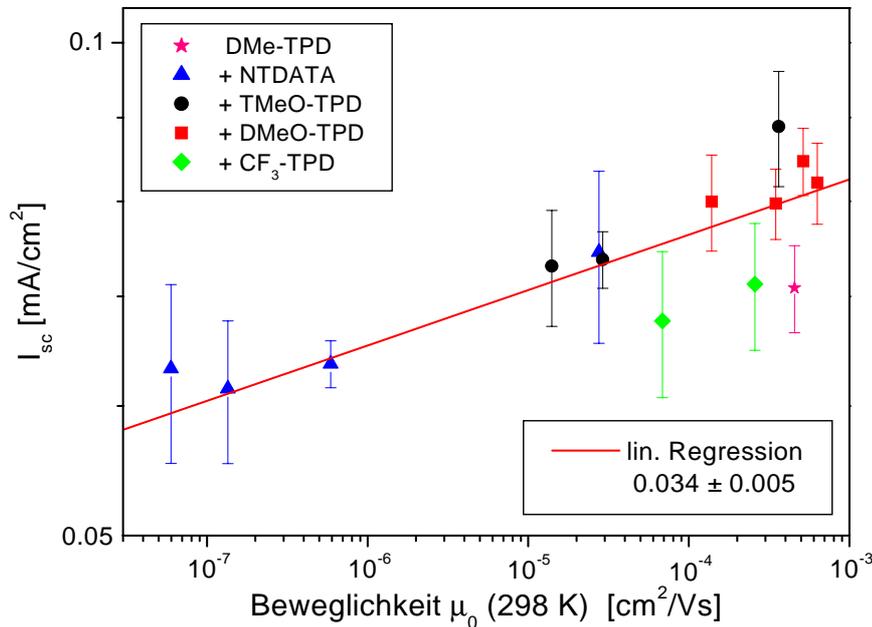


Abbildung 6.28: Doppelloarithmische Auftragung von I_{sc} gegen die Nullfeldbeweglichkeit.

Um Kristallisationseffekte und Einflüsse des Luftsauerstoffs auf die Solarzellen weitgehend ausschließen zu können, werden die Strom-Spannungs-Kennlinien im Dunklen und unter Belichtung (AM1.5 G-Bedingung) sofort nach der Fertigstellung der Bauelemente (Kapitel 5.2.1) aufgenommen. Als Beispiel ist dies in Abbildung 6.27 für reines DMe-TPD als Lochleiter gezeigt. Bei der Dunkelmessung erkennt man den typischen Diodenverlauf der Kennlinie mit einer Durchlassspannung von etwa 1.1 V. Unter Belichtung geht die ideale Form der Kennlinie aufgrund geringer Leitfähigkeit im Material verloren. Dies bewirkt einen Kurzschlussstrom bei DMe-TPD von etwa $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und bei zunehmender Spannung einen annähernd linearen Anstieg der Kennlinie, der durch das ohmsche Verhalten der Solarzelle bestimmt ist. Die Leerlaufspannung liegt bei dieser Lichtintensität bei etwa 0.4 V, der Füllfaktor nimmt einen Wert von 25% an und die Effizienz der Zelle beträgt demnach etwa 0.01%. Diese Werte können leicht gemessen werden und reichen für eine gute Charakterisierung der Solarzelle aus.

Trägt man nun für alle Substanzen die gemessenen Ströme gegen die aus den TOF-Messungen erhaltenen Nullfeldbeweglichkeiten doppellogarithmisch auf (Abbildung 6.28), so findet man eine geringe Abnahme des Stromes mit kleiner werdender Beweglichkeit, die durch die Steigung 0.034 ± 0.005 aus linearer Regression beschrieben wird. Die Leerlaufspannung bleibt hingegen unbeeinflusst bei etwa 400 mV und auch der Füllfaktor ist stabil bei etwa 24 - 26%. Gemäß Gleichung 2.46 ergibt sich daher für die Effizienz ein ähnlicher Verlauf wie für den

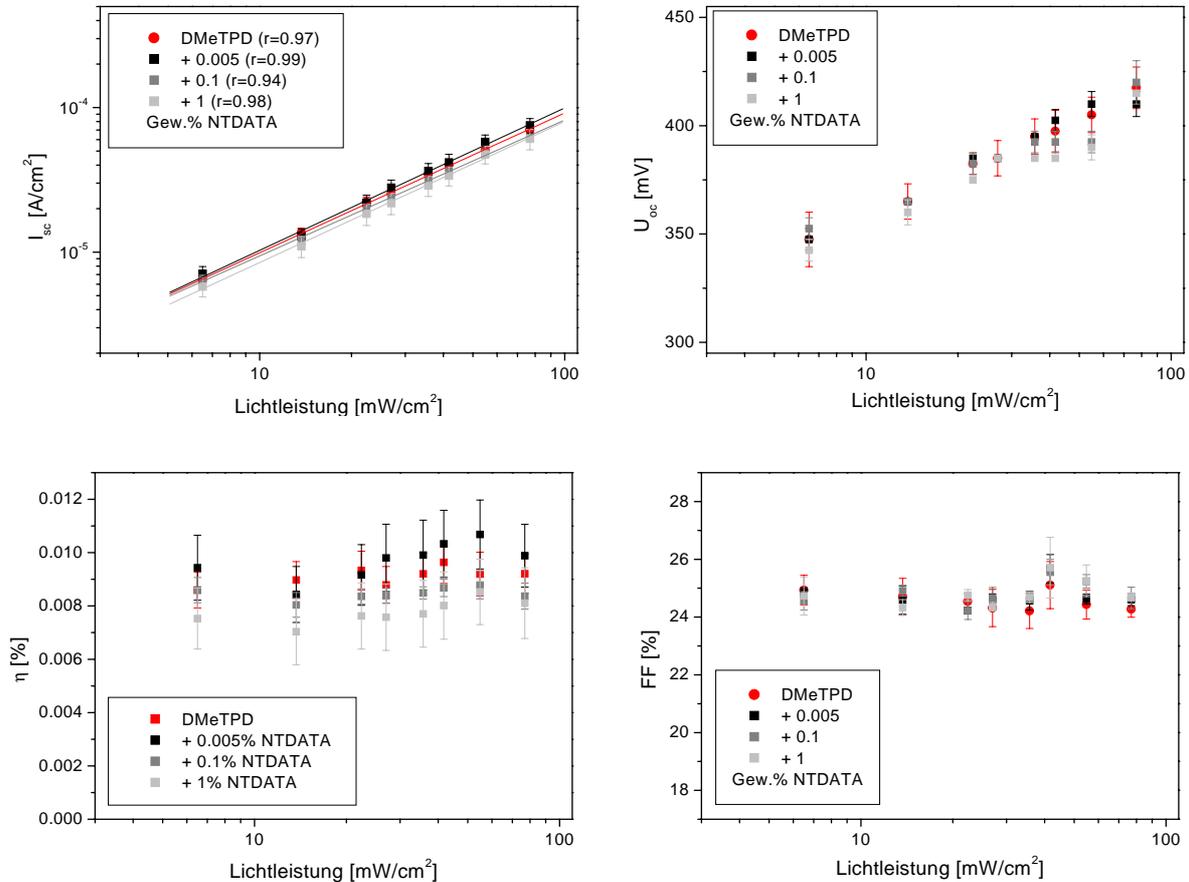


Abbildung 6.29: Intensitätsabhängige photovoltaische Parameter für einige Solarzellen mit unterschiedlichem Lochleiter. **Oben links:** Kurzschlussstrom I_{SC} ; **Oben rechts:** Leerlaufspannung U_{OC} ; **Unten links:** Effizienz η ; **Unten rechts:** Füllfaktor FF .

Kurzschlussstrom. Dieser ist in Abbildung 6.31 links dargestellt. Bemerkenswert dabei ist, dass sich auch hier im Rahmen der Messgenauigkeit eine Steigung von 0.033 bei doppellogarithmischer Auftragung ergibt.

Zur Untersuchung von Rekombinationsprozessen wurden intensitätsabhängige Messungen an den Solarzellen durchgeführt. Für einige ausgewählte Dotierkonzentrationen von NTDATA sind die vier Solarzellenparameter in Abhängigkeit von der Lichtleistung in Abbildung 6.29 gezeigt.

Wie man in der doppellogarithmischen Darstellung für den Kurzschlussstrom I_{SC} sieht, ergibt sich, trotz der erzeugten tiefen Fallen durch NTDATA in dem Matrixmaterial, jeweils ein linearer Zusammenhang. Die Steigungsparameter r der linearen Regression sind in der Legende angegeben. Das heißt, dass, wie schon bei den Photoleitungsuntersuchungen in Kapitel 6.2 gefunden, ausschließlich mo-

nomolekulare Rekombination im Material stattfindet. Die tiefen Fallen wirken nicht als zusätzliche Rekombinationszentren, was eine Steigung kleiner Eins verursachen würde.

Die Leerlaufspannung U_{OC} ist ebenfalls intensitätsabhängig und steigt logarithmisch mit zunehmender Lichtleistung an. Erklärt werden kann dieser Effekt damit, dass es einen intensitätsunabhängigen Teil der Leerlaufspannung gibt, der von den Energieniveaus der Solarzelle hervorgerufen wird, und einen Anteil, der mit der Lichtleistung variiert [143]. Letzterer kommt dadurch zustande, dass laut Definition bei der Leerlaufspannung kein Nettostrom mehr im Stromkreis fließen darf. Dem Diffusionsstrom des photovoltaischen Effekts, der intensitätsabhängig ist, wirkt folglich ein identischer Driftstrom entgegen, der durch ein zusätzliches äußeres Feld bzw. von einer angelegten, intensitätsabhängigen Spannung verursacht wird.

Die Gesamteffizienz η und der Füllfaktor FF bleiben bei Verringerung der Lichtintensität im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert.

6.5.2 IPCE-Untersuchungen

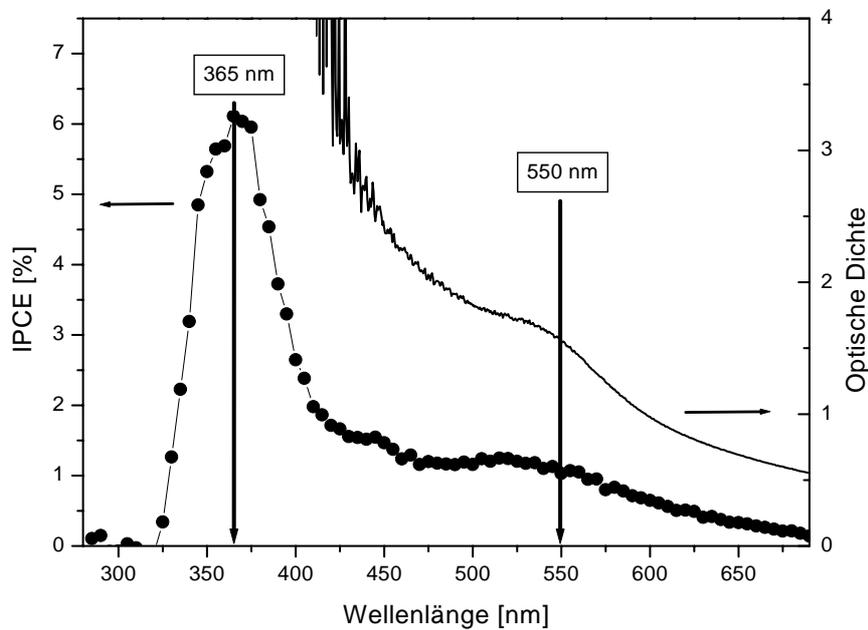


Abbildung 6.30: IPCE-Kurve und zugehöriges Absorptionsspektrum einer Hybrid-Solarzelle.

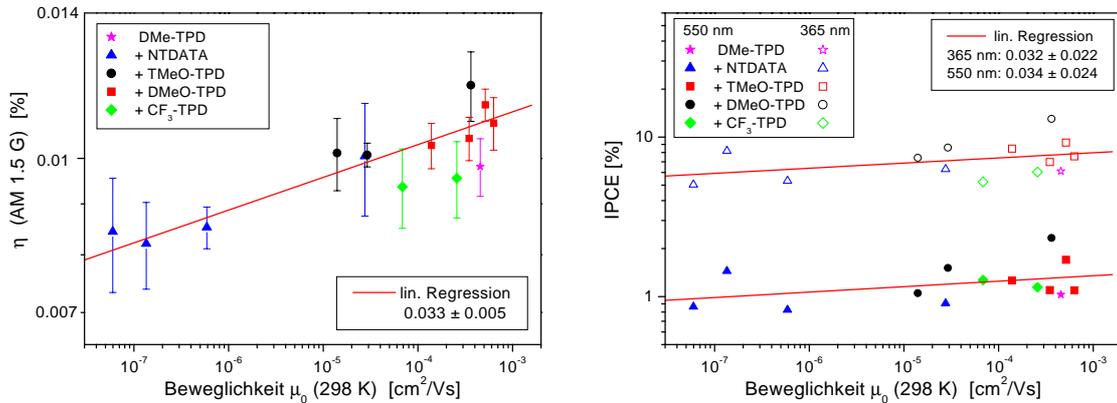


Abbildung 6.31: Effizienzen in Abhängigkeit der Beweglichkeit. **Links:** Solarzelleneffizienz unter AM1.5 G-Bedingung; **Rechts:** IPCE bei 365 und 550 nm.

Mittels IPCE-Messungen soll im Weiteren der Kurzschlussstrom spektral aufgelöst bestimmt werden, um eine Aussage darüber treffen zu können, welche absorbierenden Bestandteile der Solarzelle einen Beitrag zur Ladungsträgererzeugung liefern. In Abbildung 6.30 ist eine typische IPCE-Messkurve, die an einer Hybrid-Solarzelle mit reinem DMe-TPD als Lochleiter aufgenommen wurde, und das dazu gehörige Absorptionsspektrum der Zelle dargestellt. Man erkennt bei einer Wellenlänge von 365 nm ein Maximum der Effizienz von ungefähr 6%. Hier absorbieren vorwiegend die TPDs (Abbildung 4.2). Ein weiteres Maximum mit 1% liegt im Bereich zwischen 500 und 550 nm, wo der Ruthenium-Farbstoff die höchste Absorption aufweist (Abbildung 4.3). Die optische Dichte beträgt für alle Zellen bei 550 nm etwa 1.5, so dass eine gute Ausnutzung des Sonnenspektrums gewährleistet ist. Aus dem Verlauf der IPCE-Kurve ist zu schließen, dass ein Großteil des Stromes nicht allein durch Absorption in der Farbstoffschicht, sondern auch aufgrund von Ladungsträgererzeugung im Lochleiter (Kapitel 6.1) produziert wird bzw. dort durch Photoleitungseffekte die Leitfähigkeit erhöht wird, so dass höhere Effizienzen erreicht werden können. Bei Untersuchungen an reinen TiO_2 -Blockierschichten, konnte ebenfalls eine deutliche Erhöhung der Leitfähigkeit bei Bestrahlung mit UV-Licht gefunden werden, was zu einem höheren Stromfluss führt.

Trägt man nun die IPCE-Werte sowohl bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm wie auch bei 550 nm gegen die aus den TOF-Messungen bestimmte Nullfeld-Ladungsträgerbeweglichkeit auf (Abbildung 6.31 rechts), so erkennt man zunächst, dass die Messdaten eine relativ große Streuung aufweisen. Bestimmt man durch lineare Regression die Steigung bei doppellogarithmischer Auftragung, wie schon zuvor bei der Solarzelleneffizienz unter AM1.5 G-Beleuchtung, so werden im Rahmen der Fehler wiederum Anstiege von etwa 0.033 für beide Beleuchtungswellenlängen erreicht. Auch hier nimmt die Effizienz mit geringer

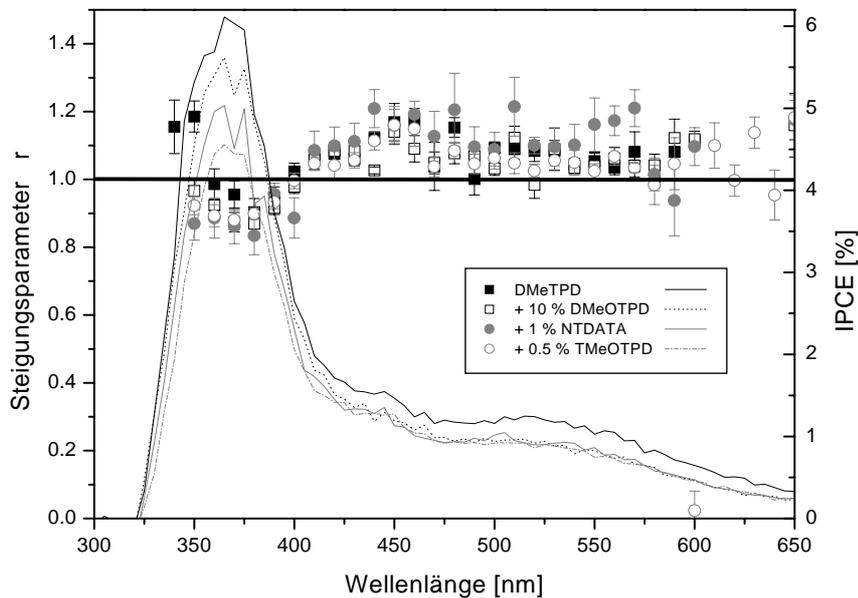


Abbildung 6.32: Steigungsparameter r aus den intensitätsabhängigen Messungen und die zugehörigen IPCE-Spektren der Solarzellen.

werdender Beweglichkeit leicht ab. Da es sich um eine unabhängige Messserie handelt, kann man davon ausgehen, dass diese Steigung die schwache Abhängigkeit zwischen Nullfeldbeweglichkeit und dem gemessenen Photostrom bzw. der Effizienz beschreibt.

Es stellt sich noch die Frage, ob in der Solarzelle für verschiedene Anregungswellenlängen unterschiedliches Rekombinationsverhalten zu beobachten ist. Aus diesem Grund wurden intensitätsabhängige IPCE-Messungen für verschiedene Lochletermischungen durchgeführt. Es ergibt sich im Rahmen der Fehler jeweils eine Steigung r von Eins für sämtliche Transportmaterialien, und damit eine lineare Abhängigkeit der IPCE-Werte von der Lichtintensität. Dies ist in Abbildung 6.32 veranschaulicht. Die leichte Abnahme des Steigungsparameters im Bereich zwischen 330 und 400 nm ist dadurch bedingt, dass bei hohen Lichtintensitäten und damit höheren Messsignalen der erzeugte Photostrom noch nicht ins Gleichgewicht relaxiert ist und daher etwas unterschätzt wird, was zu einer geringeren Steigung führt.

Aus den intensitätsabhängigen Messungen geht hervor, dass vorwiegend monomolekulare Rekombination im Material stattfindet und dass die tiefen Fallen von 0.33 eV nicht als zusätzliche Rekombinationszentren wirken. Dies steht in Übereinstimmung mit den Messungen an reinen Lochleiterschichten.

Es bleibt noch klären, wieso der Stromfluss in der Solarzelle nur unwesentlich von der Beweglichkeit des Materials abhängt, obwohl diese über mehrere Größenord-

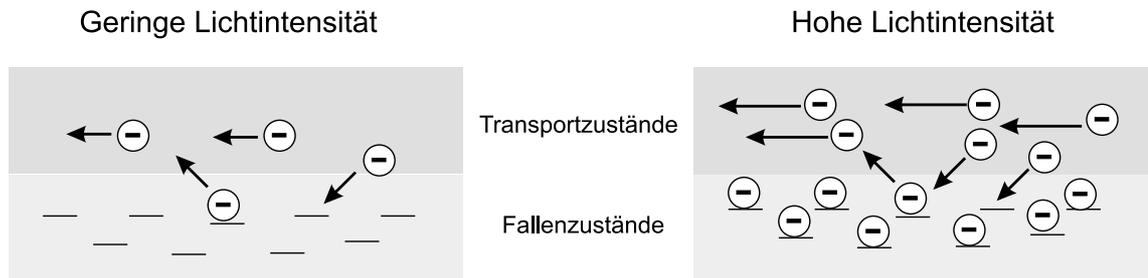


Abbildung 6.33: Ladungstransport bei unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten.

nungen variiert. In Referenz [21] wurde in Simulationen mittels Diffusionsgleichungen eine deutliche Abhängigkeit vorhergesagt.

Der Hauptgrund hierfür ist in der unterschiedlichen Belichtung bei der Beweglichkeitsmessung (gepulst) und bei Solarzellencharakterisierung (konstant) zu finden. Bei der TOF-Methode wird nur eine geringe Anzahl an freien Ladungsträgern in der Probe erzeugt, die bei ihrem Transport durch die Probe je nach Fallendichte und Fallentiefe eine gewisse Anzahl an Einfang- bzw. Ausheizprozessen ausführen, wie in Abbildung 6.33 links dargestellt ist. Der Transport wird folglich durch die Fallenzustände dominiert und ist verlangsamt.

Bei kontinuierlicher Beleuchtung ist es hingegen möglich, dass die tiefen Fallenzustände weitgehend mit eingefangenen Ladungsträgern besetzt sind und so nicht mehr als Fallen fungieren können. Der Ladungstransport wird weniger stark behindert, die effektive Beweglichkeit steigt an. Im Gleichgewichtszustand ist kaum eine Auswirkung auf den gemessenen Strom nachzuweisen, wie im Experiment bestätigt werden konnte und schematisch in Abbildung 6.33 rechts gezeigt ist. Da keine bimolekulare sondern monomolekulare Rekombination im Lochleiter stattfindet, wirken sich die in den Fallen gefangenen Ladungsträger nicht negativ auf die Effizienz aus.

Fazit

In den hier gezeigten Untersuchungen konnte erstmals direkt nachgewiesen werden, dass zusätzliche Fallenzustände im Transportmaterial, mit folglich geringerer Beweglichkeit, keine nachteiligen Auswirkungen auf die Effizienz der Solarzelle haben. Anders als oft angenommen wird, stellen tiefe Fallen, die jedoch keine Rekombinationszentren bilden dürfen, kein Hindernis für effiziente photovoltaische Zellen dar. Andere Prozesse wie die Absorption, Ladungsträgererzeugung, oder die Leitfähigkeit limitieren den Wirkungsgrad sehr viel stärker.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, inwieweit sich die Beweglichkeit von niedermolekularen Lochleitern auf der Basis von Triphenyldiaminen durch Zumischen von zusätzlichen Fallenzuständen manipulieren und mit der Modellvorstellung des Hopping-Transports beschreiben lässt. Die Materialmischungen sollten dann in Hybrid-Solarzellen eingebaut werden und so der Einfluss der Ladungsträgerbeweglichkeit auf die photovoltaischen Parameter bestimmt werden.

Um die Beweglichkeitsmessungen durchführen zu können, wurde eine bestehende Time-of-Flight-Apparatur durch einen Stickstoffkryostaten erweitert, der eine genauere Einstellung der Temperatur in einem weiten Bereich von -180 °C bis $+180\text{ °C}$ ermöglicht. Zudem wurde das System fast vollständig automatisiert, so dass der gesamte Messablauf auf diese Weise deutlich beschleunigt werden konnte. Für die Solarzellenuntersuchungen wurden zwei computergesteuerte Charakterisierungseinheiten unter AM1.5 G-Bedingungen aufgebaut, die es ermöglichen, in einem einzigen Messzyklus eine Vielzahl von Zellen zu vermessen.

Die Herstellung der Hybrid-Solarzellen konnte soweit optimiert werden, dass reproduzierbare Messungen möglich waren. Neben der Untersuchung des Eindringverhaltens des Lochleiters in die nanoporöse Schicht [176,177] konnte insbesondere die TiO_2 -Blockierschicht, die Ladungsrekombination an der Grenzschicht zum Lochleiter vermeidet, stark verbessert werden. Hierbei wurde in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie I das Sprühpyrolyse-Verfahren automatisiert und ein Verfahren eingeführt, mit dem die Schichtdicken sowie der Brechungsindex mittels Spektralellipsometrie zerstörungsfrei zu bestimmen ist. Gleichzeitig wurde eine Methode zur Dickenkalibrierung durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angewandt. Daraufhin konnte der Einfluss der Blockierschichtdicke auf die photovoltaischen Parameter untersucht werden und ein optimaler Schichtdickenbereich mit maximaler Effizienz gefunden werden [180].

Einen Hauptteil dieser Arbeit nahm die Charakterisierung und Beschreibung des Ladungstransports in niedermolekularen Triphenyldiamin-Systemen ein. Dabei wurde die Beweglichkeit durch Dotierung mit Molekülen, die unterschiedliche HOMO-Niveaus aufwiesen, manipuliert.

In Photoleitungsexperimenten an den mit Fallen dotierten Systemen zeigte sich, dass eine ausreichende Anzahl an freien Ladungsträgern erzeugt werden kann und dass das Material symbatisches Verhalten zeigt. Die Rekombination im Material ist ausschließlich monomolekular, die Fallenzustände fungieren nicht als zusätzliche Rekombinationszentren.

Die Time-of-Flight-Messungen konnten an einer Vielzahl von Lochletermischungen durchgeführt werden, wobei die Fallenkonzentration und -tiefe variiert wurden. Es zeigte sich beim reinen Matrixmaterial DMe-TPD, dass ausschließlich das Hopping-Modell die Daten gut beschreiben kann, da die Steigungen im Nachtransitbereich so groß sind, dass das Steigungskriterium von -2 für das CTRW- und Multiple-Trapping-Modell nicht erfüllt ist. Bei Dotierung mit tiefen Fallen (NTDATA) wurde mit zunehmender Konzentration ein Übergang von dispersivem zu nicht-dispersivem Ladungsträgertransport beobachtet, wobei sich auch das Verhalten der Steigungswerte im Vor- und Nachtransitbereich der Transienten ändert. Bei dispersivem Transport ist die Feldabhängigkeit gering, während bei hohen Fallenkonzentrationen c eine deutliche Feldabhängigkeit nachzuweisen ist.

Die Beweglichkeit lässt sich durch Dotierung mit NTDATA im Vergleich zum reinem Material um bis zu vier Größenordnungen erniedrigen, was eine Anwendung dieser Lochleitersysteme in Hybrid-Solarzellen möglich macht.

Über temperaturabhängige Messungen konnten die charakteristischen Parameter im Hopping-Modell bestimmt werden. Die energetische Breite σ weist eine logarithmische Abhängigkeit von der Fallenkonzentration auf, während die übrigen Parameter Σ , $\mu_0(T \rightarrow \infty)$ und C weitgehend unabhängig davon sind. Das lässt auf einen geringen Einfluss der zusätzlichen Moleküle auf die sterischen Verhältnisse in der Probe schließen.

Im Rahmen des Hoesterey-Letson-Formalismus konnten die Messdaten gut beschrieben werden und es zeigt sich, dass sich die gesamte energetische Breite der Zustandsdichte aus Wirt- und Gastmolekülen weitestgehend durch eine effektive Breite σ_{eff} charakterisieren lässt. Ebenso wurden die Grenzen dieses Modells dargestellt, da bei flachen Fallen die angewandte Näherung ungültig wird und die Voraussage der c^{-1} -Abhängigkeit der Beweglichkeit im Experiment nicht mehr beobachtet wird. Am System mit tiefen Fallen (NTDATA) wurde in Übereinstimmung mit der Literatur eine überlineare Konzentrationsabhängigkeit der Beweglichkeit nachgewiesen. Als Grund wurde hierfür der Übergang von der dispersiven zur nicht-dispersiven Transientenform identifiziert. Die kritische Fallenkonzentration $c_{1/2}$ konnte hingegen gut durch die Theorie beschrieben werden.

Eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergab sich mit der neueren EMA-Theorie. Der Verlauf der konzentrationsabhängigen Beweglichkeiten für unterschiedliche Fallentiefen konnte bis auf die Abweichungen durch die dispersiven Transienten bei NTDATA hervorragend wiedergegeben werden. Im fallendominierten Bereich ergibt sich als Grenzfall die c^{-1} -Abhängigkeit des HLF. Die temperaturabhängigen Nullfeldbeweglichkeiten für NTDATA konnten im Rahmen der Messgenauigkeit gut simuliert werden. Dabei zeigte sich sowohl im Experiment als auch in der Theorie unterhalb der kritischen Temperatur T_{cr} ein verändertes Steigungsverhalten. Der einzig frei wählbare Parameter ist die energetische Unordnung der Fallenzustände σ_1 , die mit höherer Fallenkonzentration zunimmt. Die in diesem Rahmen erweiterte Hoesterey-Letson-Gleichung konnte ebenfalls gut auf die Messdaten angewandt werden und beschreibt diese in einem weiten Konzentrationsbereich. Insbesondere für höheren Fallendichten von NTDATA nimmt in der Theorie die effektive Breite σ_{eff} im Vergleich zu den gemessenen Werten schneller ab, da der Beitrag des Interfallentransports in der Simulation überschätzt wird bzw. die Bestimmung von σ_{eff} im Experiment durch lineare Regression nicht eindeutig ist.

Die Anwendung der molekular-dotierten Photoleiter in Hybrid-Solarzellen zeigte einen zunächst unerwartet geringen Zusammenhang zwischen Beweglichkeit und den charakteristischen Kenngrößen der Solarzelle. Der Grund hierfür liegt darin, dass im Vergleich zu den Time-of-Flight-Messungen bei der photovoltaischen Charakterisierung eine deutlich höhere Ladungskonzentration im Lochleiter vorliegt, die eine Besetzung der zusätzlichen Fallenzustände verursacht. Da diese so den Transport nicht verlangsamen können, ist die effektive Beweglichkeit deutlich erhöht. Intensitätsabhängige Messungen an den Solarzellen zeigen, dass ausschließlich monomolekulare Rekombination während des Transports stattfindet und die Fallenzustände deshalb nicht als Rekombinationszentren wirken. Damit konnte in dieser Arbeit erstmals eindeutig nachgewiesen werden, dass eine durch Fallen reduzierte Beweglichkeit nicht der limitierende Faktor bei der Solarzelleneffizienz ist, solange keine zusätzlichen bimolekularen Rekombinationsprozesse im Material stattfinden.

Kapitel 8

Summary

The objective of this work was to find out how the mobility of low molecular hole conductors on the base of triphenyldiamines can be manipulated by doping with additional trapping states. Another goal was to describe the system in the frame of the Gaussian disorder model. The mixtures were then applied in hybrid solar cells to study the influence of the charge mobility on the photovoltaic parameters.

To do the experiments an existing time-of-flight setup was extended by a liquid nitrogen cryostat to get a more precise control over temperature in a range from $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $+180\text{ }^{\circ}\text{C}$. The system was automated to the greatest possible extent to ensure short measuring times. For the characterization of solar cells, two computer controlled measuring units with AM1.5 G conditions have been constructed making it possible to measure multiple cells at once.

The fabrication of hybrid solar cells was improved to get reproducible results. In addition to investigations of the penetration behavior of the hole conductor in the nanoporous layer [176, 177], the TiO_2 blocking layer, which reduces charge recombination at the hole conducting layer, was optimized. In a cooperation with Macromolecular Chemistry I at the University of Bayreuth, the spray pyrolysis setup was automated and spectral ellipsometry was used to measure the layer thickness and the refractive index non invasively. The thicknesses of the samples were calibrated by scanning electron microscopic measurements. Therefore the influence of the thickness of the blocking layer on the photovoltaic parameters could be investigated and we found an ideal thickness region where the efficiency is maximal [180].

The main part of the work was the characterization of the charge transport in low molecular weight triphenyldiamine systems. The mobility was manipulated by doping a matrix material with a second material with a different HOMO level. In photoconduction experiments the trap doped systems showed a sufficient

charge generation efficiency and symbatic behavior. The recombination in the material is monomolecular, confirming that the traps do not act as additional recombination centers.

Time-of-flight experiments could be performed on various hole conductor mixtures, in which the trap concentration as well as the trap depth has been varied. The data of the pure matrix material DMe-TPD could only be described within the hopping model, because the post transit slopes are too high to fulfill the slope criterion of -2 of the CTRW- and the Multiple-trapping model. By increasing the concentration of deep traps (NTDATA), a change from dispersive to non-dispersive transport could be seen, which causes also a change of the slopes of transients before and after the transit time. In the dispersive transport regime the field dependence of the slope is weak, whereas the field dependence is clearly detectable at high trap concentrations c .

Compared to the pure material the mobility can be lowered by four orders of magnitude by doping with NTDATA, which makes an application of the hole conductor systems in hybrid solar cells possible.

The characteristic parameters of the hopping model could be determined by temperature dependent measurements. The energetic disorder σ depends logarithmically on the trap concentration, whereas the other parameters Σ , $\mu_0(T \rightarrow \infty)$ and C are hardly dependent on the doping level. This suggests that the influence of the additional molecules on the sterical properties of the matrix material is weak.

The measured data fitted well to the Hoesterey-Letson Formalism (HLF) and it shows that the entire energetic width of the density of states of host and guest molecules can be described by an effective width σ_{eff} . The limits of the model have been described as well. For shallow traps the used approximation fails and so the predicted c^{-1} dependence of the mobility can not be verified in the experiment. In agreement with the literature the system containing deep traps (NTDATA) shows a concentration dependence of the mobility with an exponent smaller than -1 . The reason is a change of the transient from dispersive to the non-dispersive regime. The critical trap concentration $c_{1/2}$ could be well described within this theory.

A very good agreement with the experimental data could be found by using the more recent EMA-theory. Except of the data points from dispersive transients for NTDATA, the concentration dependent mobilities for different trap depths could be described excellent. In the trap controlled regime, the c^{-1} dependence of the HLF can be found. The temperature dependent zero field mobilities of NTDATA could be simulated well within the precision of measurements. A changed slope was found below a critical temperature T_{cr} both experimentally and theoretically. The only free parameter is the energetic disorder of the trap states σ_1 , which increases with higher trap concentration. The extended Hoesterey-Letson equa-

tion agrees with the data in a broad concentration range as well. For higher trap densities of NTDATA the theoretical values of the effective width σ_{eff} decrease faster than in the experiment because the inter trap transport is overestimated in the simulation, respectively the determination of σ_{eff} by linear regression from the experimental data is not well-defined.

The application of the molecular doped photoconductors in hybrid solar cells showed at first an unexpected weak dependence of the characteristic parameters of the solar cell on the mobility. The reason for this was found to be the much higher charge concentration in the hole conductor during the photovoltaic characterization compared to the time-of-flight measurements. This causes an occupation of the trapping states, who thus do not lower the transport speed anymore, increasing the effective mobility. Intensity dependent measurements on the solar cells show that only monomolecular recombination occurs during the transport, which means that the trapping states do not act as recombination centers. Therefore it could be demonstrated in this work for the first time that trap reduced mobility is not the limiting factor of the solar cell efficiency as long as bimolecular recombination is absent in the material.

Anhang A

Eichkurven des Kryostaten

Aufgrund des vertikalen Versatzes der beiden PT-100 Widerstände weist der für die TOF-Messungen verwendete Stickstoffkryostat (N_2 KONTI Kryostat IT Typ Spekro 2) der Firma *Cryo Vac* je nach Betriebsart (nur Heizen oder Heizen und Kühlen) verschiedene Eichkurven zwischen Kryostat- und Probestemperatur auf. Die gemessenen funktionalen Zusammenhänge, die durch lineare Regression bestimmt wurden, sind für alleiniges Heizen in Abbildung A.1 und für Heiz- und Kühlbetrieb in Abbildung A.2 dargestellt. Dabei lag jeweils ein Isoliervakuum von etwa 10^{-4} mbar am Kryostaten an.

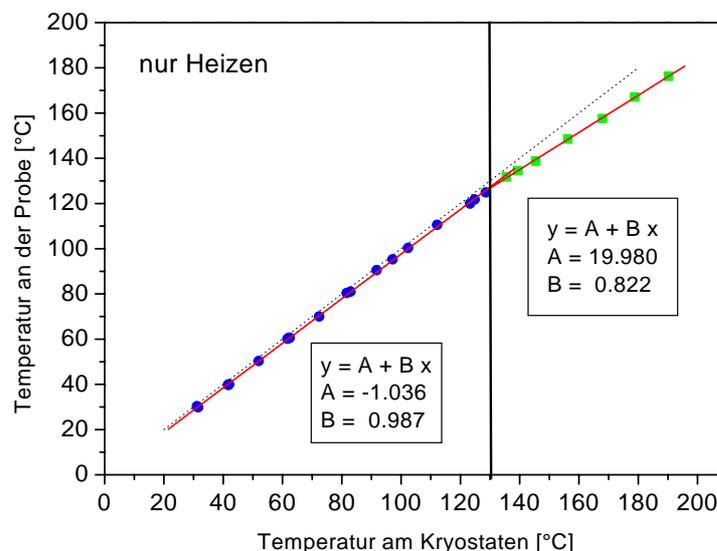


Abbildung A.1: Eichkurve für den Stickstoffkryostaten (nur Heizen).

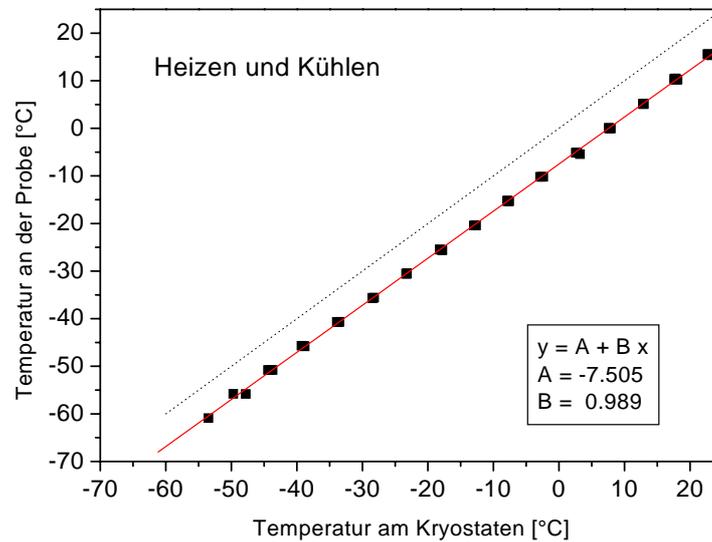


Abbildung A.2: Eichkurve für den Stickstoffkryostaten (Heizen und Kühlen).

In Abbildung A.1 erkennt man, dass aufgrund von thermischen Verlusten ab etwa 130 °C ein verändertes Steigungsverhalten auftritt. Daher wurde für höhere Temperaturen eine zusätzliche lineare Regression durchgeführt und dies im Messprogramm berücksichtigt.

Anhang B

Referenzspektren für die Solarzellencharakterisierung

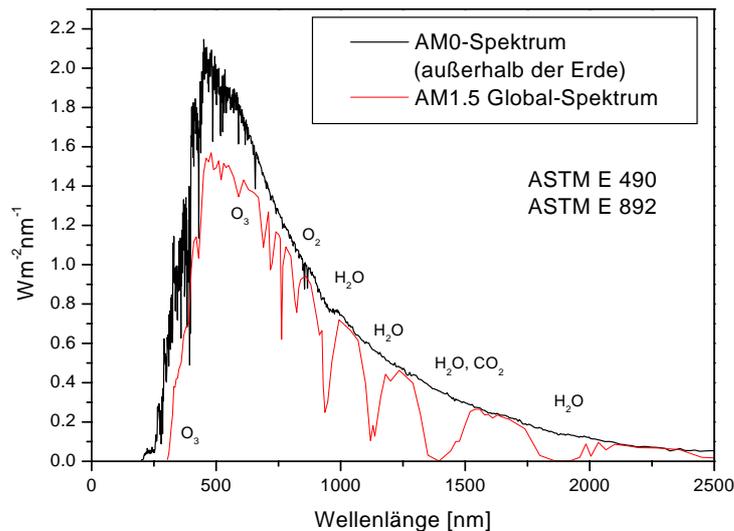


Abbildung B.1: AM1.0-Sonnenspektren außerhalb der Atmosphäre im Vergleich zum AM1.5 Global-Spektrum auf der Erdoberfläche [188].

Da die Sonneneinstrahlung weltweit nicht konstant ist, wurden zur Charakterisierung von Solarzellen einheitliche Standards geschaffen [148]. Die wichtigsten Eichspektren wurden dabei von *The Committee Internationale d'Éclairage* (CIE) und von *The American Society for Testing and Materials* (ASTM) veröffentlicht. Die meistbenutzten Spektren der ASTM sind die so genannten AM0 (E 490), AM1.5 Direkt- (E 891) und AM1.5 Global- (E 892) Spektren. Die Abkürzung 'AM' steht dabei für die vom Licht durchquerte Atmosphäre ('air mass').

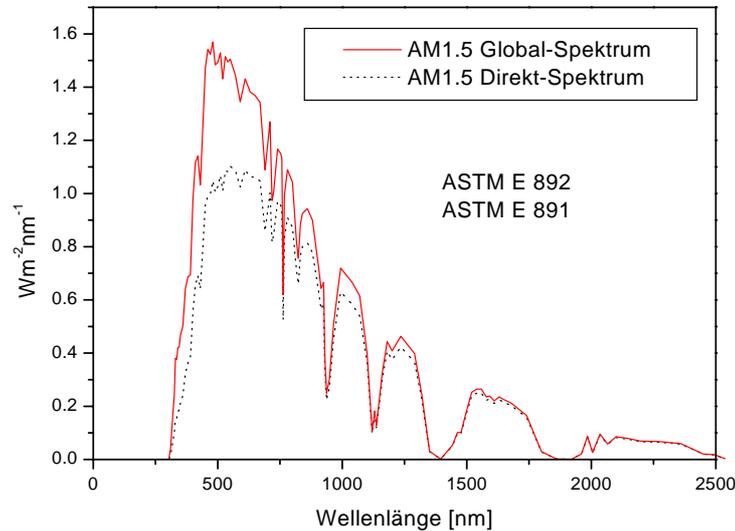


Abbildung B.2: Die Sonnenspektren für AM1.5 Direkt- und Global-Bedingung [188].

Das AM0-Spektrum ist in Abbildung B.1 dargestellt und entspricht dem Sonnenspektrum außerhalb der Erdatmosphäre. Die Gesamtintensität beträgt dabei 1353 W/m^2 .

Das Sonnenspektrum ändert sich durch Absorptions- und Streuprozesse in der Atmosphäre, so dass in bestimmten Wellenlängenbereichen eine verminderte Lichtintensität den Erdboden erreicht. Des Weiteren beeinflusst der Einfallswinkel das Spektrum, da die Wegstrecke des Lichts innerhalb der Atmosphäre bei einem schrägen Einfall verlängert wird. In den USA oder Europa steht die Sonne nie im Zenith (AM1.0-Spektrum), so dass das so genannte AM1.5-Spektrum von der ASTM eingeführt wurde, bei dem der Einfallswinkel der Strahlung zum senkrechten Einfall um 48.2° verkippt ist. Das entsprechende Spektrum mit den wichtigsten absorbierenden Materialien ist in Abbildung B.1 dargestellt.

Werden Streuprozesse in der Atmosphäre mitberücksichtigt, so erhält man das Global-Spektrum (ASTM E892), ohne diesen Effekt das Direkt-Spektrum (ASTM E891). Beide Spektren sind in Abbildung B.2 zum Vergleich gezeigt.

Anhang C

Weitere Parameter im Hopping-Modell

Zusätzlich zur energetischen Unordnung σ können im Rahmen des Hopping-Modells weitere Parameter bestimmt werden. So die räumliche Unordnung Σ , die konzentrationsabhängig in Abbildung C.1 dargestellt ist. Da die gemessenen Werte stark schwanken und auch nur relativ ungenau zu bestimmen sind, wurde jeweils mittels linearer Regression (gepunktete Linie) eine Gerade durch die Messwerte gelegt, die im Rahmen der Fehler in Lage und Steigung für alle Fallentiefen übereinstimmen. Man kann folglich davon ausgehen, dass sich Σ über den gesamten Konzentrationsbereich nur unwesentlich ändert, also kaum ein Einfluss der Dotierungsmoleküle auf die sterischen Verhältnisse im Material vorhanden ist. Dies ist plausibel, da die verschiedenen TPD-Derivate eine sehr ähnliche räumliche Struktur aufweisen und auch die Dotierungskonzentration im Allgemeinen gering ist. Der Überlappparameter Γ sollte folglich nur in einem geringen Maße von der Dotierung beeinflusst werden.

Ein etwas anderes Verhalten zeigt die Nullfeldbeweglichkeit $\mu_0(T \rightarrow \infty)$, die gegen eine unendliche Temperatur extrapoliert wurde und in Abbildung C.2 (gefüllte Symbole) aufgetragen ist. Für kleine Fallentiefen (DMeO- und TMeO-TPD) ist sie nahezu konstant, wohingegen sie bei Dotierung mit tiefen Fallen (NTDATA) insbesondere für kleine Fallenkonzentrationen sehr hohe Werte in der Größenordnung von Eins annimmt. Dies erscheint bei dieser Materialklasse physikalisch nicht sinnvoll, da der Wert bei reinem DMe-TPD in der Größenordnung von nur $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ liegt. Für höhere Konzentrationen an NTDATA fällt dieser Parameter ab und stabilisiert sich schließlich bei einer Beweglichkeit, die der des undotierten Materials entspricht.

Die Werte der Konstanten C liegen im Rahmen der Fehler stabil bei etwa $10^{-4} (\text{cm}/\text{V})^{0.5}$, was einen in der Literatur üblichen Wert darstellt. Auch hier gibt es Abweichungen bei geringen Konzentrationen von NTDATA.

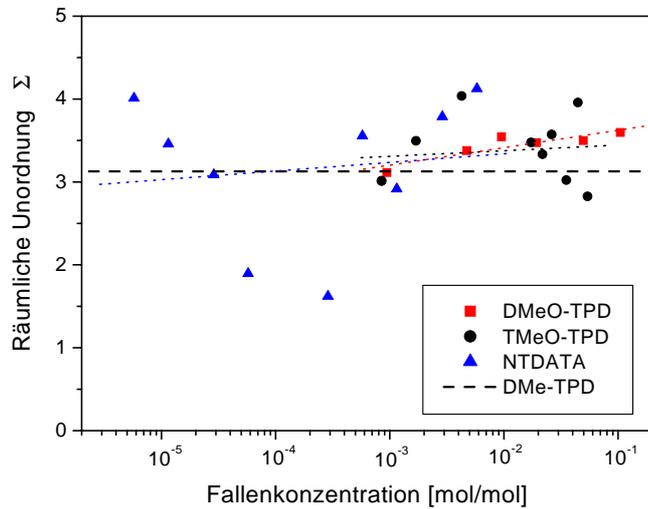


Abbildung C.1: Konzentrationsabhängige Werte des räumlichen Unordnungsparameters Σ .

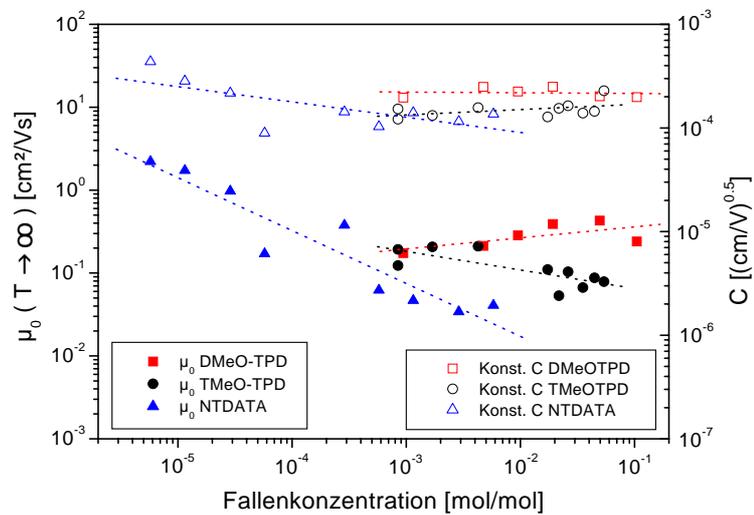


Abbildung C.2: Konzentrationsabhängige Werte von $\mu_0(T \rightarrow \infty)$ und der Konstanten C . Die gestrichelten Linien, sollen der besseren Übersicht dienen und wurden durch lineare Regression bestimmt.

Anhang D

Liste eigener Veröffentlichungen

[A]

Novel hole transporting poly(triphenyldiamine)s for application in hybrid solar cells

C. Jäger[†], R. Bilke[†], M. Heim[†], D. Haarer[†], H. Karickal[‡], M. Thelakkat[‡]

[†]Experimentalphysik IV, [‡]Makromolekulare Chemie I und Bayreuther Institut für Makromolekülforschung (BIMF), Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth

Proceedings SPIE-International Society of Optical Engineering **4108**, Organic Photovoltaics, 104–11 (2000)

Dye-sensitized hybrid solar cells with a nanoporous TiO₂ layer and different organic hole conducting polymers have been investigated. These hole transport materials (HTM) with low glass temperatures (T_G) are based on triphenyldiamines (TPD). To enhance the power conversion efficiency, the HTMs were doped. New low T_G TPD-based polymers were designed and synthesized with long alkoxy groups as sidechains or in the backbone, respectively, to investigate the influence of the soft alkoxy chains on the penetration behaviour into the nanoporous layer which has been studied by SEM. The effect of the penetration depth and wetting of the dye sensitized TiO₂ layer by HTM on the solar cell efficiencies have been investigated by I-V-characteristics and steady-state measurements. To improve the penetration, the polymers were heated above T_G . The performance of the cell is decreasing probably due to degradation of the dye during thermal treatment.

To enhance the conductivity of the hole transport materials, a Li salt has been used and this doped system was compared to a doped standard Grätzel cell with OMeTAD as HTM [16]. Crystallisation on the surface could be seen after storing the standard cell for some weeks.

[B]

Bicolor surface reliefs in azobenzene side-chain polymersC. Jäger[†], T. Bieringer[‡], S. J. Zilker[†][†]Experimentalphysik IV und Bayreuther Institut für Makromolekülforschung (BIMF), Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth[‡]Bayer AG, D-51368 LeverkusenApplied Optics **40** (11), 1776–8 (2001)

Holographic studies in azobenzene side-chain polymers reveal light-induced periodic surface reliefs at temperatures far below the glass transition temperature. We performed experiments with two-color holography on an azobenzene polymer. An intensive and linear polarized homogeneous blue pump beam illuminated the sample, and two red beams—outside the trans-azobenzene absorption—were used to inscribe the grating. A surface relief was obtained only with the pump beam on and only if its polarization was perpendicular to the writing beams. The findings are discussed in the frame of a recent mean-field model.

[C]

Influence of energy levels on the electronic properties of organic light harvesting devicesR. Bilke[†], A. Leicht[†], C. Jäger[†], M. Thelakkat[‡], C. Schmitz[‡], H. Karickal[‡], D. Haarer[†][†]Experimentalphysik IV, [‡]Makromolekulare Chemie I und Bayreuther Institut für Makromolekülforschung (BIMF), Universität Bayreuth, D-95440 BayreuthSynthetic Metals **124** (1), 91–3 (2001)

The charge carrier generation efficiency and the charge transfer rate at the interface between charge carrier generation layer (CGL) and charge transport layer (CTL) were determined in dependence of the energy gap between the highest occupied molecule orbital (HOMO) levels. The bilayer photoreceptors were characterized by the steady-state photoconduction method. The investigated photoreceptors contained 4,4'-(2,5-di-phenyl-1,3,4-oxadiazol)-bis(azo)-bis[3-hydroxy-(2H-benzimidazo(2,1-a)benz[d,e]isoquinolin-7-one)] as CGL. The energy gap between CGL and CTL was varied by employing seven different triphenylenediamine derivatives (TPDs). The charge carrier generation efficiency and charge transfer rate measured were plotted against the energy gap. The result could be explained by the Marcus theory for energy gaps larger than 0.65 eV.

[D]

Hybrid solar cells with novel hole transporting poly (triphenyldiamine)sC. Jäger[†], R. Bilke[†], M. Heim[†], D. Haarer[†], H. Karickal[‡], M. Thelakkat[‡][†]Experimentalphysik IV, [‡]Makromolekulare Chemie I und Bayreuther Institut für Makromolekülforschung (BIMF), Universität Bayreuth, D-95440 BayreuthSynthetic Metals **121** (1-3), 1543–4 (2001)

Dye-sensitized hybrid solar cells with a nanoporous TiO₂ layer and different organic hole conducting polymers based on triphenyldiamines (TPD) have been investigated. These hole transport materials (HTM) have low glass temperatures (T_G). The penetration behaviour of HTM into the nanoporous layer has been determined by scanning electron microscopy (SEM) measurements. The effect of the penetration depth and wetting of the dye sensitized TiO₂ layer by HTM on the solar cell efficiencies have been tested with I-V-characteristics and steady-state measurements. To improve the filling of the nanoporous layer, the polymers were heated above T_G . Although a higher penetration could be seen, the performance of the cell is decreasing, probably due to degradation of the dye during thermal treatment.

[E]

Preparation and investigation of the function of TiO₂ blocking layer in solid-state, dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cellsB. Peng[†], G. Jungmann[†], C. Jäger[‡], D. Haarer[‡], H.-W. Schmidt[†], M. Thelakkat[†][†]Makromolekulare Chemie I, [‡]Experimentalphysik IV und Bayreuther Institut für Makromolekülforschung (BIMF), Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth

Eingereicht bei Solar Energy Materials and Solar Cells

The preparation steps of solid-state dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells are standardized with respect to the blocking TiO₂ layer which is one of the important layers in such a multi-component solar cell. By varying the number of spraying cycles in the preparation of the blocking TiO₂ films, a series of samples with various blocking layer thicknesses was made. A linear increase in TiO₂ layer thickness with the number of spraying cycles was observed. Influences of the blocking TiO₂ layer thickness on the surface morphology were examined using scanning electronic microscope (SEM). The thickness of the blocking layers were also measured and confirmed with ellipsometry measurements. To

characterize the rectifying behavior of the blocking layer, cells with the structure, FTO/blocking TiO₂/HTL/Au, were prepared and their current (I)-voltage (U) properties were investigated. Solid state solar cells were also prepared with different blocking layer thicknesses and their photovoltaic properties were investigated in order to study the influence of the blocking layer thickness on solar cell performance. From the results, an optimum number of cycles of spray of 10 (hence a matching film thickness of 150 nm) of the blocking TiO₂ is suggested to obtain the best rectifying behavior and good photovoltaic properties of the corresponding solar cells. The automated procedures of preparing the blocking layer guarantees reproducibility in constant thickness and nature of this sensitive layer as seen in the current-voltage characters of the solar cells.

[F]

Charge transport and charge generation in the bulk and at interfaces: Discotic hole conductors versus amorphous hole conductors

D. Haarer[†], R. Bilke[†], M. Thelakkat[‡], C. Jäger[†],

[†]Experimentalphysik IV, [‡]Makromolekulare Chemie I und Bayreuther Institut für Makromolekülforschung (BIMF), Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth

Proceedings SPIE-International Society of Optical Engineering **4991**, Organic Photonic Materials and Devices V, 234–41 (2003)

We describe two methods by which discotic liquid crystalline (LC) triphenylene materials can be sensitized for wavelengths of the visible spectrum and the near IR. One way of doping is more conventional and uses bi-layers between the LC-system and an adjacent pigment layer. The second doping is achieved by a molecular doping with C₇₀. Here the influence of doping on the measured mobilities is much smaller as compared to the influence of doping measured in amorphous systems. We attribute this smaller influence of the C₇₀-doping on the mobility to a partial phase separation occurring between the LC-host material and the C₇₀-guest molecules. In our comparative experiments on doped dimethyl-triphenyldiamines (DMe-TPD) we can show that the magnitude of the trap depths for hole-trapping has a very large influence on the measured transport parameters.

[G]

Stereoselective Cyclopolymerization of Diynes: Smart Materials for Electronics and Sensors

J. O. Krause[†], D. Wang[‡], U. Anders[†], R. Weberskirch[†], M. T. Zarka[†], O. Nuyken[†], C. Jäger[#], D. Haarer[#], M. R. Buchmeiser[‡]

[†]Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe, Technische Universität München, D-85747 Garching, [‡]Institut für Analytische Chemie und Radiochemie, Universität Innsbruck, A-6020 Innsbruck, [§]Experimentalphysik IV, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth

Eingereicht

A series of heptadiynes was cyclopolymerized by Schrock initiators to produce poly(ene)s exclusively based on one single repetitive unit, i.e. 1,2-cyclopent-2-enylenvinylene. Polymers containing virtually solely 1,2-cyclopent-2-enylenvinylene units were obtained by various routes, e.g. by low-temperature-initiated cyclopolymerization of diethyldipropargyl malonate (DEDPM). A chiral poly(ene) was prepared from 4-(ethoxycarbonyl)-4-(1S, 2R, 5S)-(+)-menthyl-1,6-heptadiyne (ECMHD) to determine the configuration of the double bonds and the tacticity of the poly(ene) backbone. Poly(ECMHD) consisted of 96% 5-membered rings and possessed a tactic, alternating *cis-trans* structure. Alternatively, poly(DEDPM) exclusively based on 1,2-(cyclopent-1-enylene)vinylene units was prepared using MoCl₅-*n*-Bu₄Sn-EtOH-quinuclidine (1:1:5:1) and MoOCl₄-*n*-Bu₄Sn-EtOH-quinuclidine (1:1:2:1). The initiator efficiency of MoOCl₄-*n*-Bu₄Sn-EtOH-quinuclidine (1:1:2:1) was as high as 91%, the highest value ever reported for such systems. Multistage polymerizations of DEDPM indicated for both initiator systems that the catalytic species were active for at least 6 hours in the presence of the monomer yet did not fulfill the criteria of a truly living polymerization. Finally, a modification of the Grubbs-Hoveyda catalyst, Ru(CF₃COO)₂(CH-2-(2,4,5-(MeO)₃-C₆H₃)(SIMes) (SIMes=1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene) allowed the first ruthenium alkylidene-catalyzed living cyclopolymerization of DEDPM. The different initiators, their properties, the resulting polymerization systems as well as the physical properties of the resulting poly(ene)s are summarized.

[H] In Vorbereitung: The influence of traps on the transport properties of a Triphenyldiamine derivative.

C. Jäger[†], M. Thelakkat[‡], D. Haarer[†]

[†]Experimentalphysik IV, [‡]Makromolekulare Chemie I und Bayreuther Institut für Makromolekülforschung (BIMF), Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth

[I] In Vorbereitung: The influence of the mobility on the photovoltaic properties of hybrid solar cells

C. Jäger[†], B. Peng[‡], M. Thelakkat[‡], D. Haarer[†]

[†]Experimentalphysik IV, [‡]Makromolekulare Chemie I und Bayreuther Institut für Makromolekülforschung (BIMF), Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth

Literaturverzeichnis

- [1] M. T. Cicero. *De finibus bonorum et malorum liber secundus*, 105 (45 v. Chr.).
- [2] International Energy Agency (IEA). *Trends in Photovoltaic Applications in selected IEA countries between 1992 and 2001*. Report IEA - PVPS T1 - 11 (2002).
- [3] M. Grätzel. *Nature* **414**, 6861 (2001) 338–44.
- [4] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger und F. Wudl. *Science* **258**, 5087 (1992) 1474–6.
- [5] N. S. Sariciftci. *Prog. in Quant. Electr.* **19**, 2 (1995) 131–59.
- [6] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen und T. D. Fromherz. *Thin Sol. Films* **403-404** (2002) 368–72.
- [7] M. B. O'Regan und M. Grätzel. *Nature* **353**, 6346 (1991) 737–40.
- [8] J. Krüger, R. Plass, M. Grätzel und H. J. Matthieu. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2 (2002) 367–9.
- [9] E. W. McFarland und J. Tang. *Nature* **421**, 6923 (2003) 616–8.
- [10] M. Grätzel. *Nature* **421**, 6923 (2003) 586–7.
- [11] P. M. Borsenberger und D. S. Weiss. *Organic photoreceptors for xerography*. Marcel Dekker New York (1998).
- [12] M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz und K. Leo. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 22 (1998) 3202–4.
- [13] Z. D. Popovic, S. Xie, N. Hu, A. Hor, D. Fork, G. Anderson und C. Tripp. *Thin. Sol. Films.* **363**, 1-2 (2000) 6–8.

- [14] A. Nollau, M. Pfeiffer, T. Fritz und K. Leo. *J. Appl. Phys.* **87**, 9 (2000) 4340–3.
- [15] B. Maennig, M. Pfeiffer, A. Nollau, X. Zhou, K. Leo und P. Simon. *Phys. Rev. B* **64**, 19 (2001) 195208.
- [16] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer und M. Grätzel. *Nature* **395** (1998) 583–5.
- [17] U. Bach, K. De Cloedt, H. Spreitzer und M. Grätzel. *Adv. Mater.* **12**, 14 (2000) 1060–3.
- [18] A. J. Breeze, A. Salomon, D. S. Ginley, B. A. Gregg, H. Tillmann und H. H. Hörhold. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 16 (2002) 3085–7.
- [19] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, N. Teclemariam, D. J. Milliron, A. P. Alivisatos und K. W. J. Barnham. *Phys. Rev. B* **67**, 11 (2003) 115326.
- [20] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci und J. C. Hummelen. *Adv. Funct. Mater.* **11**, 1 (2001) 15–26.
- [21] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, T. Fromherz, F. Padinger, J. C. Hummelen, A. Dhanabalan, R. A. J. Janssen und N. S. Sariciftci. *Synth. Met.* **121**, 1–3 (2001) 1517–20.
- [22] U. Wolf, H. Bässler, P. M. Borsenberger und W. T. Gruenbaum. *Chem. Phys.* **222** (1997) 259–67.
- [23] P. M. Borsenberger, W. T. Gruenbaum, U. Wolf und H. Bässler. *Chem. Phys.* **234** (1998) 277–84.
- [24] N. von Malm, J. Steiger, R. Schmechel und H. von Seggern. *J. Appl. Phys.* **89**, 10 (2001) 5559–63.
- [25] N. von Malm, R. Schmechel und H. von Seggern. *Synth. Met.* **126**, 1 (2002) 87–95.
- [26] H. H. Fong, K. C. Lun und S. K. So. *Chem. Phys. Lett.* **353**, 5–6 (2002) 407–13.
- [27] H. Bässler. *Phys. stat. sol. (b)* **175**, 15 (1993) 15–56.
- [28] I. I. Fishchuk, A. K. Kadashchuk, H. Bässler und D. S. Weiss. *Phys. Rev. B* **66** (2002) 205208.
- [29] R. H. Bube. *Photoconductivity of Solids*. Wiley and Sons (1960).

- [30] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag (1999).
- [31] M. Pope und C. E. Swenberg. *Electronic processes in organic crystals*. 39. Oxford science publications: Monographs on the physics and chemistry of materials. Oxford, Clarendon Press (1982).
- [32] K. C. Kao und W. Hwang. *Electrical transport in solids*. Pergamon Oxford (1979).
- [33] V. Gebhardt. *Neuartige organische und anorganisch-nanokristalline Halbleitersysteme für Elektrolumineszenz-Anwendungen*. Dissertation. (1999).
- [34] A. G. Mückl (1999). Temperaturabhängigkeit der Bauelementcharakteristik organischer Leuchtdioden. Diplomarbeit.
- [35] H. Ishii, H. Oji, E. Ito, N. Hayashi, D. Yoshimura und K. Seki. *J. of Lum.* **87**, 9 (2000) 61–5.
- [36] K. Seki, N. Hayashi, H. Oji, E. Ito, Y. Ouchi und H. Ishii. *Th. Sol. Films* **393**, 1-2 (2001) 298–303.
- [37] K. Seki, E. Ito, H. Oji, D. Yoshimura, N. Hayashi, Y. Sakurai, Y. Hosoi, T. Yokoyama, T. Imai, Y. Ouchi und H. Ishii. *Synth. Met.* **119**, 1-3 (2001) 19–24.
- [38] E. Ito, H. Oji, N. Hayashi, H. Ishii, Y. Ouchi und K. Seki. *Appl. Surf. Sci.* **175** (2001) 407–11.
- [39] D. M. Pai und R. C. Enck. *Phys. Rev.* **11**, 12 (15.6.1975) 5163–74.
- [40] P. M. Borsenberger und A. I. Ateya. *J. Appl. Phys.* **49**, 7 (1978) 4035–40.
- [41] L. Onsager. *Phys. Rev.* **54** (1938) 554–7.
- [42] R. H. Batt, C. L. Braun und J. F. Hornig. *J. Chem. Phys.* **49**, 4 (1968) 1967–8.
- [43] P. M. Borsenberger, L. E. Contois und D. C. Hoesterey. *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 637.
- [44] P. M. Borsenberger, L. E. Contois und D. C. Hoesterey. *Chem. Phys. Lett.* **56** (1978) 574.
- [45] A. Schreiber. *Ladungsträgerfreisetzung und Ladungstransport in organischen Photorezeptoren auf Donor-Akzeptor Basis*. Dissertation. (1999).

- [46] *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*. Dietrich Haarer, Hans Wolfgang Spiess, Steinkopff Verlag (1995).
- [47] J. Pan. *Photoconductivity study on single-layer photoreceptors*. Dissertation. (2000).
- [48] K.-Y. Law. *Chem. Rev.* **93** (1993) 449–86.
- [49] J. Noolandi und K. M. Hong. *J. Chem. Phys.* **70**, 1 (1979) 3230–6.
- [50] C. Nasr, T. Taleb, R. M. Leblanc und S. Hotchandani. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 13 (1996) 1823–5.
- [51] A. K. Ghosh, D. L. Morel, T. Feng, R. F. Shaw und C. A. Rowe. *J. Appl. Phys.* **45**, 1 (1974) 230–6.
- [52] A. K. Ghosh und T. Feng. *J. Appl. Phys.* **49**, 12 (1978) 5982–9.
- [53] J. C. Rasaiah, J. B. Hubbard, R. J. Rubin und S. H. Lee. *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 652–62.
- [54] M. F. Lawrence, Z. Huang, C. H. Langford und I. Ordonez. *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 944–51.
- [55] R. C. Enck und G. Pfister. *Amorphous Chalcogenides* 215–302. Elsevier Scientific Publishing Co. (1976).
- [56] D. C. Hoesterey und G. M. Letson. *J. Phys. Chem. Sol.* **24** (1963) 1609–15.
- [57] M. A. Lampert und P. Mark. *Current injection in solids*. Academic Press, New York (1970).
- [58] H. Meier. *Organic Semiconductors: Dark- and Photoconductivity of Organic Solids*. Verlag Chemie GmbH (1974).
- [59] W. D. Gill. *Polymeric Photoconductors* 303–34. Elsevier Scientific Publishing Co. (1976).
- [60] F. Gutmann und L. E. Lyons. *Organic Semiconductors*. Robert. E. Krieger Publishing Company (1981).
- [61] R. Bilke. *Einfluss von Grenzflächen auf Ladungsträgererzeugung und -transport in sensibilisierten organischen Photorezeptoren*. Dissertation. (2001).
- [62] M. Grasruck (1999). Ladungstransport in photorefraktiven niedermolekularen Gläsern. Diplomarbeit.

- [63] T. Holstein. *Ann. Phys.* **8** (1959) 325.
- [64] L. B. Schein. *Phil. Mag. B* **65**, 4 (1992) 795–810.
- [65] D. H. Dunlap und V. M. Kenkre. *Chem. Phys.* **178** (1993) 67–75.
- [66] H. Scher und M. Lax. *Phys. Rev. B* **7**, 10 (1973) 4491–502.
- [67] H. Scher und E. W. Montroll. *Phys. Rev. B* **12**, 6 (1975) 2455–77.
- [68] H. Scher, M. F. Shlesinger und J. T. Bendler. *Phys. Today* **44** (1991) 26.
- [69] F. W. Schmidlin. *Phys. Rev. B* **16**, 6 (1977) 2362–85.
- [70] S. V. Novikov, D. H. Dunlap, V. M. Kenkre, P. E. Parris und A. V. Vannikov. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 20 (1998) 4472–5.
- [71] T. Tiedje und A. Rose. *Sol. Stat. Comm.* **37** (1980) 49–52.
- [72] G. Pfister und H. Scher. *Adv. Phys.* **27** (1978) 747.
- [73] H. Domes. *Transiente Photoleitung in dotierten Polymeren: Aspekte räumlicher und energetischer Unordnung*. Dissertation. (1988).
- [74] W. D. Gill. *J. Appl. Phys.* **43**, 12 (1972) 5033–40.
- [75] J. Frenkel. *Phys. Rev.* **54** (1938) 647.
- [76] L. Kador. *J. Chem. Phys.* **95**, 8 (1991) 5574–81.
- [77] R. H. Young. *Phil. Mag. B* **72**, 4 (1995) 435–57.
- [78] D. H. Dunlap, P. E. Parris und V. M. Kenkre. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3 (1996) 542–5.
- [79] A. Miller und E. Abrahams. *Phys. Rev.* **120**, 3 (1960) 745–55.
- [80] B. Hartenstein, H. Bässler, A. Jakobs und K. W. Kehr. *Phys. Rev. B* **54** (1996) 8574–9.
- [81] P. M. Borsenberger, L. Pautmeier und H. Bässler. *J. Chem. Phys.* **94**, 8 (1991) 5447–52.
- [82] Yu. N. Gartstein und E. M. Conwell. *Phys. Rev. B* **51**, 11 (1995) 6947–52.
- [83] D. H. Dunlap, V. M. Kenkre und P. E. Parris. *J. Imag. Sci. Techn.* **43** (1999) 437–43.
- [84] H. Bässler. *Phys. stat. sol. (b)* **107**, 1 (1981) 9–54.

- [85] P. M. Borsenberger, L. Pautmeier, R. Richert und H. Bässler. *J. Chem. Phys.* **94**, 12 (1991) 8276–8.
- [86] P. M. Borsenberger und J. J. Fitzgerald. *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 4815–9.
- [87] P. M. Borsenberger, L. T. Pautmeier und H. Bässler. *Phys. Rev. B* **48**, 5 (1993) 3066–73.
- [88] P. M. Borsenberger, M. R. Detty und E. H. Magin. *Phys. stat. sol. (b)* **185** (1994) 465–71.
- [89] S. Heun und P. M. Borsenberger. *Chem. Phys.* **200** (1995) 245–55.
- [90] P. M. Borsenberger und L. J. Rossi. *J. Chem. Phys.* **96**, 3 (1992) 2390–4.
- [91] P. M. Borsenberger und D. S. Weiss. *Organic Photoreceptors for Imaging Systems* Band 39 of *Optical Engineering*. Marcel Dekker (1993).
- [92] P. M. Borsenberger und H. Bässler. *J. Appl. Phys.* **75**, 2 (1994) 967–72.
- [93] P. M. Borsenberger, E. H. Magin und M. R. Detty. *J. Imag. Sci. Techn.* **39** (1995) 12–8.
- [94] S. Heun und P. M. Borsenberger. *Physica B* **216** (1995) 43–52.
- [95] B. Hartenstein, H. Bässler, S. Heun, P. Borsenberger, M. V. der Auweraer und F. C. D. Schryver. *Chem. Phys.* **191** (1995) 321–32.
- [96] P. M. Borsenberger und M. B. O'Regan. *Chem. Phys.* **200** (1995) 257–63.
- [97] P. M. Borsenberger, W. T. Gruenbaum, E. H. Magin und L. J. Sorriero. *Chem. Phys.* **195** (1995) 435.
- [98] P. M. Borsenberger, H.-C. Kan, E. H. Magin und W. B. Vreeland. *J. Imag. Sci. Tech.* **39**, 1 (1995) 6–10.
- [99] E. H. Magin, W. T. Gruenbaum und P. M. Borsenberger. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 7 (1996) 3930–6.
- [100] A. Nemeth-Buhin, C. Juhasz, V. I. Arkhipov und H. Bässler. *Phil. Mag. Lett.* **74**, 4 (1996) 295–302.
- [101] W. T. Gruenbaum, E. H. Magin und P. M. Borsenberger. *J. Imag. Sci. Techn.* **40**, 4 (1996) 310–7.
- [102] W. T. Gruenbaum, E. H. Magin und P. M. Borsenberger. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 5A (1996) 2704–8.

- [103] P. M. Borsenberger und W. T. Gruenbaum. *J. Poly. Sci. B: Poly. Phys.* **34** (1996) 575.
- [104] P. M. Borsenberger, E. H. Magin, J. A. Sinicropi und L.-B. Lin. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) 166–70.
- [105] G. Pfister, S. Grammatica und J. Mort. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 20 (1976) 1360–3.
- [106] J. Veres und C. Juhasz. *Phil. Mag. B* **75**, 3 (1997) 377–87.
- [107] S. Heun und P. M. Borsenberger. *J. Imag. Sci. Techn.* **43**, 3 (1999) 206–12.
- [108] W. Shockley und W. T. Read. *Phys. Rev.* **87**, 5 (1952).
- [109] H. Bäessler (2002). Persönliche Mitteilung.
- [110] P. M. Borsenberger, W. T. Gruenbaum, E. H. Magin, S. A. Visser und D. E. Schildkraut. *J. Polym. Sci. B* **37** (1999) 349–56.
- [111] P. M. Borsenberger, W. T. Gruenbaum, E. H. Magin und S. A. Visser. *Phys. stat. sol. (a)* **166** (1998) 835–42.
- [112] P. M. Borsenberger, E. H. Magin und S. A. Visser. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) 1945–9.
- [113] P. M. Borsenberger, W. T. Gruenbaum, E. H. Magin, D. E. Schildkraut und S. A. Visser. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 117–21.
- [114] P. M. Borsenberger, W. T. Gruenbaum, E. H. Magin, S. A. Visser und D. E. Schildkraut. *J. Imag. Sci. Techn.* **43**, 3 (1999) 201–5.
- [115] S. V. Novikov. *J. Imag. Sci. Techn.* **43**, 5 (1999) 444–9.
- [116] S. V. Novikov. *Phys. stat. sol. (b)* **218**, 43 (2000) 43–6.
- [117] B. Movaghar, M. Grünwald, B. Ries, H. Bäessler und D. Wurtz. *Phys. Rev. B* **33**, 8 (1986) 5545–54.
- [118] I. I. Fishchuk, D. Hertel, H. Bäessler und A. K. Kadashchuk. *Phys. Rev. B* **65** (2002) 125201.
- [119] I. I. Fishchuk. *Phil. Mag. B* **81**, 6 (2001) 561–8.
- [120] T. Nagase und H. Naito. *J. Appl. Phys.* **88**, 1 (2000) 252–9.
- [121] K. Naito, J. Ding und M. Okuda. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 14 (1994) 1830–2.

- [122] T. Nagase, K. Kishimoto und H. Naito. *J. Appl. Phys.* **86**, 9 (1999) 5026–35.
- [123] A. Kadashchuk, N. Ostapenko, V. Zaika und S Nespurek. *Chem. Phys.* **234**, 1-3 (1998) 285–96.
- [124] A. Kadashchuk, D. S. Weiss, P. M. Borsenberger, S. Nepurek, N. Ostapenko und V. Zaika. *Chem. Phys.* **247**, 2 (1999) 307–19.
- [125] A. Kadashchuk, N. Ostapenko, V. Zaika und P. M. Borsenberger. *J. Imag. Sci. Techn.* **43**, 3 (1999) 213–19.
- [126] A. Kadashchuk, D. S. Weiss, P. M. Borsenberger, N. Ostapenko, V. Zaika und Yu. Skryshevski. *Synth. Met.* **109**, 1-3 (2000) 177–80.
- [127] A. Kadashchuk, Yu. Skryshevski, A. Vakhnin, N. Ostapenko, V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova und H. Bässler. *Phys. Rev. B* **63**, 11 (2001) 115205.
- [128] M. Meier, S. Karg, K. Zuleeg, W. Brütting und M. Schwoerer. *J. Appl. Phys.* **84**, 1 (1998) 87–92.
- [129] J. Steiger, R. Schmechel und H. von Seggern. *Synth. Met.* **129**, 1 (2002) 1–7.
- [130] J. Hagen. *Neue photovoltaische Systeme mit nanokristallinen Halbleitern*. Dissertation. (1998).
- [131] B. O'Regan, V. Sklover und M. Grätzel. *J. Electrochem. Soc.* **148**, 7 (2001) 498–505.
- [132] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos und M. Grätzel. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 14 (1993) 6382–90.
- [133] R. Knödler, J. Sopka, F. Harbach und H. W. Grünling. *Sol. En. Mat. Sol. Cells* **30**, 3 (1993) 277–81.
- [134] A. Hagfeldt, B. Didriksson, T. Palmqvist, H. Lindström, S. Södergren, H. Rensmo und S. E. Lindquist. *Sol. En. Mat. Sol. Cells* **31**, 4 (1994) 481–8.
- [135] H. Lindström, H. Rensmo, S. Södergren, A. Solbrand und S. E. Lindquist. *J. Phys. Chem.* **100**, 8 (1996) 3084–8.
- [136] J. Hagen, W. Schaffrath, P. Otschik, R. Fink, A. Bacher, H.-W. Schmidt und D. Haarer. *Synth Met.* **89**, 3 (1997) 215–20.
- [137] J. Krüger, U. Bach und M. Grätzel. *Adv. Mater.* **12**, 6 (2000) 447–51.

- [138] J. Krüger, R. Plass, L. Cevey, M. Piccirelli, M. Grätzel und U. Bach. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 13 (2001) 2085–7.
- [139] M. Thelakkat (2002). Persönliche Mitteilung.
- [140] R. Bilke, A. Leicht, C. Jäger, M. Thelakkat, C. Schmitz, H. Karickal und D. Haarer. *Synth. Met.* **124**, 1 (2001) 91–3.
- [141] B. A. Gregg und M. C. Hanna. *J. Appl. Phys.* **93**, 6 (2003) 3605–14.
- [142] M. Granström, K. Petrisch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson und R. H. Friend. *Nature* **395** (1998) 257–60.
- [143] C. M. Ramsdale, J. A. Barker, A. C. Arias, J. D. MacKenzie, R. H. Friend und N. C. Greenham. *J. Appl. Phys.* **92**, 8 (2002) 4266–70.
- [144] J. A. Barker, C. M. Ramsdale und N. C. Greenham. *Phys. Rev. B* **67**, 7 (2003) 075205.
- [145] G. G. Malliaras, V. V. Krasnikov, H. J. Bolink und G. Hadziioannou. *Phys. Rev. B* **52**, 20 (1995) 324.
- [146] S. J. Zilker, M. Grasruck, J. Wolff, S. Schloter, A. Leopold, M. A. Kol'chenko, U. Hofmann, A. Schreiber, P. Strohrriegl, C. Hohle und D. Haarer. *Chem. Phys. Lett.* **306** (1999) 285–90.
- [147] R. Bilke (1998). Photoleitungsexperimente an Zweischicht-Photorezeptoren. Diplomarbeit.
- [148] Oriel Corporation. *Solar Simulation*. Oriel Corporation, Stratford, CT U.S.A (1993).
- [149] L. Bergmann und C. Schäfer. *Optik*. Walter de Gruyter (1978).
- [150] T. Gerfin und M. Grätzel. *J. Appl. Phys.* **79**, 3 (1996) 1722–9.
- [151] M. Stolka, J. F. Yanus und D. M. Pai. *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 4707.
- [152] M. van der Auweraer, F. C. D. Schryver, P. M. Borsenberger und J. J. Fitzgerald. *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 8808–11.
- [153] S. Heun, H. Bässler und P. Borsenberger. *Chem. Phys.* **200** (1995) 265–70.
- [154] T. Deinzer (1997). Ladungstransport in molekular dotierten Polymeren. Diplomarbeit.
- [155] C. Adachi, T. Tsutsui und S. Saito. *Appl. Phys. Lett.* **55**, 15 (1989) 1489–91.

- [156] Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami und K. Imai. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 7 (1994) 807–9.
- [157] C. Adachi, K. Nagai und N. Tamoto. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 20 (1995) 2679–81.
- [158] E. Aminaka, T. Tsutsui und S. Saito. *J. Appl. Phys.* **79**, 11 (1996) 8808–15.
- [159] A. Bacher, R. Fink, P. Pösch, H.-W. Schmidt, M. Thelakkat, I. Bleyl und D. Haarer. *Cyclic Voltammetry and Time of Flight Studies of New Organic Hole Transporting and Electron Transporting Materials - Structure Device Properties in Light Emitting Diodes*. Wissenschaft und Technik Verlag (1996).
- [160] M. Thelakkat, R. Fink, P. Pösch, J. Ring und H.-W. Schmidt. *Polym. Prep.* **38**, 1 (1997) 394.
- [161] G. Gu, Z. Shen, P. E. Burrows und S. R. Forrest. *Adv. Mater.* **9**, 9 (1997) 725–8.
- [162] A. Bacher, I. Bleyl, C. H. Erdelen, D. Haarer, W. Paulus und H.-W. Schmidt. *Adv. Mater.* **9**, 13 (1997) 1031–5.
- [163] T. Izumizawa, M. Uchida, K. Furukawa, S. Naka, H. Okada und H. Onnagawa. *Polym. Adv. Technol.* **8** (1997) 449–53.
- [164] T. Uemura, N. Okuda, H. Kimura und Y. Okuda. *Polym. Adv. Technol.* **8** (1997) 437–42.
- [165] C. Schmitz, M. Thelakkat und H.-W. Schmidt. *Adv. Mater.* **11**, 10 (1999) 821–6.
- [166] P. M. Borsenberger. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **228** (1993) 167–73.
- [167] P. M. Borsenberger, E. H. Magin, M. van der Auweraer und F. C. de Schryver. *Phys. stat. sol (a)* **140** (1993) 9–47.
- [168] K. Naito und A. Miura. *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 6240–8.
- [169] M. Thelakkat, R. Fink, F. Haupner und H.-W. Schmidt. *Makromol. Symp.* **125** (1997) 157–64.
- [170] M. Thelakkat und H.-W. Schmidt. *Adv. Mater.* **10** (1998) 219–23.
- [171] M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H.-G. Notthofer, U. Scherf und A. Yasuda. *Adv. Mater.* **11**, 8 (1999) 671–5.

- [172] M. K. Nazeeruddin, P. Liska, J. Moser, N. Vlachopoulos und M. Grätzel. *Helv. Chim. Acta* **73**, 6 (1990) 1788–1803.
- [173] R. Argazzi, C. A. Bignozzi, T. A. Heimer, F. N. Castellano und G. J. Meyer. *Inorg. Chem.* **33**, 25 (1994) 5741–9.
- [174] R. Argazzi, C. A. Bignozzi, T. A. Heimer, F. N. Castellano und G. J. Meyer. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 47 (1995) 11815–6.
- [175] M. Heim (1999). Charakterisierung photovoltaischer Hybrid-Systeme aus sensibilisierten Nanopartikel und organischen Lochleitern. Diplomarbeit.
- [176] C. Jäger, R. Bilke, M. Heim, D. Haarer, H. Karickal und M. Thelakkat. *Proceedings SPIE* **4108** (2001) 104–11.
- [177] C. Jäger, R. Bilke, M. Heim, D. Haarer, H. Karickal und M. Thelakkat. *Synth. Met.* **121**, 1-3 (2001) 1543–4.
- [178] L. Kavan und M. Grätzel. *Electr. Acta* **40**, 5 (1995) 643–52.
- [179] M. Okuya, K. Nakade und S. Kaneko. *Sol. En. Mat. Sol. Cells* **70**, 4 (2002) 425–35.
- [180] B. Peng, G. Jungmann, C. Jäger, D. Haarer, H.-W. Schmidt und M. Thelakkat. *Sol. Energ. Mat. and Sol. Cells, eingereicht* (2003).
- [181] C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover und M. Grätzel. *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 12 (1997) 3157–71.
- [182] M. K. Debe. *Prog. Surf. Sci.* **24**, 1-4 (1987) 1–282.
- [183] D. Poplavskyy und J. Nelson. *J. Appl. Phys.* **93**, 1 (2003) 341–6.
- [184] J. Bondkowski, I. Bleyl, D. Haarer und D. Adam. *Chem. Phys. Lett.* **283** (1998) 207–14.
- [185] A. Ioannidis und J. P. Dodelet. *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 891–900.
- [186] A. Ioannidis und J. P. Dodelet. *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 5100–7.
- [187] M. Thelakkat (2003). Persönliche Mitteilung.
- [188] (2003). <http://rredc.nrel.gov/solar/standards/>.

Nachwort

Die letzte Messkurve ist ausgewertet und die letzte Textzeile ist geschrieben ... eigentlich kann man es selber noch gar nicht glauben, aber es ist geschafft! Vier Jahre sind vorbei und es ist wirklich ein sehr gutes Gefühl, das erste ausgedruckte Exemplar dieser Arbeit in den Händen zu halten. In diesem Moment möchte ich natürlich auch allen danken, ohne deren Hilfe es wohl kaum möglich gewesen wäre, diese Arbeit mit Erfolg abzuschließen.

Zu aller erst gilt mein Dank meinen Eltern, die es mir durch ihre weit reichende Unterstützung immer ermöglichten, ohne finanzielle Engpässe zu studieren und zu promovieren. Dabei möchte ich mich auch bei den vielen Verwandten bedanken, die mir ebenfalls sehr geholfen haben.

Eine sehr sehr wichtige Rolle in meinem Leben spielt meine Freundin Kerstin. Sie hat mich durch die Höhen und Tiefen der Promotion begleitet, mich immer unterstützt und mir sehr viel Halt gegeben. Sie ist auch dafür verantwortlich, dass die neue Rechtschreibung in dieser Arbeit wirklich Anwendung gefunden hat.

Bei meinem Doktorvater Prof. Haarer möchte ich mich sehr herzlich für das in mich gesetzte Vertrauen bedanken. Er hat mir die Möglichkeit gegeben, mich unter seiner 'Obhut' weiter zu entwickeln. Es ist sicher nicht selbstverständlich in einer Gruppe zu arbeiten, in der man seine Ziele ohne finanzielle Sorgen und mit großer wissenschaftlicher Freiheit verwirklichen kann. Durch die Vielzahl von Reismöglichkeiten und der übertragenen Verantwortung für diverse Projekte konnte ich sehr viel lernen, so dass ich hoffentlich fit bin für das wirkliche Leben, in dem so metaphorische Regeln wie 'Ober sticht Unter' den Alltag bestimmen.

Ohne die richtigen Kollegen am Lehrstuhl geht es natürlich auch nicht. So möchte ich mich vor allem bei den letzten beiden Mit-Mohikanern der AG Haarer, bei dem André und dem Ulrich bedanken. Denn auch sie haben Freud und Leid einer Dissertation sowie das Nomadenleben im NW II miterlebt und wissen daher was es heißt, die Zelte abzubrechen und an neuer Wirkungsstätte wieder aufzubauen. Darüber hinaus haben sie mir bei vielen kleinen und großen Problemen geholfen

und vor allem diese Arbeit Korrektur gelesen. Vielen Dank auch an Lothar und seine Truppe.

Von Bedeutung sind natürlich so wichtige Einrichtungen wie die Kaffeerrunde, das Lehrstuhlkino oder das 'wöchentliche' Profi-Fußball-Turnier (ich bin leider über den Amateur-Status nie hinausgekommen ...), bei deren Teilnehmern ich mich für viele lustige Stunden sehr bedanken möchte. Für das meist ausgesprochen gute Lehrstuhlklima sollte es von mir natürlich für alle Mitstreiter ein extra Lob geben.

Ohne die Hilfe von Muku Thelakkat hätte ich wohl nichts zum (m)essen gehabt. War echt scharfes Zeug, was du da gekocht hast ;-). Vielen Dank für die immer gute Zusammenarbeit, die insbesondere beim B4-Projekt zu wirklich schönen Ergebnissen geführt hat.

Nicht vergessen möchte ich, Bin Peng besonders zu danken, der in wirklicher Sysiphus-Arbeit die Hybridzellen hergestellt hat. Ohne ihn wäre mir eine Anwendung der Materialien wohl kaum gelungen. Mögen dir die Apparaturen weiterhin gute Dienste erweisen.

Auch die ganze Arbeitsgruppe der MC I wird mir aufgrund der sehr angenehmen Stunden im Nachbargebäude in guter Erinnerung bleiben. Ich habe mir übrigens oft gewünscht, dass der einst geplante und nicht verwirklichte Übergang von der Kaffecke zur MC verwirklicht worden wäre! Allerdings hätte ich dann jetzt ein paar Kilo mehr auf die Waage gebracht!

Das Mittagessen mit meinen 'Theoretikerfreunden', vor allem mit Günter und Martin werde ich sicher sehr vermissen. Ganz zu schweigen von den Spieleabenden und dem japanischen Essen von Yumino. Ich bin zwar deswegen immer noch kein Freund der theoretischen Physik, aber immerhin weiß ich jetzt, dass man mit deren Abgesandten trotzdem interessante Gespräche führen und auch sonst viel Spaß haben kann ;-).

Darüber hinaus möchte ich mich besonders bei Angela und Thomas, Anton, Stefan und allen anderen Freunden für die schöne Zeit in Bayreuth bedanken.

Auch wenn sie mich mittlerweile schon einige Zeit 'einsam' in der Photoleitung zurückgelassen haben, möchte ich mich doch noch an zwei frühere Kollegen erinnern. Roland, der mir die ersten Photoleitungsschritte gezeigt und mir einige Projekte übertragen hat, und Volker, der leider damit Recht hatte, dass niemand, der auf dem selben Platz in dieser Denzelle saß, schneller als in vier Jahren promoviert hat. Und ich hatte es mir doch soooo vorgenommen, diesen 'Fluch' zu durchbrechen ...

Ein 'Arigato gozaimasu' an die Arbeitsgruppe von Prof. Hanna in Yokohama dafür, dass ich ein echter Japan-Fan geworden bin!

Danke Dieter für einen guten Tip zur rechten Zeit und dass du das Hin und Her um die Laser mit mir durchgestanden hast.

Der materielle Treibstoff für meine Arbeit kam vor allem von der DFG und dabei insbesondere von Frau Buntkowski, die mich stets mit DM, Euros und einem netten Gespräch versorgte.

Vielen Dank auch für die Unterstützung durch die Sekretärinnen Evelyn, Karin und Monika sowie die Techniker Antje, Michel, Renate, Waltraud und Werni, die einem viele Kleinigkeiten abnahmen und so für einen reibungslosen Arbeitsablauf sorgten.

Hervorheben möchte ich dabei Clarissa Abetz, die mit ihrer unbeschreiblichen Art so manchen Schnappschuss der nanoporösen Schicht mit dem REM eingefangen hat. 'The judge' Wolfgang Richter, mit dem ich so manche Inventarisierungsliste ausgearbeitet habe und der mich zu diversen Lehrverpflichtungen 'verdonnert' hat. Manchmal hats sogar Spaß gemacht! Danke meinem Namenskollegen Klaus für die vielen Aufdampfschichten aus edlen Metallen, die viel zu meiner Arbeit beigetragen haben.

Vor den Mitarbeitern der Mechanik- und Elektronikwerkstatt möchte ich ebenfalls den Hut ziehen. Sie haben wirklich ausgezeichnete Arbeit geleistet und darüber hinaus auch gerne mal einen eiligen Auftrag dazwischen geschoben, worüber ich mich immer sehr gefreut habe.

Zum Schluss hoffe ich, dass ich niemanden vergessen habe. Wenn doch, dann sei hier nochmals ein 'Danke' angebracht.

ENDE