



Organisch/anorganische Hybridstrukturen für potentielle Hochleistungszellen „OPV-Hybride“

Verbundprojekt im Rahmen der Förderinitiative „Organische Photovoltaik, OPV“
des BMBF

Schlussbericht zum Teilprojekt
Technische Universität Darmstadt, AG Jaegermann/Mayer

Herstellung und Charakterisierung organisch / anorganischer
Hybridstrukturen für photovoltaische Anwendungen

Förderkennzeichen: 03SF0339A

1. 10. 2008 - 31. 01. 2012

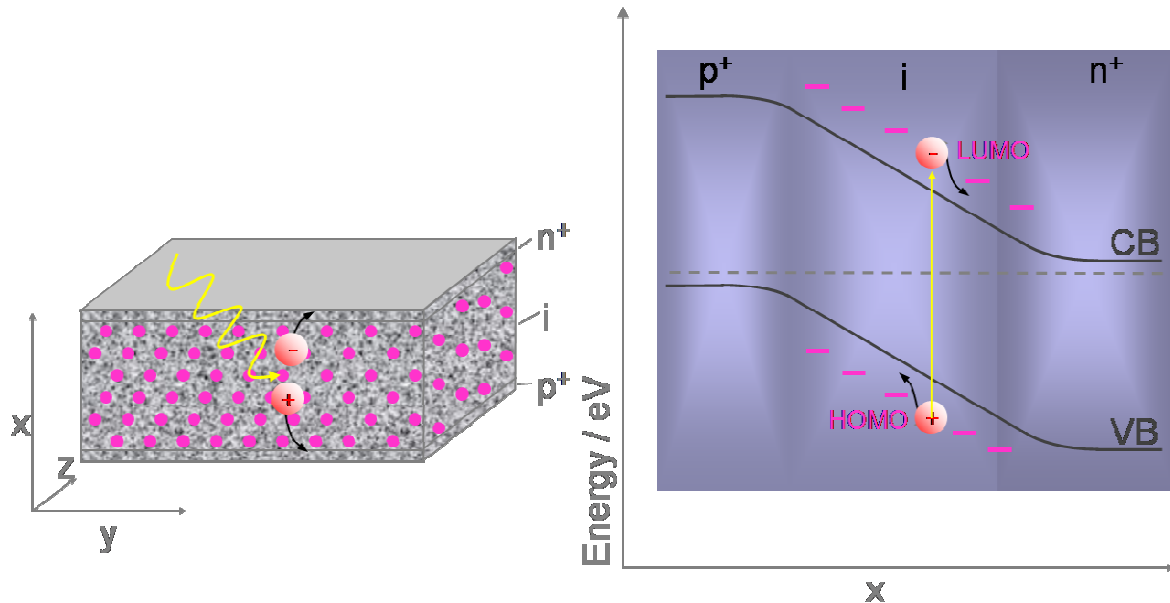
I. Kurze Darstellung der Ziele und Aufgabenstellung

I.1 Aufgabenstellung

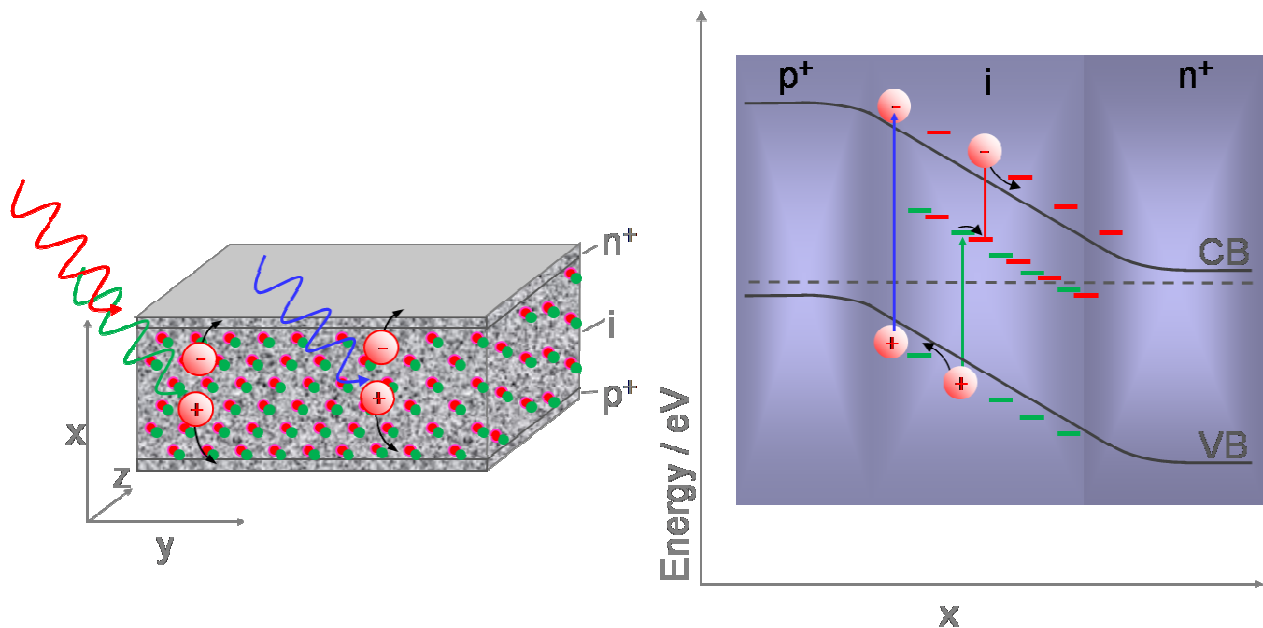
Ziel des Verbundprojektes „Organisch/anorganische Hybridstrukturen für potentielle Hochleistungssolarzellen“, kurz „OPV-Hybride“, war die grundlegende Erforschung und Entwicklung anorganisch-organischer Hybridsysteme zur photovoltaischen Energiewandlung. Mit diesen funktionalen Hybridsystemen wurde der Ansatz verfolgt, die sehr guten und flexibel einstellbaren Lichtabsorptionseigenschaften der organischen Phase mit dem verlustarmen Ladungstransport in der anorganischen Phase zu kombinieren und so den Materialeinsatz und damit die Kosten von künftigen Generationen von Solarzellen zu minimieren bzw. ihre Leistung zu steigern. Im Verbundprojekt wurden dazu drei Realisierungskonzepte verfolgt: 1. Volumensensibilisierung einer Halbleiterschicht mit indirekter Energielücke aus mikrokristallinem Silizium ($\mu\text{-Si}$), 2. Grenzflächensensibilisierung eines mesoskopischen Elektronenleiters wie TiO_2 oder ZnO im Kontakt zu einem Lochleiter, entweder lochleitendes Polymer oder anorganischer p-Halbleiter und 3. Zweistufen-Volumensensibilisierung eines direkten Halbleiters mit größerer Energielücke durch Einbau organischer Dyadenmoleküle. Zentral für die angestrebten PV-Anwendungen waren dabei die Bestimmung der chemischen und elektronischen Kopplung der organischen und anorganischen Phasen sowie deren zielgerichtetes „engineering“ durch Variationen der synthetisierten organischen Absorber sowie der Herstellungsparameter von Grenzflächen und ersten Bauteilstrukturen.

Im Rahmen dieses Gesamtprojekts bestand der Beitrag des Teilprojekts der Technischen Universität Darmstadt (AG Jaegermann/Mayer) in der materialwissenschaftlichen Herstellung und Charakterisierung, insbesondere durch Photoelektronenspektroskopie PES, der Materialien für Volumensensibilisierung des Konzeptes 1 und für Zweistufensensibilisierung des Konzeptes 3. Insbesondere sollte mittels Photoelektronenspektroskopie, auch unter Verwendung von

Synchrotronstrahlung, die chemische Wechselwirkung und die energetische Anpassung der organischen und anorganischen Phasen bestimmt werden, um daraus Zielparameter für die Synthese optimierter Perylen-Farbstoffe (Verbundpartner AG Würthner) vorzugeben. Zur weiteren optischen Charakterisierung durch die Verbundpartner AG Eichberger in Berlin und AG Bauer in Oldenburg sollten Schichten der Einzelmaterialien sowie von Hybridensystemen auf geeigneten Substraten abgeschieden werden.



OPV-Hybride Konzept 1: Volumensensibilisierung des schwach absorbierenden indirekten Dünnschicht-Halbleiters $\mu\text{-Si}$ mit stark absorbierenden organischen Molekülen. Links: p-i-n Bauteilstruktur. Rechts: Energiediagramm mit Absorption im Farbstoff und Ladungstransfer in die Bänder des Halbleiters.



OPV-Hybride Konzept 3: Zweistufensensibilisierung einer direkten Dünnschicht-II-VI-Halbleiter-Matrix. Links: p-i-n-Bauteilstruktur. Rechts: Energiediagramm mit erster Stufe: Absorption im Donor und Elektrontransfer zum Akzeptor. Zweite Stufe: Absorption im Akzeptor und Elektrontransfer zur Matrix. Hochenergetische Photonen werden direkt von der II-VI-Matrix absorbiert.

I.2 Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Arbeitsgruppe Jaegermann beschäftigt sich seit vielen Jahren mit der Herstellung und Charakterisierung von Dünnschichtsolarzellen, seit 2003 auch unter Verwendung organischer Absorber. Die Aktivitäten zur organischen Photovoltaik werden von Dr. Thomas Mayer geleitet. Im Vordergrund steht die elektronische und chemische Charakterisierung von Grenzflächen der eingesetzten Halbleiter-Absorber, Hetero-Kontakten, transparenten Leitern und Metallkontakte. Hierzu betreibt die Arbeitsgruppe mehrere „Integrierte Systeme“, auch am Elektronenspeicherring BESSY in Berlin, in denen die Grenzflächen hochrein präpariert und mittels Photoelektronenspektroskopie extrem ober- bzw. grenzflächenempfindlich analysiert werden können. Aus den PES-Daten werden chemische Wechselwirkungen, insbesondere aber die für optoelektronische Mehrschichtbauteile entscheidenden Banddiagramme abgeleitet. Zusätzlich werden in der AG Rastersonden- und optoelektrische Methoden eingesetzt und weitere Morphologie-Charakterisierungsmethoden am Fachbereich Materialwissenschaft der TU-Darmstadt wie z.B. Raman-Spektroskopie genutzt.

I.2.1 Volumensensibilisiertes $\mu\text{c-Si}$

Das weitaus am meisten eingesetzte Material für Solarzellen ist Silizium. Auch in Zweite-Generation-Solarzellen wird Silizium verwendet, das als Dünnschichtabsorber in polymorpher Form - amorph und mikrokristallin - aus Silan abgeschieden wird. Hier sind in großem Maßstab kommerzielle Solarmodule erhältlich. Im Rahmen eines von der VolkswagenStiftung geförderten Projekts (2002-2005) konnte in der AG Jaegermann/Mayer ein Reaktor für die Abscheidung von Dünnschichtsilizium mittels „hot wire“ aktivierter CVD aufgebaut werden. Dieser Reaktor bildete die experimentelle Grundlage für das jetzige Projekt. Im Vorprojekt konnte in explorativen Arbeiten nachgewiesen werden, dass Si/Farbstoff anorganisch/organische Hybride darstellbar sind. Für die dort schwerpunktmäßig untersuchte Kombination Si/ZnPc war allerdings die relative energetische Positionierung der HOMO-LUMO-Zustände zu den Halbleiter-Bandkanten für die Ladungsträgerinjektion nicht geeignet. Dies haben wie nachfolgend durchgeführte Photoemissionsmessungen zur energetischen Bandanpassung gezeigt. Mit der Synthesegruppe AG Würthner im Verbund sollten nun die dort erfolgreich für OPV entwickelten Perylene (Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylicdiimides PBI oder PTCDI) interaktiv an die Erfordernisse der Volumensensibilisierung angepasst werden.

I.2.2 Zweistufensensibilisierung

Mit Ausnahme von Tandemstrukturen und verwandten Schichtsystemen liegen keine experimentell vielversprechenden Dritte-Generation-Solarzellen vor, die anstreben, das durch die Energielücke eines einzelnen Halbleitermaterials begrenzte Wirkungsgrad-Limit durch Mehrstufenprozesse zu überschreiten. Einige Ansätze versuchen den anorganischen Halbleiter zu modifizieren. Für Zweistufenkonzepte erscheint insbesondere die Nutzung von eingebauten anorganischen Defektzuständen oder Zwischenbändern in der Bandlücke des anorganischen Halbleiters großer Bandlücke eine reale Perspektive zu sein. Dagegen ist die Nutzung mehrerer Photonen zur Anregung eines Elektrons in zwei Stufen in organischen Donor-Akzeptor-Systemen in Lösung nachgewiesen und wird in der Photosynthese genutzt. Allerdings stehen bisher keine Donor-Akzeptor Dyaden zur Verfügung, die sich verdampfen und so in eine anorganische Matrix einbauen lassen. Im Rahmen einer Diplomarbeit (Eric Mankel AG Jaegermann/Mayer) konnte gezeigt werden, dass Phthalozyanine in den II-VI Halbleiter mit großer, direkter Energielücke ZnSe unter Beibehaltung ihrer chemischen Struktur und ihrer optischen Absorptions-

eigenschaften eingebaut werden können. Daher sollte jetzt gezeigt werden, dass sich durch Co-Verdampfen der Donor- und Akzeptormonomere auf ein II-VI Halbleitersubstrat Dyaden bilden und diese in eine anorganische Matrix eingebaut werden können. Auch hier sollten mit der Partner-AG Würthner Perylen-Derivate interaktiv an die Erfordernisse der Zweistufensensibilisierung angepasst werden. Zusätzliche Charakterisierungsmethoden insbesondere der Verbundpartner-AGs Bauer, Eichberger und Guldi sollten genutzt werden, um die Zweistufensensibilisierung nachzuweisen.

Die Ladungsträgertransporteigenschaften der im Vorprojekt mittels PVD abgeschiedenen anorganischen Halbleitermatrix ZnSe erwiesen sich als nicht ausreichend. Da in der AG Jaegermann auch ZnTe für Dünnschichtsolarzellen erforscht wird, sollte nun ZnTe als II-VI Halbleitermatrix genutzt werden.

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Für jeweils eines der beiden Teilprojekte „Volumensensibilisiertes $\mu\text{-Si}$ “ und „Zweistufensensibilisierung“ konnten die Doktoranden Andreas Decker und Andreas Naumann nach Darmstadt gewonnen werden. Zentrale Aufgabe in beiden Projekten war die Herstellung von Schichten der anorganischen und spezifisch synthetisierten organischen Ausgangsmaterialien (AG Würthner) sowie von Hybridschichten zur Charakterisierung in Darmstadt, aber auch bei den Partnergruppen insbesondere in Oldenburg (AG Bauer) und Berlin (AG Eichberger).

I.3.1 Volumensensibilisiertes $\mu\text{-Si}$

AP1: Deposition $\mu\text{-Si}$

Eine im Rahmen eines Vorgängerprojektes (VolkswagenStiftung 2003-2005) installierte Anlage zur „hot wire“ aktivierten CVD von amorphem und $\mu\text{-Si}$ wurde nach längerem Stillstand überholt und wieder eingefahren. Auf dem Statusmeeting 2 im Juli 2009 in Erlangen konnten Ergebnisse zur Kristallinität der ersten im Rahmen des Projektes abgeschiedenen Si-Schichten vorgestellt werden.

AP2: Deposition Hybridkomposite Si-Sensibilisator

Um an die Vorarbeiten anzuknüpfen und rasch mit der Hybridabscheidung beginnen zu können sollten zunächst kommerziell erhältliche Phthalocyanine in die Si-Matrix eingebaut werden. Da aus den Vorarbeiten bekannt war, dass HOMO und LUMO von unsubstituiertem ZnPc energetisch zu hoch gegenüber Si-Valenz- und Leitungsband liegen, sollte F_4ZnPc (Peter Erk, BASF) eingesetzt werden. Parallel sollten erste Perylene der synthetisch arbeitenden Gruppe Würthner hinzukommen und mit Kenntnis der elektronischen und chemischen Ergebnisse aus der Photoemission interaktiv im Laufe des Projektes für die Volumensensibilisierung optimiert werden. Erste Ergebnisse zum Hybridsystem Si-CuPc konnten auf dem Statusmeeting 3 im Januar 2010 in Berlin kommuniziert werden. Nach Verwerfen der elektronisch zwar angepassten, aber chemisch instabilen Chlor substituierten PTCDI konnten Ergebnisse zu Kompositen mit Phenoxy-Allyl-PTCDI auf dem Statusmeeting 5 im Januar 2011 in Dresden den Verbundpartnern vorgestellt werden. Die Allyl-Gruppe war dabei als mögliche reaktive Ankergruppe zu inneren Si-H Bindungen in polymorphem Silizium vorgesehen.

AP3: Bauelementstrukturen

Als einfache Modellstruktur war die Abscheidung von sensibilisierten Si Filmen auf kommerziell erhältlichen p^+ dotierten a-Si- oder TCO-Schichten und die Deposition eines metallischen

Rückkontaktes vorgesehen. Da von den untersuchten kommerziellen Frontkontaktmaterialien ITO, p-aSiC:H, FTO und AZO das AZO auf Glas den höchsten, wenn auch sehr geringen, photovoltaischen Wirkungsgrad bei AM1.5 Beleuchtung von 0,04% erbrachte, wurde AZO als Frontkontakt gewählt. Erste Messungen von Quanteneffizienzspektren an reinem $\mu\text{-Si}$ und $\mu\text{-Si}$ mit F_4ZnPc Zwischenschicht konnten auf dem Statusmeeting 6 im Juli 2011 in Würzburg, und mit PA-PTCDI Zwischenschichten auf dem Statusmeeting 7 im November 2011 in Darmstadt vorgestellt werden.

AP4: Charakterisierung

Die Möglichkeit des Transfers des optisch generierten Elektron-Lochpaares vom Farbstoff in das Si-Leitungs- und Valenzband erfordert eine geeignete Anpassung der Farbstoff Valenzzustände an die Bänder von Silizium. Diese Anpassung sollte für die im Rahmen des Projektes synthetisierten Farbstoffe mittels U-, X- und SX-PS sowie IPE ermittelt werden. Im Rahmen des Projektes konnte am Darmstädter Integrierten System für Materialforschung DAISY-Mat ein veraltetes XPS Gerät erneuert werden. Es wurden die in der AG Würthner spezifisch synthetisierten Perylene $\text{Cl}_4\text{Methyl-PTCDI}$, $\text{Cl}_4\text{Allyl-IPTCDI}$, (Phenoxy-Allyl-) PA-PTCDI und (Phenoxy-Propyl-) PP-PTCDI hinsichtlich der energetischen Lage der Valenzorbitale gegenüber den Silizium-Bandkanten und ihrer chemischer Wechselwirkung mit $\text{Si}(111):\text{H}$ vermessen. Die X- und U-PS Messungen wurden in Darmstadt am integrierten System DAISY-Mat gemessen. SX-PS Messungen an SoLiAS (BMBF Förderkennzeichen 05KS4RDA/0) am Speicherring BESSY II in Berlin durchgeführt. Als Substrat wurde die wasserstoffterminierte $\text{Si}(111):\text{H}$ Einkristall-Oberfläche als Modell für die zu erwartenden H-terminierten inneren Oberflächen in den volumensensibilisierten Hybriden verwendet. Die mittels eines Ätzprozesses erzeugte $\text{Si}(111):\text{H}$ Oberfläche musste ihrerseits eingehend bezüglich elektronischer, chemischer und struktureller Eigenschaften charakterisiert werden. Die Allyl-Derivate wurden synthetisiert um eine Ankergruppe für die Si:H Oberfläche einzubauen, die den Ladungstransfer begünstigen sollte. Allerdings konnte keine chemisch reagierte Si-Spezies gefunden werden, sodass konstatiert werden muss, dass unter den eingesetzten Präparationsmethoden die Allylgruppe nicht als chemischer Anker zur $\text{Si}(111):\text{H}$ Oberfläche verwendet werden kann.

Für das elektronisch und chemisch am geeignetsten befundene PA-PTCDI konnte während eines Gastaufenthaltes die Doktorandin Julia Maibach der AG Jaegermann bei Antoine Kahn in Princeton mittels inverser Photoelektronenspektroskopie IPE direkt die energetische Position des unbesetzten LUMO Zustandes vermessen. Ansonsten wurde auf die Position des LUMO aus elektrochemischen (AG-Würthner) und optischen Messungen und der auf $\text{Si}(111):\text{H}$ gemessenen Position des HOMO geschlossen.

An Bauelementstrukturen sollten unter stationären Bedingungen photoelektronische Kenngrößen, insbesondere spektral aufgelöste Photoströme gemessen werden um Quanteneffizienzspektren zu erstellen. Eine Sensibilisierung sollte durch überhöhte Quanteneffizienz im Absorptionsbereiche des Farbstoffs angezeigt werden. Wie unten ausgeführt, konnten mit den gewählten Bauelementstrukturen diese Überhöhung nicht in QE-Spektren nachgewiesen werden.

Zusätzlich wurden die Hybridkomposite wie geplant mit den am Fachbereich Materialwissenschaft vorhandenen Methoden AFM und Raman-Spektroskopie strukturell und morphologisch charakterisiert.

I.3.2 Zweistufensensibilisierung

AP1: Deposition II-VI Halbleitermatrix

Zunächst war geplant, wie in den Vorexperimenten ZnSe als II-VI Halbleitermatrix zu verwenden. Da aber die Transporteigenschaften des im UHV mittels PVD abgeschiedenen ZnSe mangelhaft waren, wurde auf das im Fachgebiet bei der Herstellung von Dünnschichtsolarzellen genutzte ZnTe übergegangen. Auf dem Statusmeeting 2 im Juli 2009 in Erlangen konnten optische Charakterisierungen erster, auch stickstoffdotierter, ZnTe Schichten sowie I-V Kennlinien erster Bauteilstrukturen gezeigt werden. Weiteren Charakterisierungen solcher Schichten erfolgten in der AG Eichberger in Berlin.

AP2: Deposition OPV-Hybridsysteme: ZnTe/Zweistufensensibilisator

Hybridschichten sollten unter Einsatz der von den synthetisch arbeitenden Projektpartnern vorgeschlagenen bzw. hergestellten Donor-Akzeptor-Dyaden bzw. Singlet-Triplet-Moleküle deponiert werden. Zu Beginn sollten bereits erhältliche, nicht-volatile Dyaden auf ZnSe-Schichten aus der Lösung aufgebracht werden, um für die Partnergruppen frühzeitig grenzflächen-sensibilisierte Modellsysteme zur Verfügung zu haben.

Da frühzeitig von der AG Würthner eine Dyadenbildung über den Stickstoff eines Pyridin modifizierten PTCDI-Derivates zum Metallzentrum von Zn-Phthalocyanin vorgeschlagen und solche Derivate synthetisiert wurden, wurde zur Deposition von Dyaden der Weg der Donor- und Akzeptor Codeposition verfolgt, da diese Prozessen die Herstellung von ZnTe/Dyaden Hybriden im UHV ermöglichen. Die Deposition von Dyaden aus Lösung wurde nicht weiter verfolgt.

Schichten von chlosubstituiertem-Pyridin-PTCDI (SAS 122 AG Würthner) als möglichem Akzeptor mit ZnPc als Donor und (Phenoxy-Pyridin-) PPy-PTCDI (SAS 360 AG Würthner) als möglichem Donor und F₁₆ZnPc als möglichem Akzeptor auf Glas sowie auf und in ZnTe wurden hergestellt und in Darmstadt und Oldenburg (Ag Bauer) charakterisiert. Für die SAS360-F₁₆ZnPc Filme konnten in der AG Bauer ein Energietransfer vom PTCDI zum Phthalocyanin nachgewiesen werden.

Da zunächst der Nachweis der Dyadenbildung aus den codeponierten Monomeren erfolgen musste, konnten erst gegen Ende des Projektes auf dem Statusmeeting 7 in Darmstadt Photoelektronische Charakterisierungsergebnisse zu ternären Hybriden ZnTe/PPy-PTCDI-ZnPc gezeigt werden (Abb. 57).

AP3: Bauelementstrukturen

Als Bauelementstruktur war die Abscheidung von sensibilisierten ZnTe Filmen auf kommerziell erhältliche p⁺dotierte a-Si Schichten und Deposition eines Rückkontaktes vorgesehen. Herausforderung hier ist die Erzeugung geschlossener ZnTe- und ZnTe/Farbstoff-Filme, die frei von „pin-holes“ sind. Als Rückkontakt sollten kathodenverdampfte Metalle sowie magnetronkathodenverdampfte transparente leitende Oxide wie n⁺-ZnO zum Einsatz kommen, wie es in der AG Jaegermann/Mayer für verschiedene Dünnschichtsolarzellen routinemäßig verwendet wird.

Einfache Bauelementstrukturen mit reinen und stickstoffdotierten ZnTe-Schichten ohne Sensibilisator konnten auf dem Statusmeeting 2 im Juli 2009 in Erlangen vorgestellt werden und den Partnern zur Charakterisierung zur Verfügung gestellt werden. Erst zu Projektende standen ZnTe Schichten mit PPy-PTCDI-ZnPc Dyaden zur Verfügung. Die Herstellung von

Bauelementstrukturen mit zweistufensensibilisierten ZnTe Hybriden war im Rahmen des Projektes nicht mehr möglich.

AP4: Charakterisierung

Für ZnPc und die neu synthetisierte PTCDI Monomere der Zweistufen-Sensibilisator-Dyaden musste zunächst der Orbital/Band „line up“ der Monomer/ZnTe, der Donor/Akzeptor, und Donor-Akzeptor/ZnTe-Grenzflächen und Komposite als Kriterium für die Möglichkeit des Ladungstransfers zwischen Donor und Akzeptor sowie zur Matrix mittels U-, X- und SX-PS ermittelt werden. Hier sollten die routinemäßig in der AG eingesetzten PES Methoden angewandt werden. Die Kombination der energieaufgelösten Charakterisierungsverfahren liefert detaillierte Informationen zur energetischen Lage und elektronischen Anpassung der beteiligten Ladungstransferzustände. Weiterhin sollten die Ausbildung von Kontaktpotentialen und die Verteilung von Grenzflächenzuständen bestimmt werden, da die Elektronenstruktur der Phasengrenze für das Verständnis der dynamischen photophysikalischen Prozesse der maßgebliche Parameter ist.

Erste XPS und UPS Charakterisierungen eines Chlor substituierten Pyridin-PTCDI Derivates konnten auf dem 3. Statusmeeting im Januar 2010 in Berlin gezeigt werden. Da sich die Chlor Substituenten als instabil erwiesen, wurde auf Phenoxy-Substituenten übergegangen, die ähnliche energetische Lagen wie die Chlor-Substituenten bewirken und stabil verdampft werden konnten. Trotz der Instabilität der Cl Substituenten konnte mit dem Chlor substituierten Pyridin-PTCDI mittels XPS der Nachweis der chemischen Wechselwirkung des Pyridin-Stickstoffs mit dem zentralen Metallatom von ZnPc auf dem Statusmeeting 4 gezeigt werden. Auf dem Statusmeeting 6 im Juli 2012 in Würzburg konnte die Dyadenbildung zwischen dem stabilen Phenoxy-substituierten-Pyridin-PTCDI und ZnPc gezeigt werden. Hier wurde eingehend die chemische und elektronische Wechselwirkung von Donor und Akzeptor untereinander und mit ZnTe untersucht.

Strukturelle und morphologische Charakterisierungen der Hybridkomposite sollten mit den am Fachbereich Materialwissenschaft vorhandenen Methoden erfolgen. Hier konnten im Projektzeitrahmen lediglich reine ZnTe Schichten ohne Sensibilisator mittels AFM charakterisiert werden.

An den Bauelementstrukturen sollten unter stationären Bedingungen photoelektronische Kenngrößen, insbesondere spektral aufgelöste Photoströme gemessen werden. Da erst zu Ende des Projektes ZnTe/Dyaden-Hybride hergestellt werden konnten, wurden nur ZnTe-Schichten ohne Sensibilisator photoelektrisch mit IV-Messungen unter Belichtung charakterisiert.

I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Die Projekte „Volumensensibilisierung von Silizium“ und „Zweistufensensibilisierung“ beruhen auf originären Konzepten der AG Jaegermann/Mayer, die inzwischen mit dem Patent 102005062674 geschützt sind. (T. Mayer, W. Jaegermann, (Erfinder) „Kompositzusammensetzung für eine Solarzelle, p-i-n-Halbleiterstruktur, enthaltend diese Zusammensetzung, Solarzelle und Verfahren zur Herstellung von Kompositzusammensetzungen“ Technische Universität Darmstadt, 2011).

1.4.1 Volumensensibilisiertes $\mu\text{-Si}$

Im Rahmen des von der VolkswagenStiftung geförderten Vorprojekts konnte ein HW-CVD Reaktor für die Deposition von $\mu\text{-Si}$ und Codeposition von Farbstoffen aufgebaut werden. In explorativen Arbeiten konnte nachgewiesen werden, dass Si/Farbstoff-Kompositwerkstoffe unter Nutzung von hot-wire CVD/PVD-Verfahren darstellbar sind. Die Farbstoffe (es wurden im Projekt Phtalocyanine untersucht) können nach den spektroskopischen Daten (Raman, UV/VIS, XPS, UPS) unzersetzt in Dünnschicht-Si eingelagert werden. Es konnte eine geringe Erhöhung der Photoleitfähigkeit im Bereich der Farbstoff-Absorption beobachtet werden. Allerdings ist für die bisher schwerpunktmäßig untersuchte Kombination ZnPc/Si die relative energetische Positionierung der HOMO-LUMO-Zustände zu den Halbleiter-Bandkanten für die Ladungsträgerinjektion nicht geeignet wie nachfolgend durchgeführte Photoemissionsmessungen zur energetischen Bandanpassung gezeigt haben. Aufbauend auf diesen Vorarbeiten sollten nun einerseits Phthalocyanin-Derivate sowie die spezifisch für dieses Projekt synthetisierten Perylene-Derivaten der Partner AG Würthner auf die mögliche Eignung als Volumensensibilisator von Si untersucht werden.

1.4.2 Zweistufensensibilisierung

Der für dieses Projekt vorgeschlagene Ansatz der Kombination von organischen Donor-Akzeptor-Dyaden, eingelagert in anorganische Wirtshalbleiter großer Bandlücke, kombiniert im Prinzip bereits etablierte Systeme zu einem neuen Solarzellentypus. Die Nutzung mehrere Photonen in Donor-Akzeptor-Systemen ist durch das Photosynthese-Farbstoff-System nachgewiesen und wurde daraufhin intensiv mit unterschiedlichsten Farbstoff-Kombinationen für die photochemische Nutzung der Solarenergie erforscht. Dabei wurden eine Vielzahl von Dyaden und Triaden identifiziert, die in Lösung zu einer effizienten Ladungsträgertrennung mit nahezu 100% Quantenausbeute führen. Die Abführung der Ladungsträger muss dann aber wegen der nicht möglichen Ankopplung elektronischer Leiter durch photochemische Reaktionen erfolgen. Solche Dyaden werden weiterhin perspektivisch zur homogenen Photokatalyse der Wasserspaltung erforscht. Aufgrund kinetischer Hemmungen wurden aber bisher keine nennenswerten Wirkungsgrade erzielt. Mit der Einlagerung dieser Donor-Akzeptor-Systeme in anorganische Halbleitermatrices soll nun erreicht werden, dass die Löcher aus dem Donator in das Valenzband und die Elektronen aus dem Akzeptor nach Absorption eines weiteren Photons in das Leitungsband injiziert werden. Die Injektion von Loch und Elektron vom Farbstoffsystem in den Wirtshalbleiter ist der Schlüssel zu jeder Form von Volumensensibilisierung (vergleiche die Si-Farbstoff-Komposite), da hierdurch das Problem der effizienten Sammlung der Ladungsträger gelöst wird. Um einen optimalen Lochtransfer zu erhalten sollten idealerweise die HOMO Zustände des Donors kovalent an die Valenzbandzustände der Matrix koppeln und für den Elektronentransfer die second-LUMO Zustände des Akzeptors an die Leitungsbandzustände. Vorexperimente haben nachgewiesen, dass vielversprechende Donor-Akzeptor Farbstoff-Kombinationen chemisch ungekoppelt in anorganische Halbleiter wie ZnSe durch PVD-Verfahren eingelagert werden können. Eine experimentelle Herausforderung stellt die gezielte Einlagerung von gekoppelten Donor-Akzeptor-Systemen (Dyaden) dar, für die gezielt synthetisierte Verbindungen mit den gewünschten photophysikalischen Eigenschaften zur Verfügung stehen müssen. Hier liegt die Herausforderung für die synthetisch arbeitenden Gruppen.

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

1.5.1 Volumensensibilisiertes $\mu\text{-Si}$

Für die direkt an das Vorgängerprojekt anknüpfenden Arbeiten mit Phthalocyanin-Derivaten konnte F_4ZnPc vom Partner BASF im Projekt OPEG (Peter Erk) bezogen werden.

Synchrotron induzierte SXP Spektren wurden am Speicherring BESSY in Berlin an der Endstation „Solid-Liquid-Analysis System“ SoLiAS an den Strahlrohren U49 (BTU-Cottbus AG-Schmeisser) und TGM7 (HZB AG Pettenkofer) gemessen.

Für das elektronisch und chemisch am geeignetsten befundene PA-PTCDI konnte während eines Gastaufenthaltes einer Doktorandin der AG Jaegermann bei Antoine Kahn in Princeton mittels inverser Photoelektronenspektroskopie direkt die energetische Positionen des unbesetzten LUMO Zustandes vermessen werden.

Mit den Arbeitsgruppen im Verbund OPV Hybride fand auf 7 Satustreffen ein intensiver Austausch statt. Die AG Würthner hat unter Einbeziehung der Photoemissions-Messergebnisse Perylene an die spezifischen Erfordernisse der Volumensensibilisierung angepasst. In Darmstadt wurden Schichten von Farbstoff, $\mu\text{-Si}$ und Hybridkomposite deponiert und zur weiteren Charakterisierung an die AGs Bauer, Oldenburg und Eichberger, Berlin gegeben. Die PES Messergebnisse flossen in die theoretischen Untersuchungen der AG Thoss, Erlangen ein.

1.5.2 Zweistufensensibilisierung

Als mögliche Akzeptoren wurden unterschiedlich fluorsubstituierte F_xZnPc untersucht. Die zum Teil (F_4ZnPc , F_{16}ZnPc) vom Partner BASF im Projekt OPEG (Peter Erk) bezogen wurden.

Synchrotron induzierte SXP Spektren wurden am Speicherring BESSY in Berlin an der Endstation Solid-Liquid-Analysis System SoLiAS an den Strahlrohr U49 (BTU-Cottbus AG-Schmeisser) und TGM7 (HZB AG Pettenkofer) gemessen.

Mit den Arbeitsgruppen im Verbund OPV Hybride fand auf 7 Satustreffen ein intensiver Austausch statt. Die AG Würthner hat unter Einbeziehung der Photoemissions-Messergebnisse Perylene als mögliche Donoren an die spezifischen Erfordernisse der Volumensensibilisierung angepasst. In Darmstadt wurden Monomer-Schichten, ZnTe und Hybridkomposite deponiert und zur weiteren Charakterisierung an die AG's Bauer, Oldenburg und Eichberger, Berlin gegeben. Die PES Messergebnisse flossen in die theoretischen Untersuchungen der AG Thoss, Erlangen ein.

II. Eingehende Darstellung der erzielten Ergebnisse

II.1 Zusammenfassung der Ergebnisse und Vergleich der geplanten Arbeitspakete mit dem aktuellen Stand der Arbeit

1.1 Volumensensibilisiertes $\mu\text{-Si}$

AP1: Deposition $\mu\text{-Si}$ und (AP4) Charakterisierung

Für die Herstellung von Silizium-Farbstoff-Kompositen wurde im Vorgängerprojekt [Wei05] eine kombinierte CVD/PVD-Präparationsanlage aufgebaut. Die Silizium-Abscheidung erfolgt nach dem Hot Wire Gasphasenabscheidungs-Prinzip (HWCVD), bei dem Silan (SiH_4) und Wasserstoff (H_2) als Gasphasen-Präkursoren benutzt werden. Für die Farbstoffabscheidung wird die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) verwendet. Die CVD/ PVD-Anlage war zwischenzeitlich stillgelegt worden und wurde für dieses Projekt wieder in Betrieb genommen. Dabei stellten sich einige Mängel heraus, die zunächst behoben werden mussten, um einen sicheren und zuverlässigen Betrieb der Anlage zu gewährleisten.

Das mikrokristalline hydrierte Silizium ($\mu\text{-Si:H}$) wurde mit einer Rate von ca. 1 nm/min abgeschieden. Durch verschiedene Versuchsreihen konnte der im Vorgängerprojekt [Wei05] festgelegte Parametersatz für die Herstellung optimiert werden. So war beispielsweise die Herstellung von $\mu\text{-Si:H}$ deutlich unterhalb der zuvor gefundenen Substrattemperatur von 260°C möglich. Dies ist insbesondere für die Herstellung von Silizium-Farbstoff-Kompositen von Vorteil, bei denen Farbstoffe mit niedriger Sublimationstemperatur zum Einsatz kommen. In Abbildung 1 sind die Raman-Spektren von $\mu\text{-Si:H}$ -Schichten dargestellt, welche bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellt wurden. Durch die Komponente bei einer Raman-Verschiebung von ungefähr 520 cm^{-1} wird der kristalline Anteil der Schicht sichtbar. Es ist gut zu erkennen, dass bei einer Substrattemperatur von 100°C lediglich amorphes Silizium entsteht, jedoch schon bei einer Substrattemperatur von 130°C $\mu\text{-Si}$ aufwachsen kann. Die Raman-Kristallinität steigt tendenziell mit zunehmender Substrattemperatur.

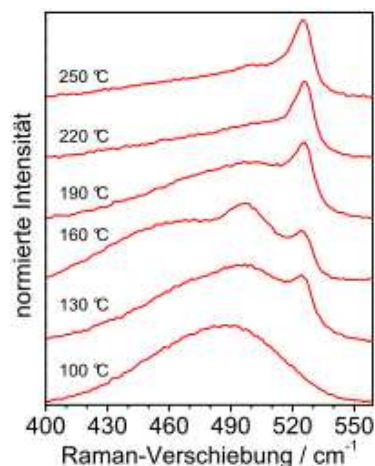


Abbildung 1: Raman-Spektren von $\mu\text{-Si:H}$ -Schichten, hergestellt bei verschiedenen Substrattemperaturen.

Die $\mu\text{-Si:H}$ -Schichten weisen unter dem Rasterkraftmikroskop Kristallite von 20 – 50 nm Durchmesser auf (siehe Abbildung). Gleichzeitig zeigen die Aufnahmen, dass die Schichten pinhole-frei sind. Die $\mu\text{-Si:H}$ -Schichten sind somit im Gegensatz zu vorherigen Arbeiten [Mon06] auch für den Einsatz in optoelektronischen Bauteilen geeignet.

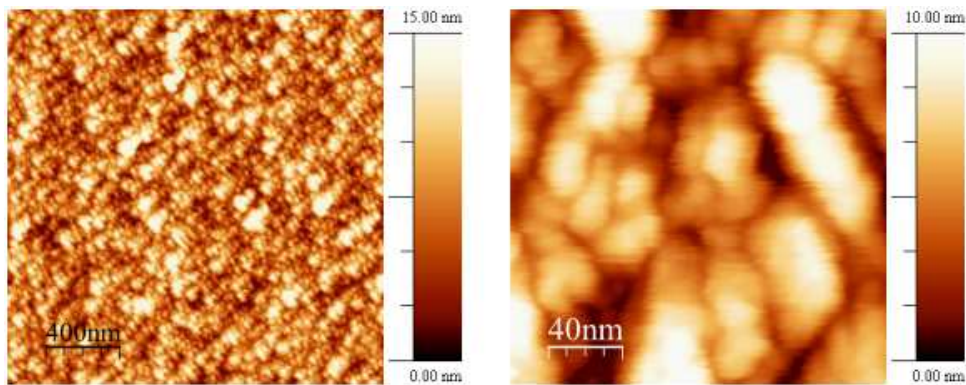


Abbildung 2: AFM-Aufnahme einer 240 nm dicken $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht.

Durch einen *in situ*-Transfer einer $\mu\text{c-Si:H}$ -Probe von der Präparationsanlage zum DAISY-MAT konnten die elektronischen Eigenschaften des Dünnschichtsiliziums untersucht werden. Die Spektren in Abbildung 3 zeigen, dass das Material eine gewisse Kristallinität besitzt und Wasserstoff enthält. Die genauere Analyse ergab, dass sich die Fermienergie 0,80 eV oberhalb des Valenzbandmaximums befindet, das intrinsisch hergestellte $\mu\text{c-Si:H}$ also nominell leicht n-dotiert ist.

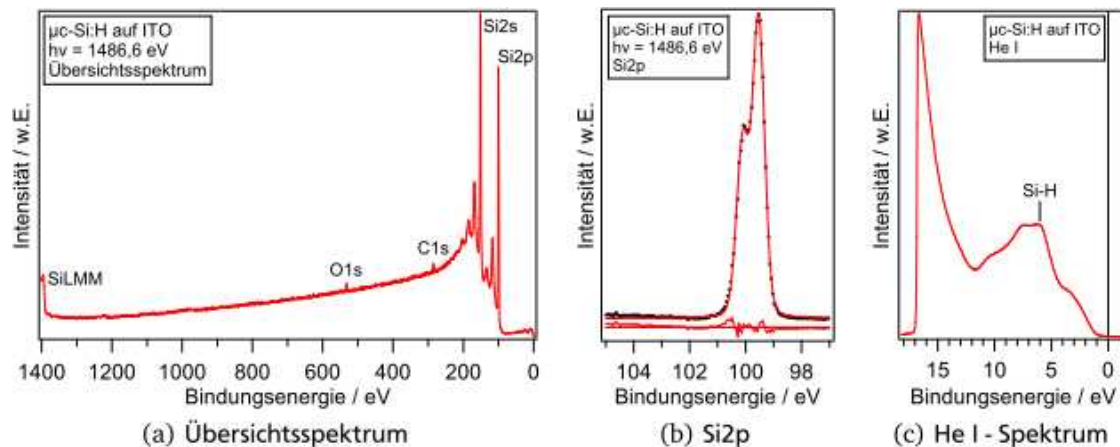


Abbildung 3: Photoemissionsspektren einer $\mu\text{c-Si:H}$ -Probe.

AP2: Deposition Hybridkomposite Si-Sensibilisator und (AP4) Charakterisierung

In den Vorgängerarbeiten hatte sich gezeigt, dass sich bei einer Codeposition von Silizium und Farbstoff anstelle des gewünschten $\mu\text{c-Si:H}$ reines a-Si:H bildet [Wei05] oder zumindest nur ein sehr geringer Anteil Kristallite [Mon06]. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich sequentielle Komposite hergestellt.

Aufgrund der vorgenommenen Grenzflächenuntersuchungen war zu erwarten, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Ladungstransfer vom Farbstoff zum Silizium bei den vorgestellten Molekülen für PA-PTCDI am größten ist. Da aus dem Vorgängerprojekt bekannt war, dass für F_4ZnPc aufgrund der elektronischen Anpassung an Silizium ebenfalls eine große Wahrscheinlichkeit für die Ladungsträgerinjektion gegeben ist [Wei05], wurden zusätzlich Komposite mit diesem Molekül hergestellt.

Da die Komposite ebenso wie die Siliziumschichten auf geheizten Substraten abgeschieden werden sollten, um $\mu\text{c-Si:H}$ zu erhalten, mussten zunächst die Farbstoff-Depositionsbedingungen angepasst werden. Gegenüber den Farbstoffschichten auf

ungeheizten Substraten wurde für PA-PTCDI eine 30 % höhere elektrische Leistung der Verdampfungsquelle benötigt, um bei einer Substrattemperatur von 200 °C die gleiche Dampfrate zu erzielen. Für F₄ZnPc fiel die Erhöhung mit 9 % geringer aus.

Komposite aus $\mu\text{-Si:H}$ und PA-PTCDI

Da die Komposite alle vergleichsweise dünn waren, konnte mithilfe von optischen Spektroskopie-Messungen ermittelt werden, ob die Komposite Farbstoff enthielten. Die Transmissions- und Reflexionsspektren und das daraus berechnete Absorptionsspektrum eines Komposites mit PA-PTCDI in Abbildung 4 zeigen, dass der Farbstoff in die $\mu\text{-Si:H}$ -Schicht eingebaut wurde.

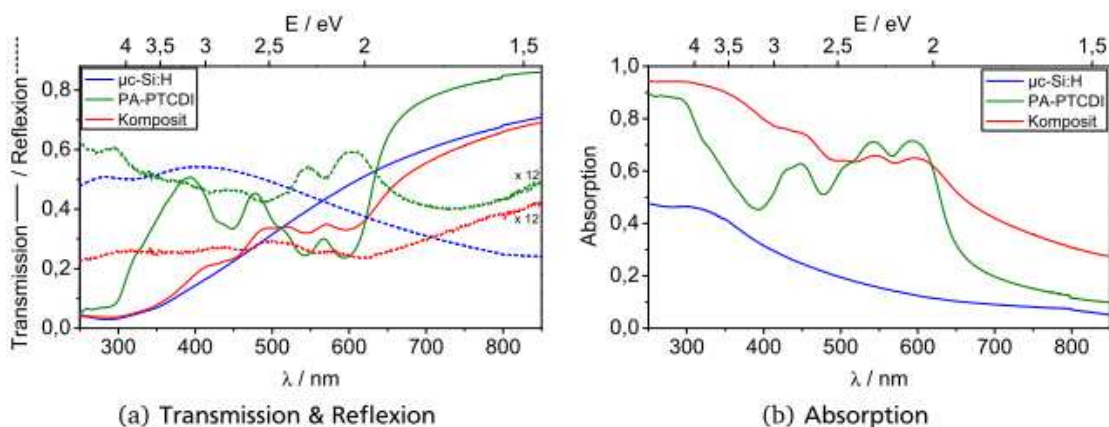


Abbildung 4: Optische Spektroskopie an einem Komposit aus $\mu\text{-Si:H}$ und PA-PTCDI. Zusätzlich sind die Spektren einer $\mu\text{-Si:H}$ -Schicht und einer PA-PTCDI-Schicht aufgetragen.

Raman-Messungen bestätigten, dass das Silizium auch im Komposit mikrokristallin vorliegt. Als Nachweis ist in Abbildung 5 das Raman-Spektrum eines solchen Komposites dargestellt. Durch den für die Messung benötigten Laserstrahl wird der Farbstoff zerstört, sodass im Spektrum lediglich amorpher Kohlenstoff nachgewiesen werden kann. Anhand der scharfen Ramanlinie bei 520 cm^{-1} kann aber eine gute Kristallinität des Siliziums im Komposit abgelesen werden.

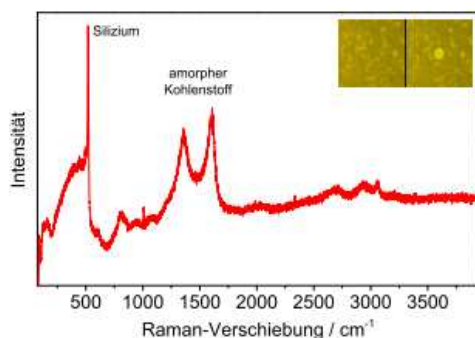


Abbildung 5: Raman-Spektrum eines Komposites aus $\mu\text{-Si:H}$ und PA-PTCDI. Eingelassen ist eine Mikroskopaufnahme einer Kompositoberfläche vor Beginn der Messung (links) und nach 5 s Laserbestrahlung (rechts). Die schnelle Veränderung der Schicht durch den Laser ist deutlich sichtbar.

Die Komposite weisen eine inhomogene Erscheinung auf, deren Ursache sich unter dem Mikroskop Abbildung 6 zeigt: Der Farbstoff kristallisiert in mehr oder weniger großen Clustern aus und bildet keine geschlossene Schicht, wie dies für die sequentielle Deposition angenommen werden könnte. Dieses Verhalten ist durchaus positiv zu bewerten, da sich so in einem Bauteil durchgängige Perkolationspfade zwischen Front- und Rückkontakt ergeben können, die verbesserte elektronische Eigenschaften zur Folge haben können.

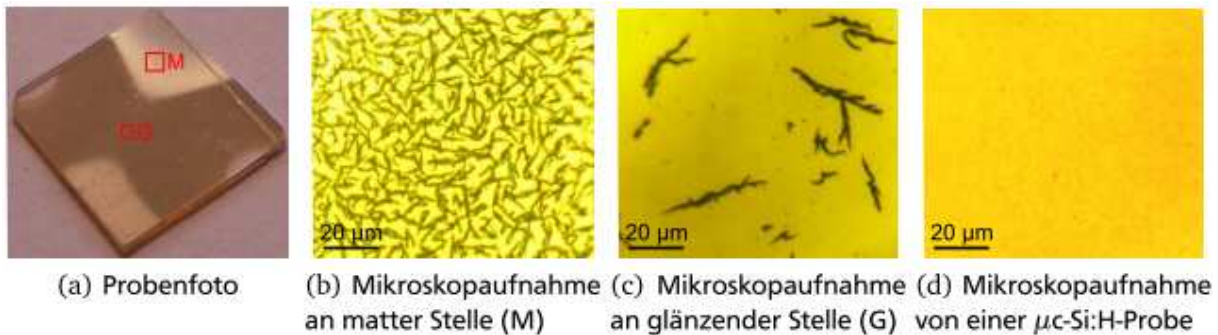


Abbildung 6: Mikroskopische Aufnahmen des links abgebildeten Komposits aus einer Schicht PA-PTCDI zwischen zwei $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten, aufgenommen an einer matten und einer glänzenden Stelle. Zum Vergleich ganz rechts die Mikroskopische Aufnahme einer $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht.

Komposite aus $\mu\text{c-Si:H}$ und F_4ZnPc

Auch bei den Kompositen mit F_4ZnPc konnten durch die optische Spektroskopie festgestellt werden, dass die Komposite Farbstoff und Silizium enthalten (siehe Abbildung).

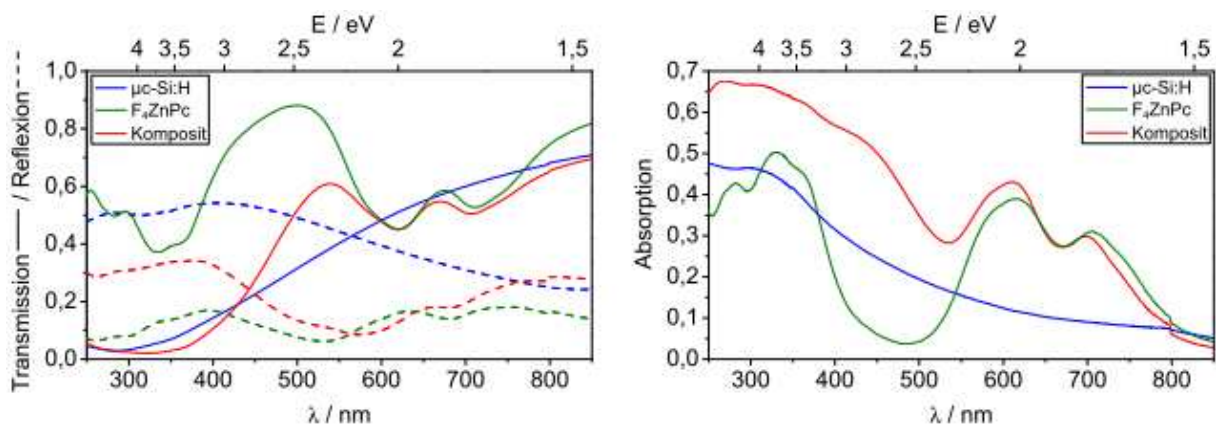


Abbildung 7: Optische Spektroskopie an einem Komposit aus $\mu\text{c-Si:H}$ und F_4ZnPc . Zusätzlich sind die Spektren einer $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht und einer F_4ZnPc -Schicht aufgetragen.

F_4ZnPc ist stabiler gegen Laserlicht als PA-PTCDI, sodass die Raman-Spektren in Abbildung sowohl für den Farbstoff als auch für das Komposit eine Vielzahl an Linien aufweisen. Da alle Ramanlinien des F_4ZnPc s im Komposit erhalten sind, ist ein noch stärkerer Nachweis erbracht, dass der Farbstoff unbeschadet in das Komposit eingebaut werden konnte. Gleichzeitig kann aus der Ramanlinie bei 520 cm^{-1} die hohe Kristallinität des Komposites abgelesen werden.

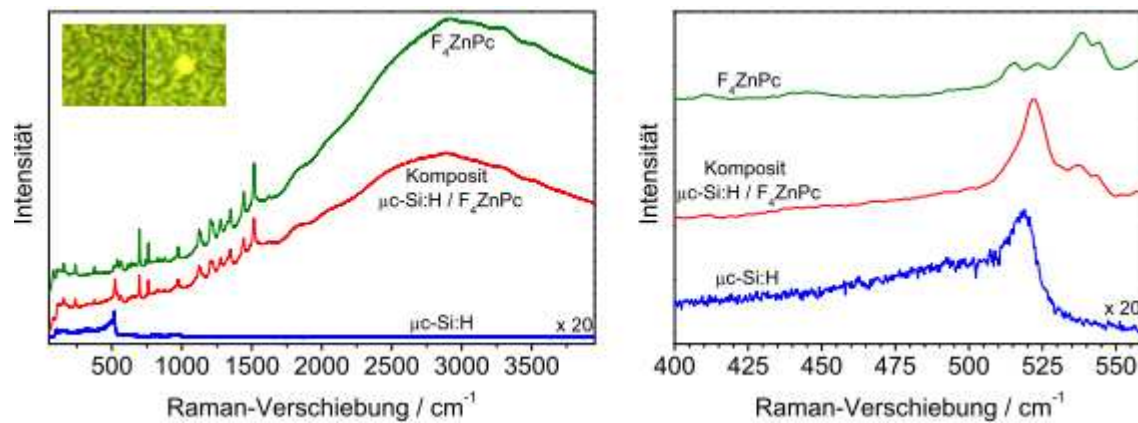


Abbildung 8: Raman-Spektrum eines Komposits aus $\mu\text{c-Si:H}$ und F_4ZnPc . Zusätzlich sind Messungen einer Siliziumschicht und einer F_4ZnPc -Schicht aufgetragen. Links ist zudem eine Mikroskopaufnahme einer Kompositoberfläche vor Beginn der Messung (links) und nach Ende der Messung (rechts) eingelassen. Die Veränderung der Schicht ist deutlich sichtbar, scheint aber nur einen geringen Einfluss auf die Messung auszuüben.

Bei den Kompositen mit F_4ZnPc zeigte sich ähnlich wie bei den Kompositen mit PA-PTCDI eine inhomogene Erscheinung der Oberfläche. Unter dem Mikroskop erschienen ebenfalls Farbstoffcluster, die jedoch deutlich geringere Ausmaße annahmen (siehe Abbildung 9). Dies ist für die Herstellung der Bauteile noch einmal eine positive Entwicklung, da bei nominell gleichem Farbstoffgehalt eine größere Grenzfläche zur Verfügung steht, über die der Ladungstransfer stattfinden soll. Gleichzeitig wird durch die limitierte Größe der Cluster ein verlustarmer Ladungsträgertransport im Farbstoff zur Grenzfläche begünstigt.



Abbildung 9: Mikroskopaufnahme eine Komposits aus $\mu\text{c-Si:H}$ und F_4ZnPc .

AP3: Herstellung Bauelementstrukturen und (AP4) Charakterisierung

Nach den vielversprechenden Ergebnissen bei den Untersuchungen von Kompositen auf Glas wurden Bauteile hergestellt. Dazu wurden zunächst Siliziumschichten und anschließend Komposite auf TCOs abgeschieden und mit einem Silber-Rückkontakt versehen. Für die optoelektronischen Untersuchungen wurde ein Quanteneffizienz-Messplatz aufgebaut und mit einer LabVIEW-Steuerung versehen.

Bauteile mit $\mu\text{c-Si:H}$ ohne Sensibilisator

Zunächst musste ein geeignetes TCO gefunden werden, mit dem trotz der Abwesenheit dotierter $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten ein Photoeffekt erzeugt werden konnte. Dazu wurden Solarzellen auf fünf zur Verfügung stehenden TCOs hergestellt. Anschließend wurden JV-Kennlinien aufgenommen

(siehe Abbildung). Aus den Kennlinienparametern in Tabelle 1 lässt sich ablesen, dass mit AZO die höchste Kurzschlussstromdichte und auch der höchste Wirkungsgrad erzielt werden kann. Daher wurden die folgenden Experimente mit AZO als zugrundeliegendem TCO durchgeführt.

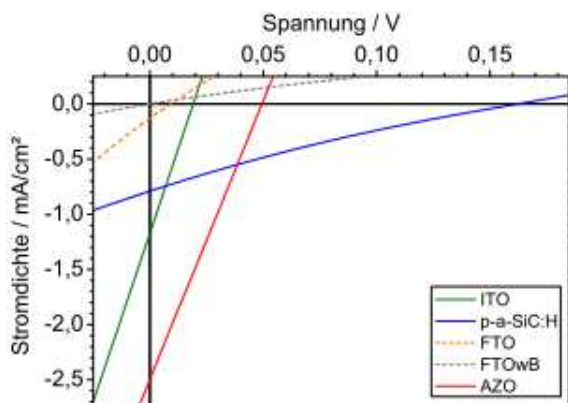


Abbildung 10: JV-Kennlinien von $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen auf verschiedenen TCOs.

Tabelle 1: Parameter der JV-Kennlinien aus Abbildung .

TCO	Fläche / cm^2	J_{sc} / mA/cm^2	U_{oc} / V	FF / %	η / %
ITO	0,45	1,17	0,02	25	0,007
p-a-SiC:H	0,90	0,79	0,16	21	0,032
FTO	0,32	0,13	0,01	25	0,0004
FTOWB	0,55	-	-	-	-
AZO	0,30	2,5	0,05	25	0,039

In vorherigen Untersuchungen [Mon06] hatte sich gezeigt, dass die Bauteile durch Kurzschlüsse unbrauchbar waren. Dieses Problem sollte umgangen werden, indem dickere $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten für die Solarzellen verwendet wurden. Daher wurde in einer Versuchsreihe die mindestens erforderliche Dicke der $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht ermittelt. In Abbildung 11 sind die JV-Kennlinien und Quanteneffizienzspektren dieser Solarzellen dargestellt. Es ist ersichtlich, dass erst ab einer 90nm dicken $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht funktionierende Bauteile hergestellt werden können. In Tabelle 2 sind die Parameter der JV-Kennlinien zusammengefasst. Diese bestätigen die zuvor gemachte Schlussfolgerung. Als Konsequenz hieraus bestanden alle nachfolgend hergestellten Kompositsolarzellen aus einer 90 nm dicken $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht, gefolgt vom jeweiligen Komposit. Abgeschlossen wurde wiederum mit einer 90 nm dicken $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht.

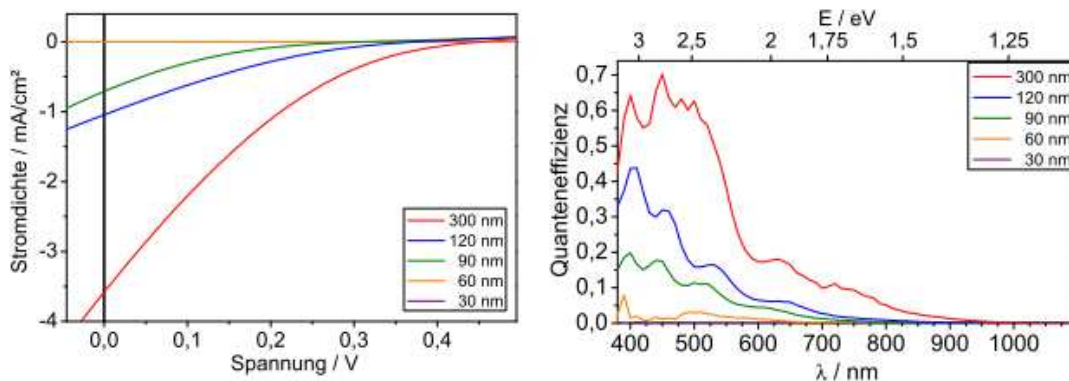


Abbildung 11: JV-Kennlinien und Quanteneffizienz-Spektren von $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen unterschiedlicher Dicke auf AZO.

Tabelle 2: Parameter der JV-Kennlinien aus Abbildung .

$\mu\text{c-Si:H-Dicke / nm}$	$J_{sc} / \text{mA/cm}^2$	U_{oc} / V	FF / %	$\eta / \%$
30	0,004	0,06	27	0,00006
60	0,063	0,10	24	0,0016
90	0,71	0,31	14	0,035
120	1,04	0,37	17	0,075
300	3,6	0,45	15	0,27

Kompositsolarzellen aus $\mu\text{c-Si:H}$ und PA-PTCDI

Die ersten Kompositsolarzellen bestanden aus einer einfachen PA-PTCDI-Schicht, die zwischen die beiden 90 nm dicken $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten eingebaut wurde. Die an diesen Bauteilen aufgenommenen Quanteneffizienzspektren sind in Abbildung 12 dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass die Quanteneffizienz mit steigendem Farbstoffgehalt global abnimmt. Dies konnte erwartet werden, da mit dem Farbstoff ein organischer Halbleiter in das Bauteil eingebracht wurde, dessen elektronische Eigenschaften ähnlich derjenigen von Isolatoren sind. Bei den Wellenlängen, bei denen der Farbstoff stark absorbiert, kann kein Sensibilisierungseffekt nachgewiesen werden. Erschwert wird die Interpretation dabei durch Interferenzen in den Spektren.

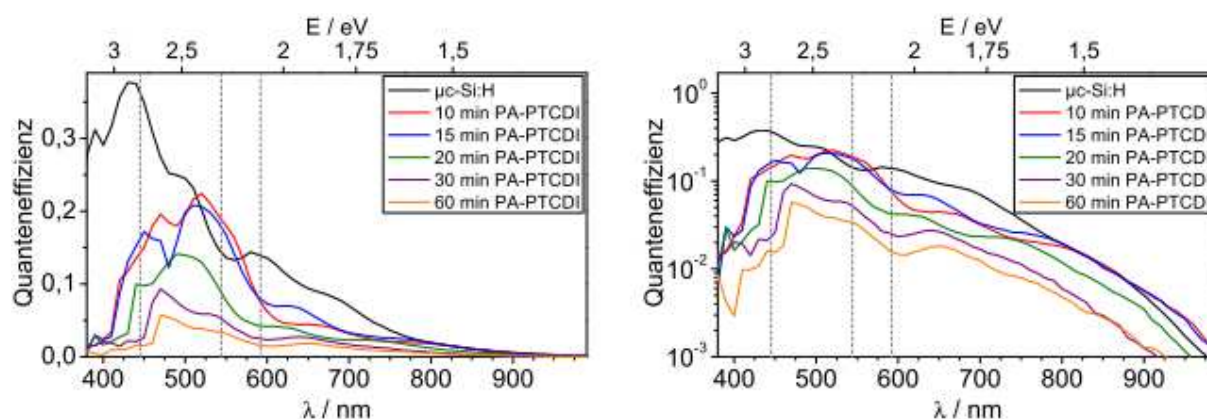


Abbildung 12: Quanteneffizienzspektren von Kompositsolarzellen aus $\mu\text{c-Si:H}$ und PA-PTCDI unterschiedlicher Dicke, in linearer (links) und logarithmischer (rechts) Darstellung. Die grau gestrichelten Linien zeigen die Absorptionsmaxima des Farbstoffes an.

Um die Ursache für die Interferenzen ausfindig zu machen, wurden die Solarzellen mit optischer Spektroskopie untersucht. Dabei zeigten sich sowohl in der Transmission (gemessen direkt neben den Solarzelle) als auch in der Reflexion starke Interferenzen (siehe Abbildung 13).

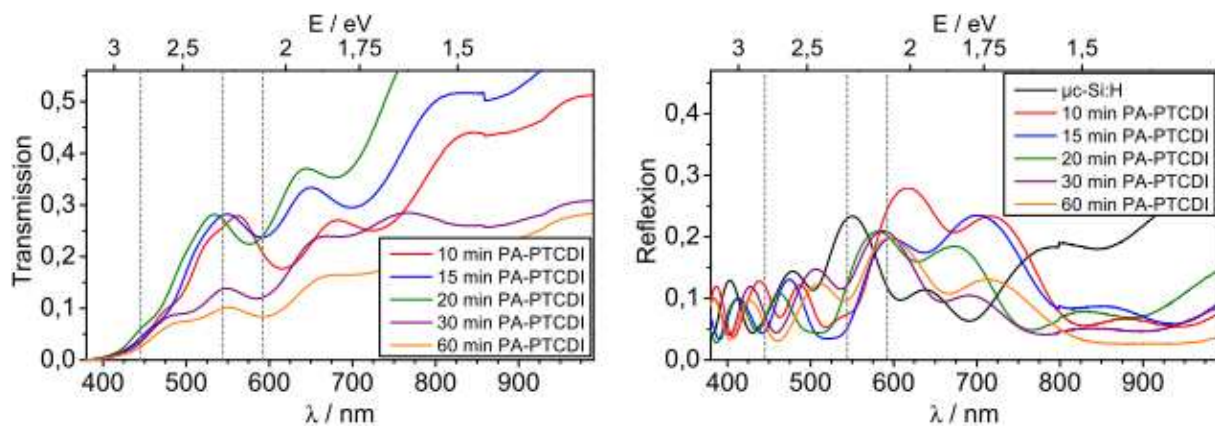


Abbildung 13: Transmissions- (links) und Reflexionsspektren (rechts) der Solarzellen aus Abbildung 12. Die grau gestrichelten Linien zeigen die Absorptionsmaxima des Farbstoffes an.

In einem Versuch, die Interferenzen in den Quanteneffizienz-Spektren zu eliminieren, wurden die Messwerte um die Reflexion korrigiert. Dadurch wird eine Größe erhalten, die ähnlich zur internen Quanteneffizienz ist. Diese Korrektur ist in Abbildung 14 dargestellt. Sie verringert die Interferenzen in den Spektren zwar, kann sie jedoch nicht gänzlich eliminieren. Dementsprechend bleibt die Interpretation der Spektren schwierig.

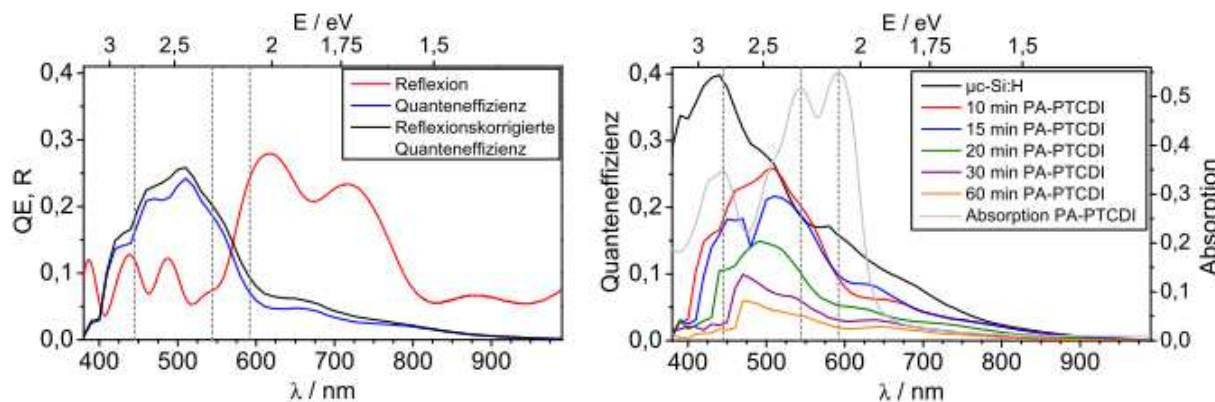


Abbildung 14: Reflexionskorrektur der Quanteneffizienz der Kompositsolarzelle mit 10 min PA-PTCDI (links). Reflexionskorrigierte Kompositsolarzellen im Vergleich zur Absorption von PA-PTCDI (rechts). Die grau gestrichelten Linien zeigen die Absorptionsmaxima des Farbstoffes an.

In zwei weiteren Versuchsreihen wurden Kompositsolarzellen hergestellt, bei denen der Farbstoff in mehreren Lagen abgeschieden wurde, die jeweils wieder durch $\mu\text{-Si:H}$ -Schichten voneinander getrennt waren. So wurden einerseits Kompositsolarzellen mit vier Schichten PA-PTCDI erstellt, andererseits Kompositsolarzellen mit einem identischen Gesamtfarbstoffgehalt von 60 min PA-PTCDI. Die Quanteneffizienzspektren in Abbildung 15 zeigen auch hier, dass die Effizienz mit zunehmendem Farbstoffgehalt sinkt. Interessant ist jedoch, dass die Kompositsolarzellen dann am wenigsten vom Farbstoff beeinträchtigt werden, wenn dieser in möglichst wenigen Durchgängen abgeschieden wurde.

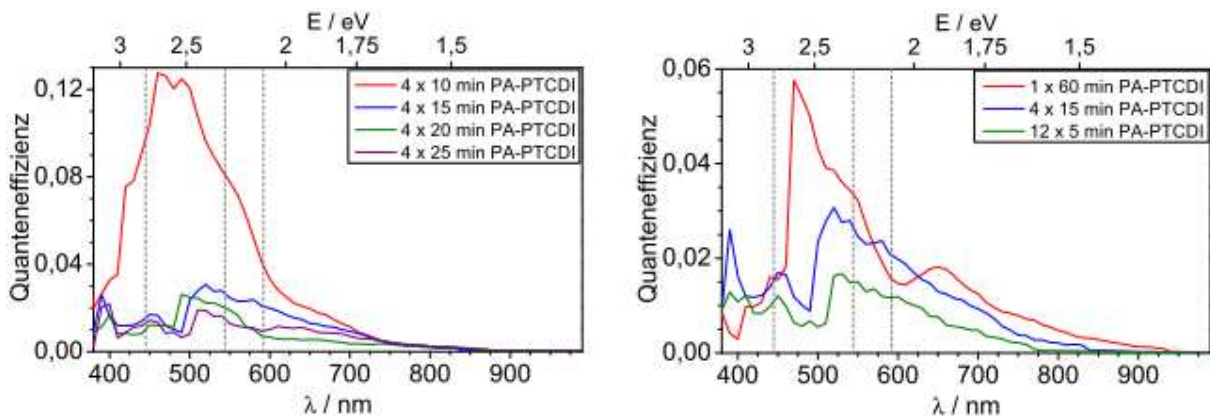


Abbildung 15: Quanteneffizienzspektren von Kompositsolarzellen mit mehreren PA-PTCDI-Schichten: 4 Schichten unterschiedlicher PA-PTCDI-Dicke (links) und 60 min PA-PTCDI in unterschiedlich vielen Schichten (rechts). Die grau gestrichelten Linien zeigen die Absorptionsmaxima des Farbstoffes an.

Kompositsolarzellen aus $\mu\text{-Si:H}$ und F_4ZnPc

Mit F_4ZnPc wurden die gleichen Versuchsreihen wie mit PA-PTCDI durchgeführt. In Abbildung sind die Quanteneffizienzspektren von Kompositsolarzellen dargestellt, bei denen sich eine einfache Schicht F_4ZnPc zwischen zwei $\mu\text{-Si:H}$ -Schichten befindet. Auch hier nimmt die Quanteneffizienz mit steigendem Farbstoffgehalt ab, und auch hier erschweren Interferenzen die Interpretation der Spektren.

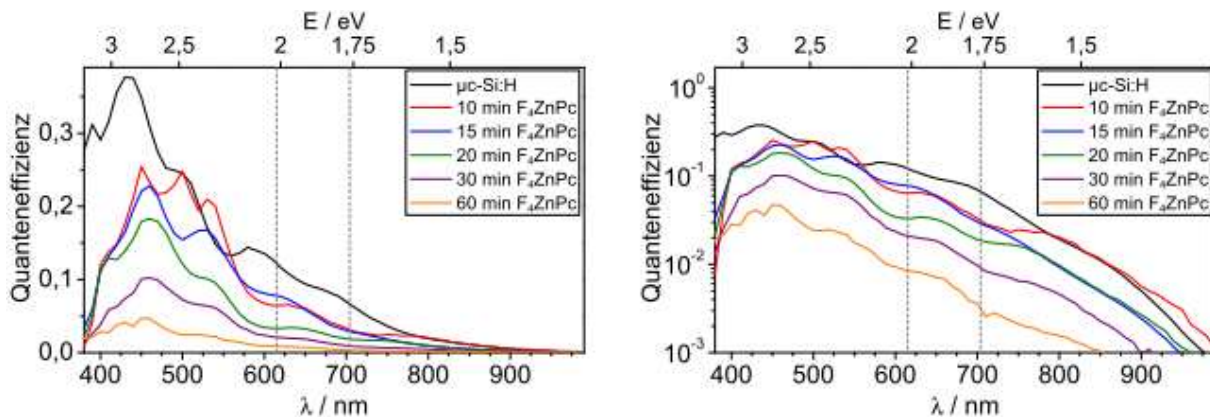


Abbildung 16: Quanteneffizienzspektren von Kompositsolarzellen aus $\mu\text{-Si:H}$ und F_4ZnPc unterschiedlicher Dicke, in linearer (links) und logarithmischer (rechts) Darstellung. Die grau gestrichelten Linien zeigen die Absorptionsmaxima des Farbstoffes an.

Analog zu den Kompositsolarzellen mit PA-PTCDI wurden daher die optischen Spektren der Solarzellen aufgenommen (siehe Abbildung). Die Interferenzen sind hier ähnlich stark.

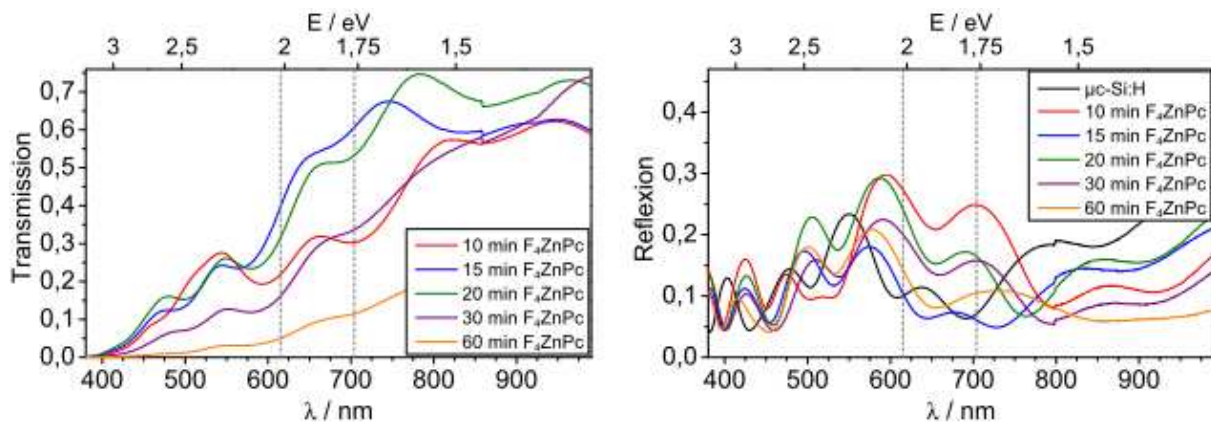


Abbildung 17: Transmissions- (links) und Reflexionsspektren (rechts) der Solarzellen aus Abbildung. Die grau gestrichelten Linien zeigen die Absorptionsmaxima des Farbstoffes an.

Die Reflexionskorrektur der Spektren ist in Abbildung 18 gezeigt. Bei einigen Spektren scheint die Quanteneffizienz bei denjenigen Wellenlängen verringert zu sein, bei denen der Farbstoff stark absorbiert. Dies würde bedeuten, dass der Farbstoff das Licht zwar spektral verstärkt absorbiert, die Ladungsträger jedoch gerade nicht injiziert. Da jedoch nach wie vor Interferenzen in den Spektren zu sehen sind, muss diese Schlussfolgerung noch nachgewiesen oder widerlegt werden.

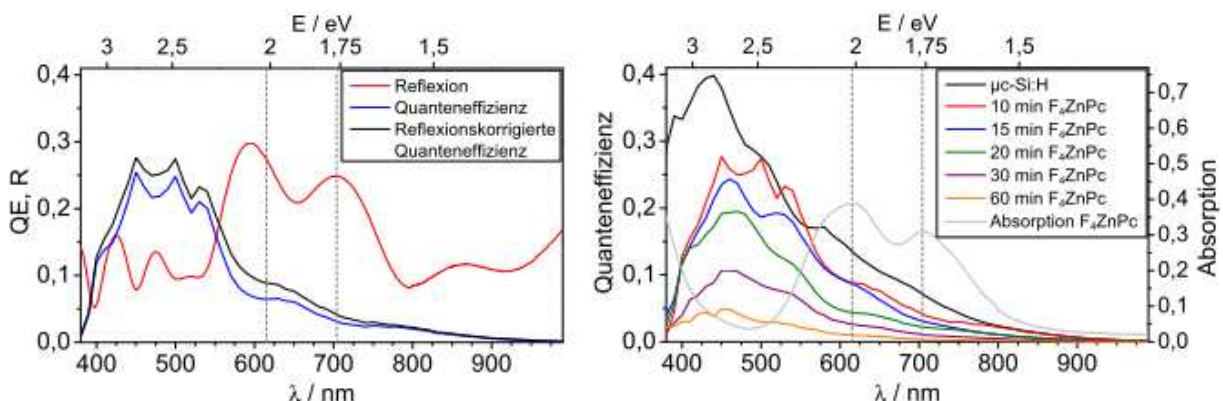


Abbildung 18: Reflexionskorrektur der Quanteneffizienz der Kompositsolarzelle mit 10 min F₄ZnPc (links). Reflexionskorrigierte Kompositsolarzellen im Vergleich zur Absorption von F₄ZnPc (rechts). Die grau gestrichelten Linien zeigen die Absorptionsmaxima des Farbstoffes an.

In Abbildung 19 sind die Quanteneffizienzspektren von Kompositsolarzellen mit F₄ZnPc in mehreren Schichten dargestellt. Bei den Kompositsolarzellen mit vier Schichten Farbstoff konnte das Bauteil mit 4 x 25 min Farbstoff nicht mehr vermessen werden, und auch die übrigen Solarzellen weisen sehr schlechte Quanteneffizienzen auf. Dennoch ist auch hier der Trend zu erkennen, dass mit steigendem Farbstoffgehalt eine niedrigere Quanteneffizienz einhergeht. Bei den Kompositsolarzellen mit insgesamt 60 min F₄ZnPc weist wie bei den Kompositsolarzellen mit PA-PTCDI ebenfalls die Solarzelle mit nur einer Farbstoffschicht die höchste Ausbeute auf. Eine Farbstoffsensibilisierung lässt sich jedoch auch an diesen Bauteilen nicht nachweisen.

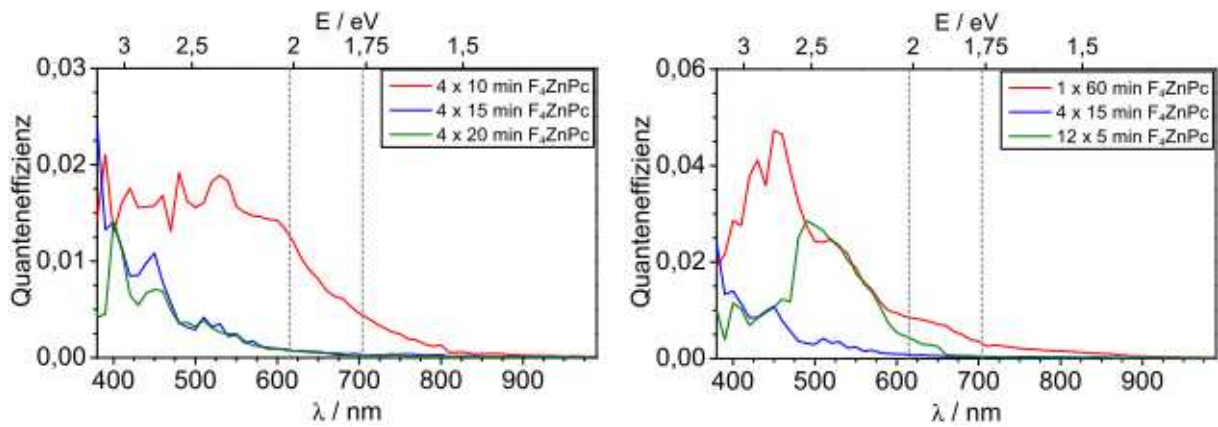


Abbildung 19: Quanteneffizienzspektren von Kompositsolarzellen mit mehreren F_4ZnPc -Schichten: 4 Schichten unterschiedlicher F_4ZnPc -Dicke (links) und 60 min PA-PTCDI in unterschiedlich vielen Schichten (rechts). Die grau gestrichelten Linien zeigen die Absorptionsmaxima des Farbstoffes an.

Vergleich der verschiedenen Kompositsolarzellen

Gemein ist allen untersuchten Kompositsolarzellen, dass sie mit steigendem Farbstoffgehalt sinkende Quanteneffizienzen verzeichnen. Ein Nachweis für die Farbstoffsensibilisierung von $\mu\text{-Si:H}$ konnte weder mit PA-PTCDI noch mit F_4ZnPc geführt werden. Daher bleibt am Abschluss die Frage, ob die oben angesprochene Schlussfolgerung, dass F_4ZnPc das Licht absorbiert, dann aber nicht beide Ladungsträger injiziert, belegt werden kann. Ein Vergleich der Differenz in den Quanteneffizienzen einer $\mu\text{-Si:H}$ -Solarzelle und der Kompositsolarzelle mit einer 10 min-Schicht F_4ZnPc einerseits und der Absorption des Farbstoffes andererseits (siehe Abbildung 20 rechts) scheint dies zu belegen. Der Verlauf der beiden Kurven weist eine hohe Ähnlichkeit auf, die für diese Schlussfolgerung spricht. Die gleiche Differenzbildung bei der Kompositsolarzelle mit einer 10 min-Schicht PA-PTCDI weist diese Ähnlichkeit nicht auf. Jedoch fällt beim Vergleich der beiden Differenzkurven untereinander auf, dass sie sich stark ähneln. Es scheint sich somit um ein Artefakt zu handeln, sodass abschließend leider konstatiert werden muss, dass mit den vorgestellten Messungen die Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium weder eindeutig belegt noch widerlegt werden kann.

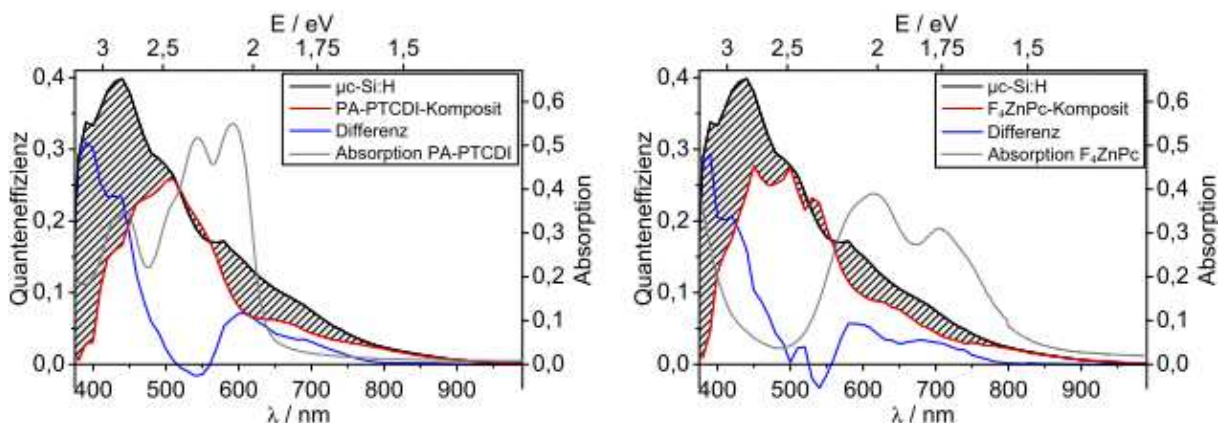


Abbildung 20: Vergleich der reflexionskorrigierten Quanteneffizienzen von den Kompositsolarzellen mit 10 min Farbstoff einerseits (links PA-PTCDI, rechts F_4ZnPc) und der Siliziumsolarzelle.

**AP4: Charakterisierung
Präparation von Si(111):H-Oberflächen,
Charakterisierung der Farbstoffe,
Orbital-Band line up an Si(111):H/Farbstoff Grenzflächen**

Si(111):H-Oberflächen

Voraussetzung für einen stetigen Sensibilisierungsprozess in volumensensibilisierten Hybriden ist eine Triebkraft für die Injektion sowohl des angeregten Elektrons aus dem LUMO des organischen Absorbermoleküls in das Leitungsband der anorganischen Matrix, sowie des Lochs aus dem HOMO in das Valenzband. Für Komposite aus $\mu\text{-Si:H}$ und organischen Farbstoffen wird erwartet, dass die Farbstoffe in den Kompositen mit einer inneren Siliziumoberfläche in chemischem und elektronischem Kontakt stehen. Diese innere Oberfläche ist mit Si-H-Bindungen abgesättigt. Als Modellsystem wurden daher einkristalline Silizium-Wafer verwendet, welche in (111)-Richtung orientiert sind und deren Oberfläche mit Wasserstoff terminiert und damit passiviert wurde. Dazu wurde das native Oxid mit einer nasschemischen Ätzprozedur mittels NH_4F entfernt. Die Ätzprozedur und Wasserstoffterminierung lehnen sich an die von Lublow und Lewerenz publizierte Methode [Lub07] an.

Die geätzten Substrate wurden mit AFM, SXPS und LEED untersucht. In den AFM-Aufnahmen in Abbildung 21 sind nach dem Ätzen Stufen auf der Oberfläche gut zu erkennen, wodurch die hohe Qualität der erhaltenen Si(111):H-Oberflächen angezeigt wird.

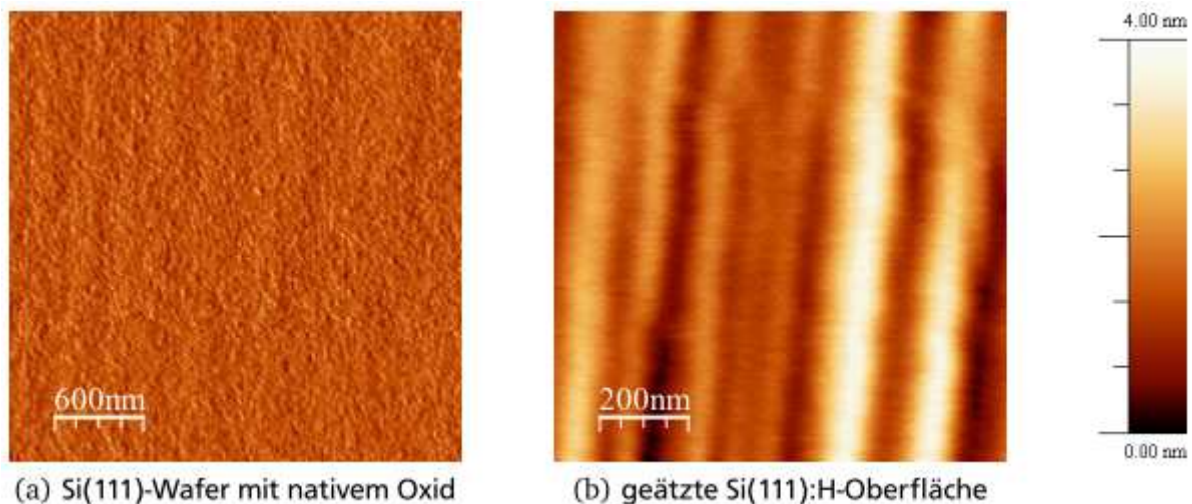


Abbildung 21: AFM-Aufnahmen an Si(111)-Wafern vor (a) und nach ätzen (b). In (b) sind atomare Stufen der Si(111):H oberfläche zu erkennen.

Mithilfe der in Abbildung gezeigten Synchrotron-Photoemissionsspektren konnte nachgewiesen werden, dass die Oberfläche sehr rein und nur zu einem geringen Teil mit Verunreinigungen aus Kohlenstoff und Sauerstoff kontaminiert ist. Die quantitative Auswertung der Spektren ergibt jeweils weniger als 15 % Bedeckung. Die Zahl der Oberflächenzustände (dangling bonds) ist so gering, dass kein Fermilevel Pinning vorliegt. Schließlich ist anhand der typischen Si(111):H Struktur bei ca. 5eV Bindungsenergie im Valenzbandspektrum ersichtlich, dass die Oberfläche von Wasserstoff terminiert wird.

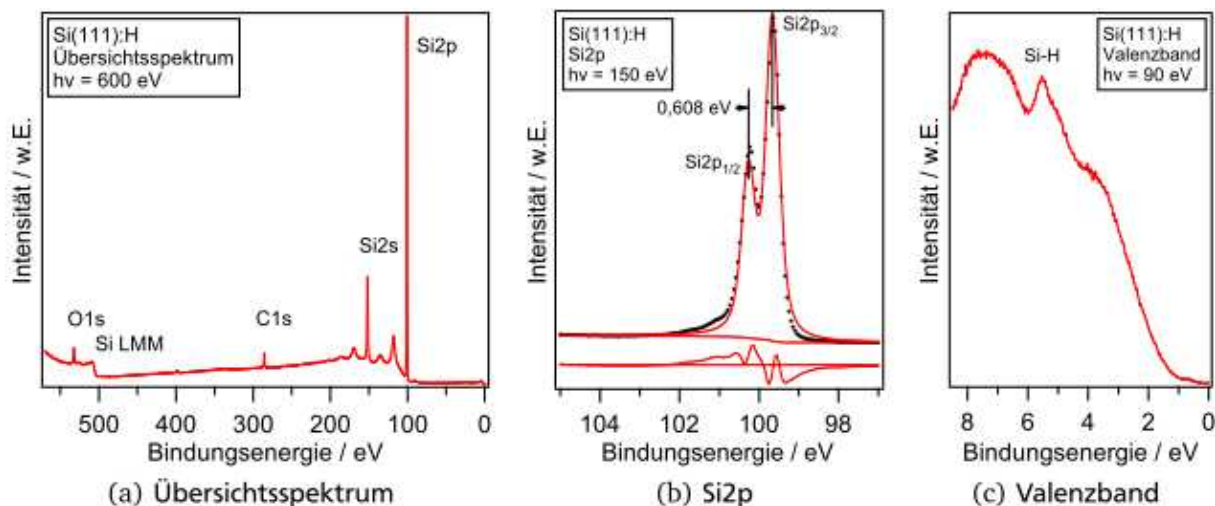


Abbildung 23: Synchrotron-Photoemissionsspektren einer geätzten Si(111):H-Probe. Das Übersichtsspektrum zeigt sehr geringe Emissionen von Kohlenstoff und Sauerstoff. Die maximal oberflächenempfindlich gemessene Si2p Emission lässt sich gut mit nur einem Dublett anpassen. Bei ca. 5eV Bindungsenergie zeigt sich die typische Si-H Struktur.

Mit LEED-Aufnahmen (Abbildung 22) wurde zudem die hexagonale Symmetrie der nicht-rekonstruierten, wasserstoffterminierten Si(111) 1x1-Oberflächensymmetrie gezeigt.

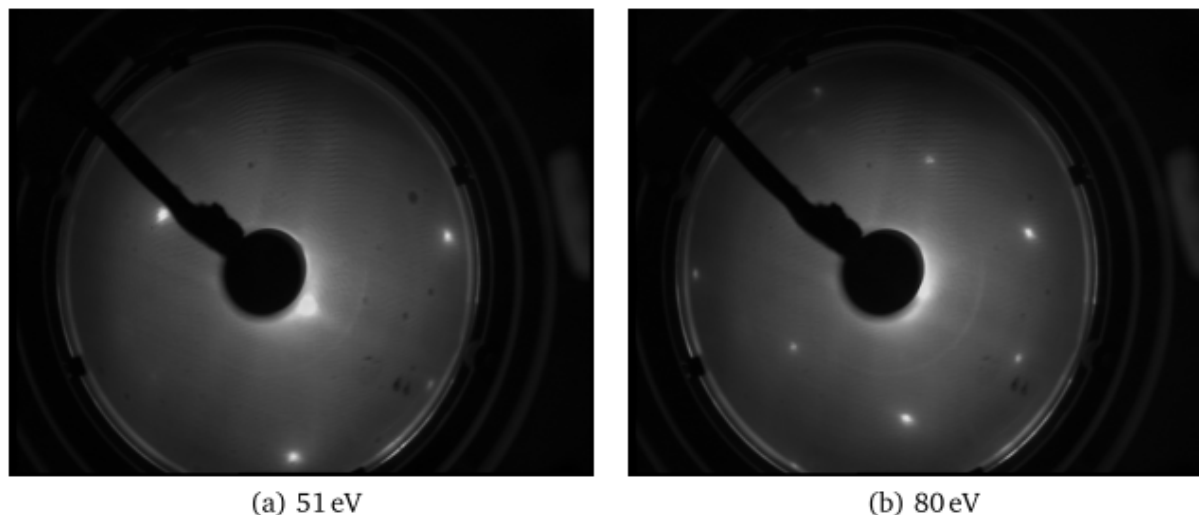


Abbildung 22: LEED-Aufnahmen der Si(111):H-Oberfläche bei unterschiedlichen Elektronenenergien. Deutlich ist die hexagonale Symmetrie zu erkennen.

Farbstoffe

Im Rahmen des Projektes wurden verschiedene Farbstoffe von den Projektpartnern in Würzburg (03SF0339F) entwickelt. Nach einer ersten Charakterisierung an den Molekülen in Lösung wurden die Farbstoffe als Pulver nach Darmstadt versandt und hier die elektronische Struktur vermessen, insbesondere in Hinblick auf die Lage von HOMO und LUMO gegenüber Valenz- und Leitungsband von Silizium. Da die meisten Farbstoffe eigens für das Projekt entwickelt wurden, lagen keine Informationen zur Sublimationstemperatur vor, sodass diese mit Hilfe einer Ratenkalibration aus der Dämpfung der Substratmissionen bestimmt werden musste. In Darmstadt wurden die Filme im Wesentlichen mittels Photoemission, optischer Spektroskopie und Rasterkraftmikroskopie charakterisiert. Anschließend wurden die Farbstoffschichten an die

Projektpartner in Oldenburg (03SF0339B) zur optischen Charakterisierung weitergeleitet. Im Folgenden werden nun die Farbstoffe und die ermittelten elektronischen Eigenschaften vorgestellt.

Im Laufe des Projektes wurden, unter Einbeziehung der Ergebnisse aus Darmstadt, in Würzburg die Farbstoffe $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$, $\text{Cl}_4\text{AllyIPTCDI}$, Phenoxy-Allyl-PTCDI (PA-PTCDI) und Phenoxy-Propyl-PTCDI (PP-PTCDI) synthetisiert. Die Strukturformeln dieser Farbstoffe sind in Abbildung 23 dargestellt. Zusätzlich wurde das in einem Vorgängerprojekt (Volkswagenstiftung 2003-2005) als für die Injektion geeignet befundene Phthalocyanin-Derivat F_4ZnPc zur Herstellung von Hybridschichten verwendet.

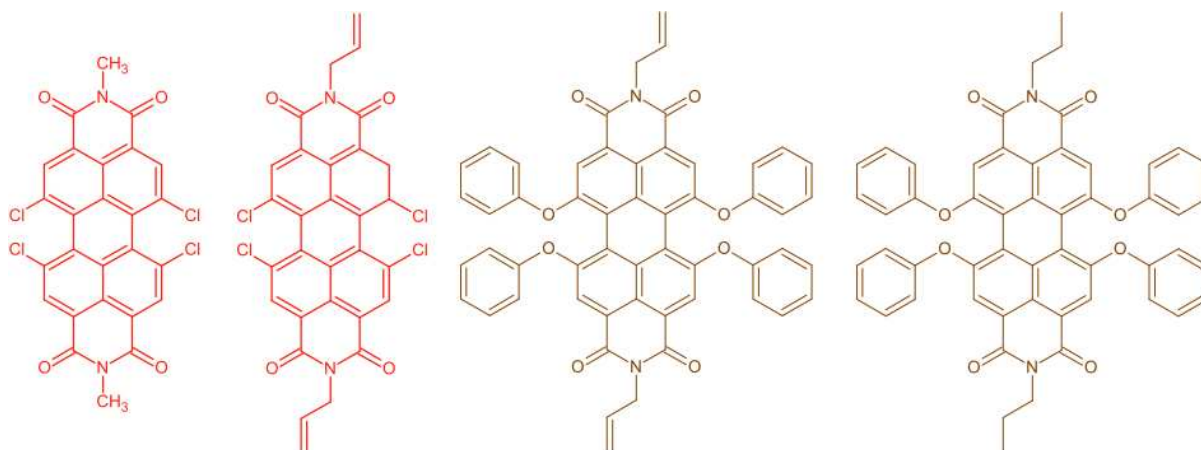


Abbildung 23: Strukturformeln der untersuchten Moleküle: $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$, $\text{Cl}_4\text{AllyIPTCDI}$, (Phenoxy-Allyl-) PA-PTCDI und (Phenoxy-Propyl-) PP-PTCDI.

$\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$

$\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ wurde bei einer Temperatur von 130 °C sublimiert und mit XPS charakterisiert. Anhand der Detail-Spektren Abb.26 konnte die Übereinstimmung der Stöchiometrie mit der Strukturformel und damit die Stabilität gegenüber Verdampfen bestätigt werden.

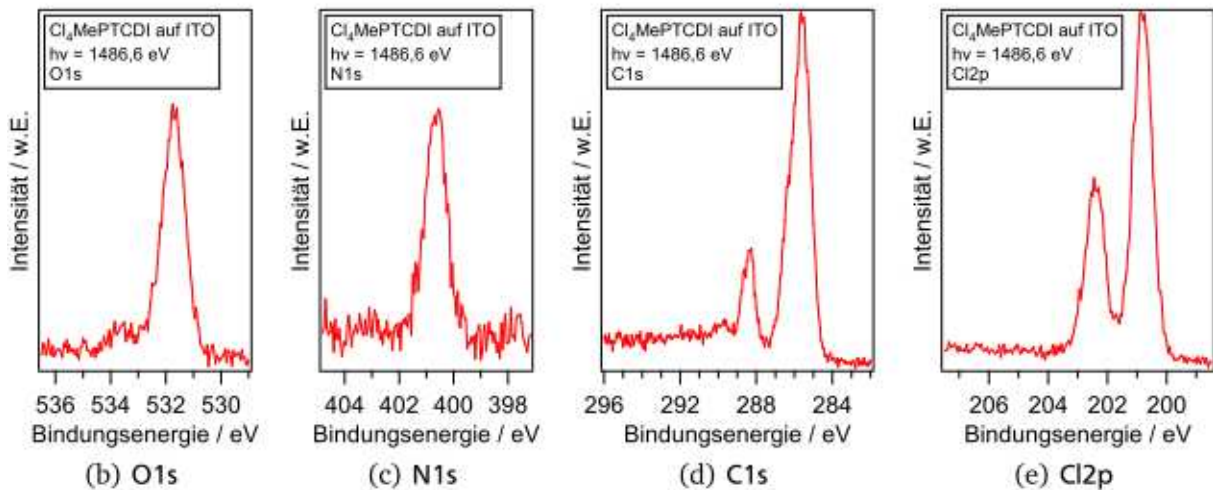
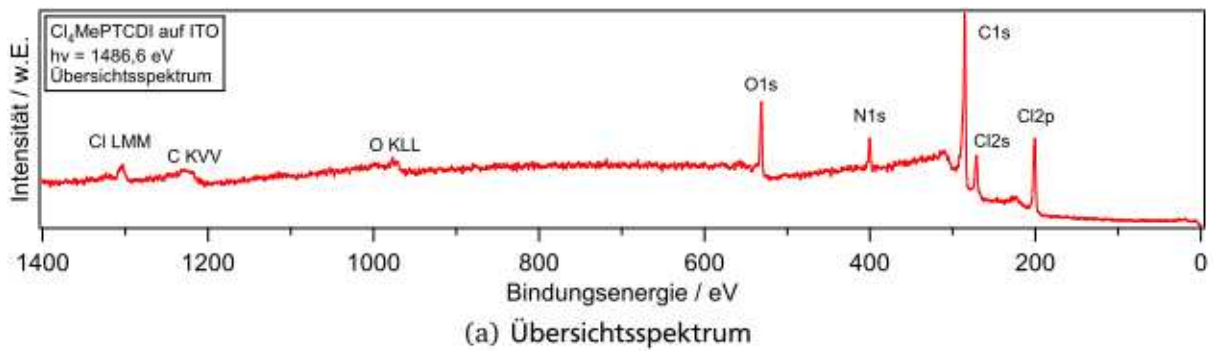


Abbildung 24: XPS Photoemissionsspektren einer $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ -Schicht. Die gemessenen Intensitäten entsprechen der Strukturformel, sodass eine Zersetzung beim Verdampfen ausgeschlossen werden kann.

An einer weiteren $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ -Schicht wurden mittels UV/Vis/NIR-Spektroskopie die optischen Eigenschaften ermittelt. Die so gewonnenen Spektren sind in Abbildung 25 zu sehen. Im Vergleich mit den Spektren, die von den Projektpartnern in Würzburg an Molekülen in Lösung aufgenommen wurden, sind die wesentlichen Charakteristika erhalten, lediglich verbreitert. Die Spektren zeigen die gewünschte, gegenüber $\mu\text{-Si}$ erhöhte, Absorption im Wellenlängenbereich 500-600 nm.

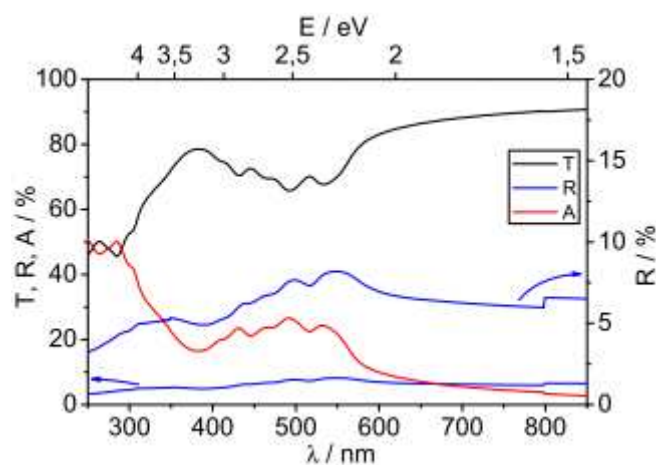


Abbildung 25: Transmission, Reflexion und daraus berechnete Absorption einer $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ -Schicht. Zur besseren erkennbarkeit der Strukturen wurde die Reflexion vergrößert (rechte Achse) dargestellt.

Zum Abschluss wurde an einer 3 μm dicken $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ -Schicht, welche 18 Tage an Luft gelagert worden war, mit einer AFM-Aufnahme (Abb. 28) gezeigt, dass $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ wie andere organische Moleküle [Gra08] nach und nach Auskristallisiert.

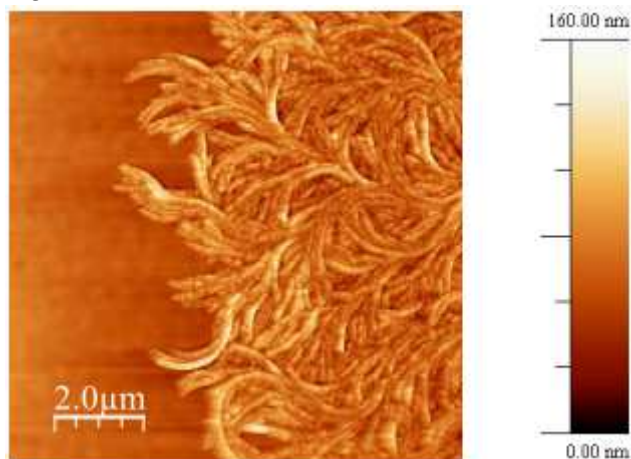


Abbildung 26: AFM-Aufnahme an einer 3 μm dicken, an Luft gelagerten $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ -Schicht.

$\text{Cl}_4\text{AllyIPTCDI}$

Da $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ keine chemische Reaktion mit $\text{Si}(111):\text{H}$ einging, dies aber den Ladungstransfer beschleunigt (siehe 03SF0339H Thoss, Erlangen) wurde als mögliche chemische Bindungsgruppe Allyl vorgeschlagen (siehe 03SF0339F Würthner, Erlangen), wie dies in Abbildung 27 dargestellt ist. Bei $\text{Cl}_4\text{AllyIPTCDI}$ sind die Methylgruppen des $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ durch Allylgruppen substituiert. Bei der Ratenkalibration stellte sich aber heraus, dass sich $\text{Cl}_4\text{AllyIPTCDI}$ zersetzt, bevor es sublimiert. Daher konnten keine Schichten mit diesem Farbstoff hergestellt werden und somit auch keine weiteren Experimente durchgeführt werden.

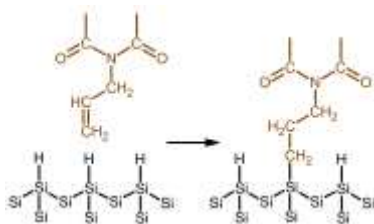
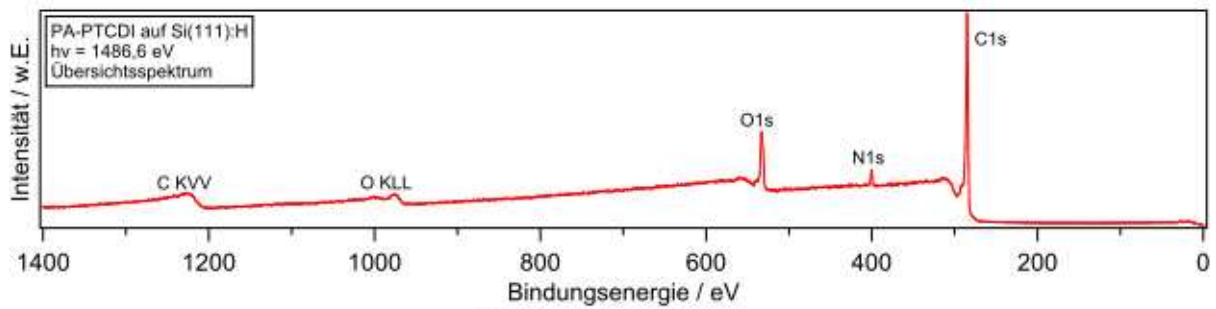


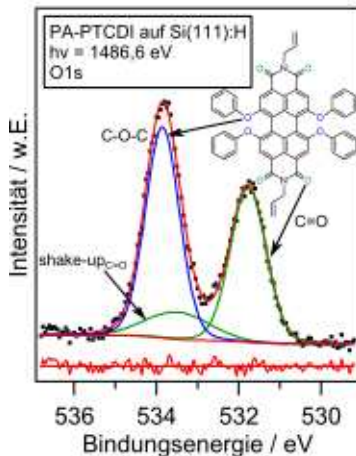
Abbildung 27: Allyl als mögliche Bindungsgruppe des organischen Sensibilisators und einer wasserstoffterminierten Siliziumoberfläche.

PA-PTCDI

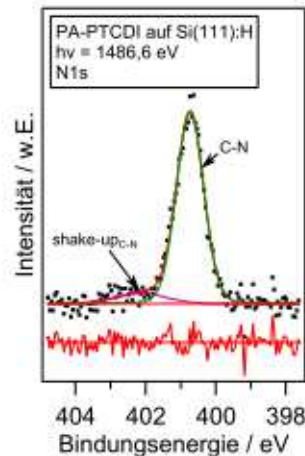
Um ähnliche Ionisationsenergien und Affinitäten bei höherer chemischer Stabilität zu erhalten wurde Chlor durch Phenoxy Gruppen substituiert. PA-PTCDI konnte erfolgreich bei einer Temperatur von 279 $^{\circ}\text{C}$ sublimiert werden. In Abbildung sind die Ergebnisse aus der Vermessung einer Schicht mit XPS gezeigt. Anhand der Spektren konnte die Stöchiometrie aus der Strukturformel bestätigt werden. Durch die umfangreiche Kurvenanpassung konnten außerdem die einzelnen Emissionen der Detailspektren den verschiedenen Plätzen eines Elements im Moleküls zugeordnet werden.



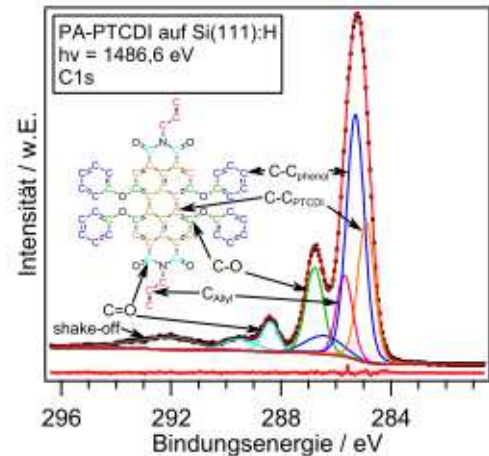
(a) Übersichtsspektrum



(b) O1s



(c) N1s



(d) C1s

Abbildung 30: Photoemissionsspektren einer PA-PTCDI-Schicht. Anhand zu erwartender chemischer Verschiebungen und der Stöchiometrie konnten Emissionen unterschiedlicher Bindungsenergie eines Elements unterschiedliche Positionen im Molekül zugeordnet werden.

Für PA-PTCDI wurde zusätzlich mittels inverser PES die Bindungsenergie des LUMO im Grundzustand vermessen. Die Vermessung von HOMO, LUMO und Austrittsarbeit Abbildung 8 ergeben die in Abbildung 9 gezeigte erste Näherung der Anpassung der elektronischen Zustände im Anderson-Modell, also ohne Berücksichtigung von Grenzflächendipolen. In Abb.32 sind rechts zum Vergleich die aus den Cyclovoltammetrie-Messungen aus Würzburg folgenden elektronischen Energieniveaus gezeigt. Die beiden Messmethoden liefern im Rahmen der Fehler kongruente Ergebnisse und bestätigen damit die gewählte Vorgehensweise, in einem ersten Schritt aus den Cyclovoltammetrie-Messungen auf die elektronische Anpassung zu schließen.

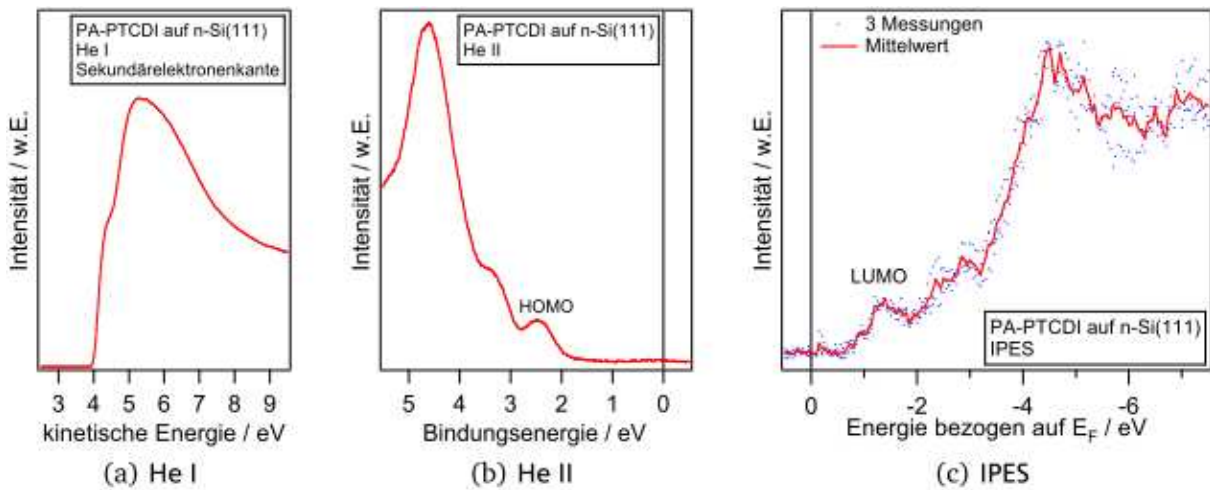


Abbildung 8: He I & II-Spektren sowie inverse Photoemission von PA-PTCDI-Schicht.

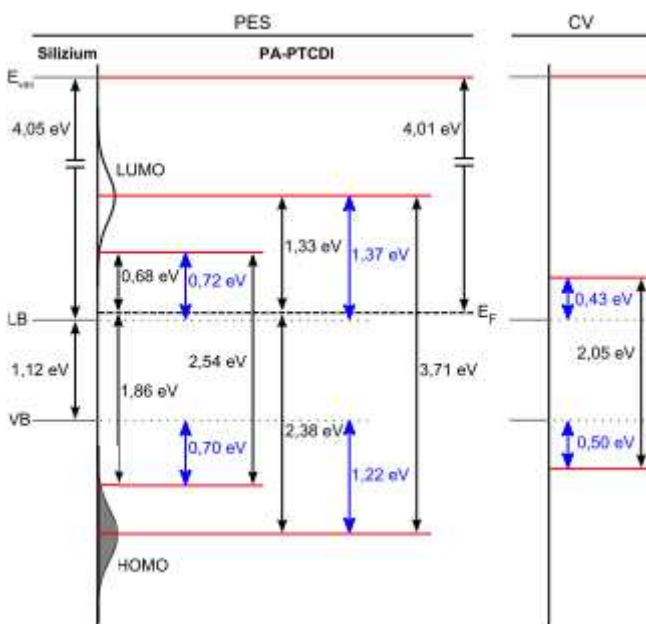


Abbildung 9: Energetische Positionen aus den UPS-/IPES-Messungen von PA-PTCDI und Silizium, ohne Berücksichtigung möglicher Grenzflächendipole. Zusätzlich sind rechts Ergebnisse der Cyclovoltammetrie-Messung aus Würzburg dargestellt.

Die in Abbildung 10 gezeigten optischen Spektren einer PA-PTCDI-Schicht zeigen bis auf Verbreiterung die an Molekülen in Lösung in Würzburg gemachten Messungen.

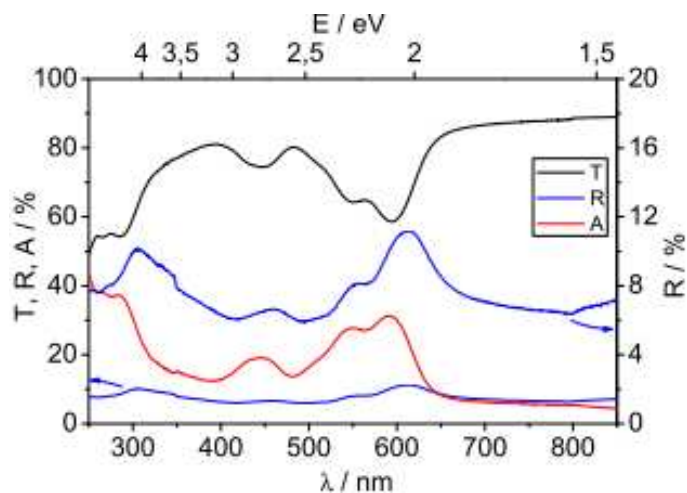


Abbildung 10: Transmission, Reflexion und daraus berechnete Absorption einer PA-PTCDI-Schicht. Die Reflexion wurde zusätzlich vergrößert dargestellt (Skala rechts).

An zwei 400 nm dicken PA-PTCDI-Schichten wurden zusätzlich AFM-Aufnahmen gemacht. Eine Schicht wurde direkt nach der Herstellung untersucht, die andere Schicht nach zehn Wochen Lagerung an Luft. Die Aufnahmen sind in Abbildung 11 dargestellt. Wie bei Cl₄MePTCDI findet auch bei PA-PTCDI nach und nach Kristallisation statt.

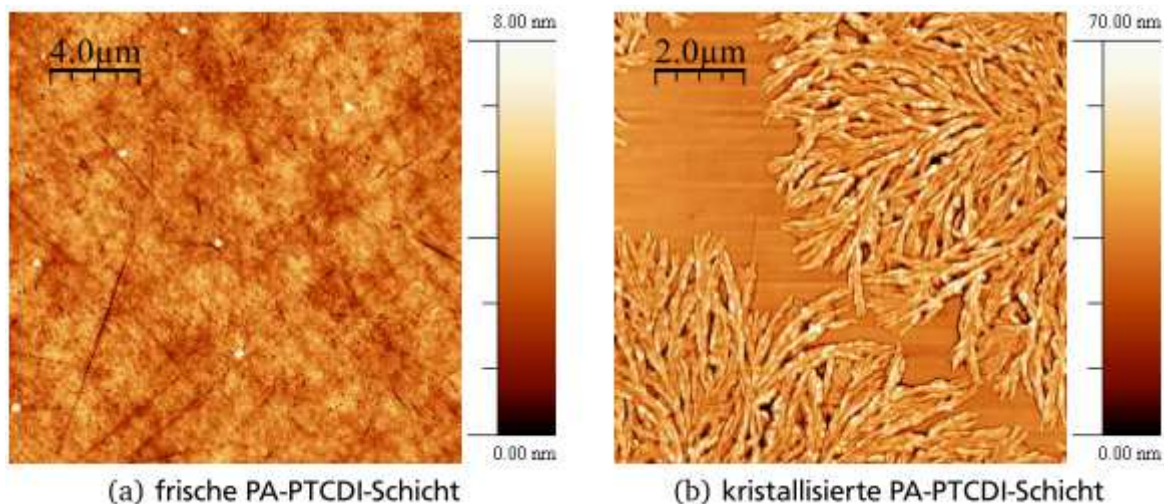


Abbildung 11: AFM-Aufnahmen an ca. 400 nm dicken PA-PTCDI-Schichten vor (a) und nach (b) Kristallisation.

PP-PTCDI

Als Sensibilisator ohne spezifische reaktive Gruppe wurde Phenoxy-Propyl-PTCDI synthetisiert und charakterisiert. PP-PTCDI konnte ohne Zersetzung bei 256 °C sublimiert werden. In Abbildung 12 sind die Ergebnisse aus der Vermessung einer Schicht mit XPS gezeigt. Anhand der Spektren konnte die Stöchiometrie aus der Strukturformel bestätigt werden.

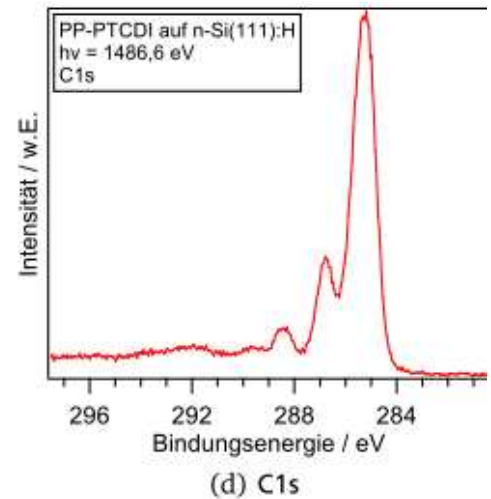
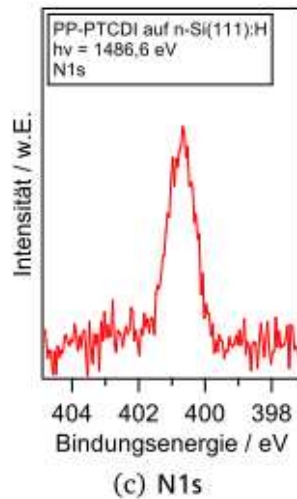
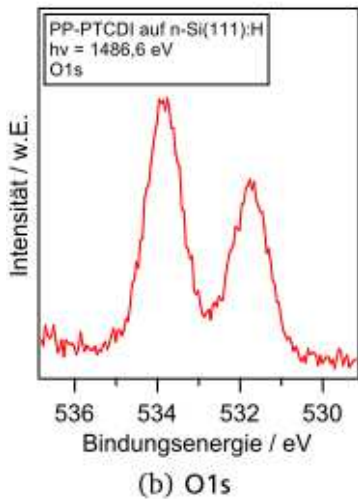
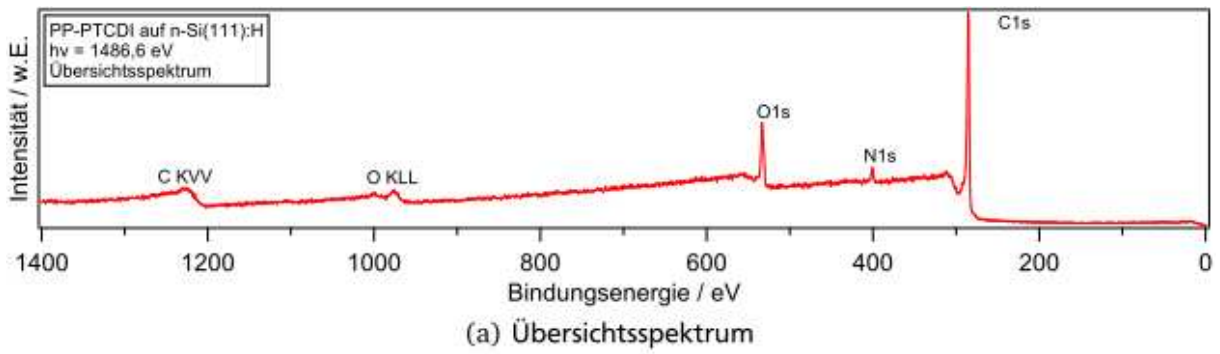


Abbildung 12: Photoemissionsspektren einer PP-PTCDI-Schicht.

An einer weiteren PP-PTCDI-Schicht wurden mittels UV/Vis/NIR-Spektroskopie die optischen Eigenschaften ermittelt. Die so gewonnenen Spektren sind in Abbildung 13 zu sehen. Im Vergleich mit den Spektren, die von den Projektpartnern in Würzburg an Molekülen in Lösung aufgenommen wurden, sind die wesentlichen Charakteristika erhalten.

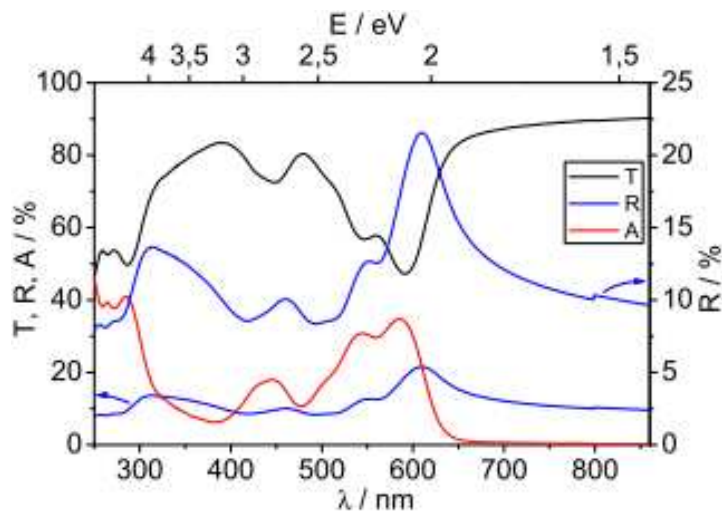


Abbildung 13: Transmission, Reflexion und daraus berechnete Absorption einer PP-PTCDI-Schicht. Die Reflexion wurde zusätzlich auf der zweiten Achse noch einmal vergrößert dargestellt.

F₄ZnPc

F₄ZnPc wurde bereits im Vorgängerprojekt umfangreich charakterisiert und zeigte dort eine nahezu symmetrische elektronische Anpassung an Silizium, wie sie für einen Ladungsträgertransfer erforderlich ist [Wei05]. Hier werden daher in Abbildung 14 nur die optischen Spektren gezeigt, die an F₄ZnPc-Schichten aufgenommen wurden, um einen Vergleich für spätere Messungen zu haben.

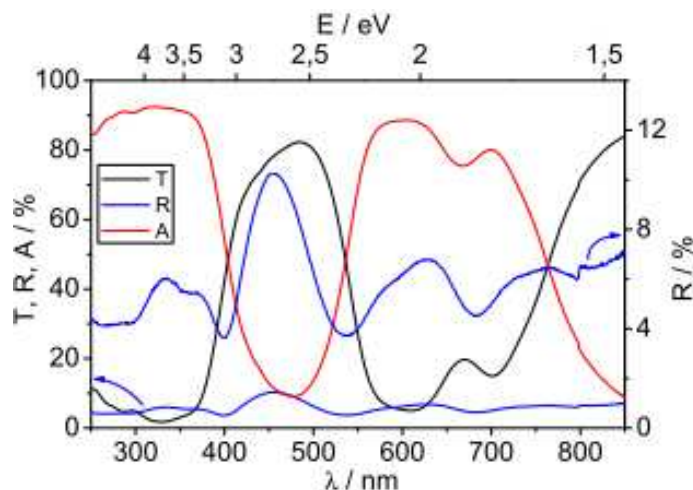


Abbildung 14: Transmission, Reflexion und daraus berechnete Absorption einer F₄ZnPc-Schicht. Die Reflexion wurde zusätzlich auf der zweiten Achse noch einmal vergrößert dargestellt.

Grenzflächenuntersuchungen

Die elektronische Struktur an der Grenzfläche zwischen Silizium und Farbstoff ist von entscheidender Bedeutung, wenn die organischen Moleküle zur Sensibilisierung von Dünnschicht-Siliziumsolarzellen eingesetzt werden sollen. Daher wurde die Grenzfläche für die oben vorgestellten sublimierbaren Perylen-Derivate (Cl₄MePTCDI, PA-PTCDI und PP-PTCDI) in Grenzflächenexperimenten mit Synchrotronstrahlung untersucht. Für F₄ZnPc war diese Untersuchung nicht notwendig, da sie schon publiziert ist [Wei05].

Si(111):H / Cl₄MePTCDI

Für die Grenzfläche Si(111):H / Cl₄MePTCDI wurde der Farbstoff auf einer Si(111):H-Oberfläche schrittweise mit einer Rate von ungefähr 0,7 nm/min abgeschieden. Die Photoemissions-Messungen erfolgten bei BESSY II an der SoLiAS über einen weiten Photonenenergiebereich hinweg am U49/2-PGM2, sodass alle Rumpfniveau-Emissionen oberflächensensitiv vermessen werden konnten. Die Spektren sind in Abbildung 15 gezeigt.

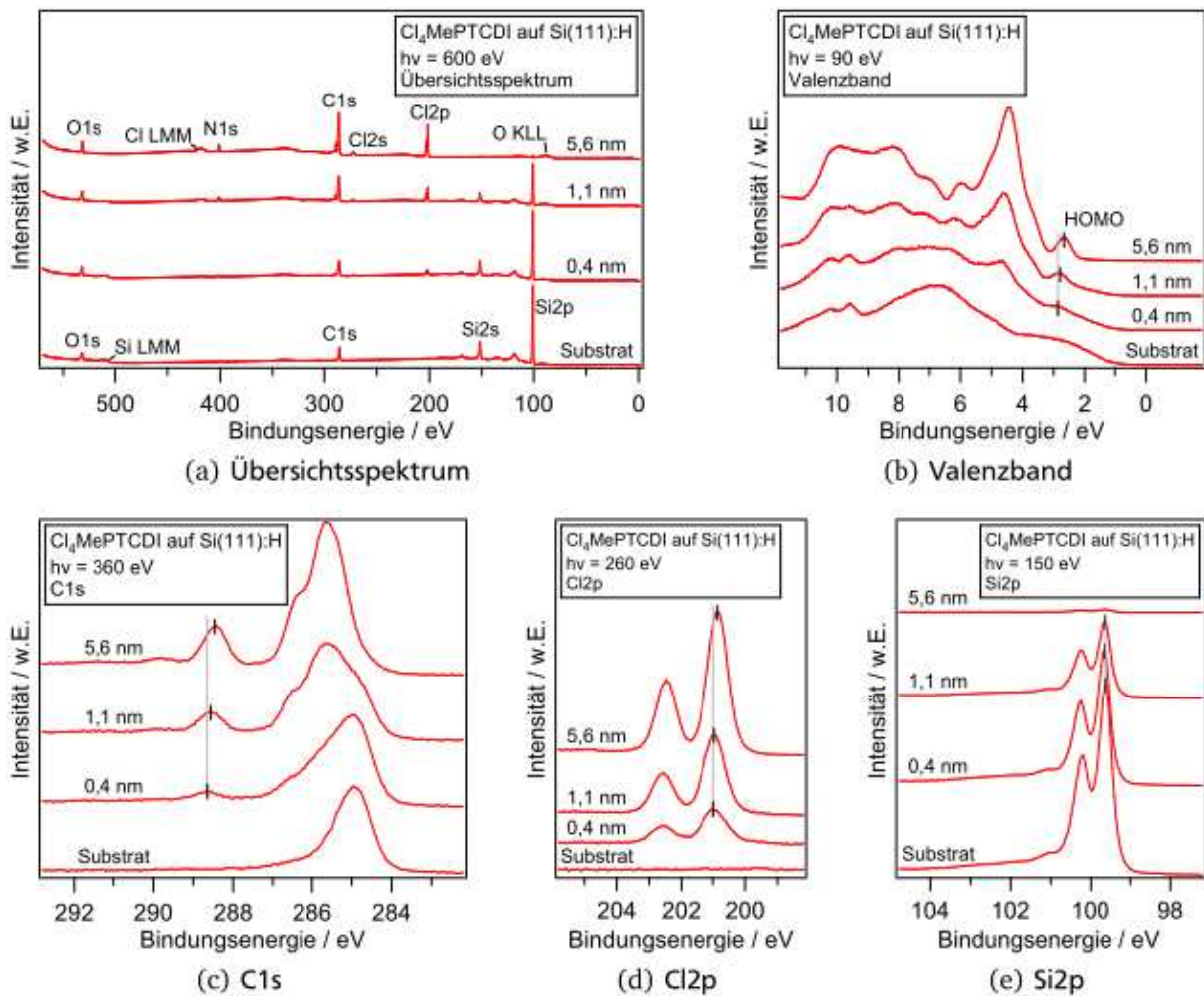


Abbildung 15: Photoemissionsspektren der Grenzfläche Si(111):H / Cl₄MePTCDI. Die vertikalen grauen und schwarzen Linien dienen zur Veranschaulichung der Verschiebungen.

An den Spektren zeigt sich, dass die Zustände des Cl₄MePTCDI mit steigender Schichtdicke zu niedrigeren Bindungsenergien verschieben. Diese Bandverbiegung besitzt jedoch nur geringe Ausmaße. Für die elektronische Anpassung ergibt sich damit das in Abbildung 16 gezeigte Bild. Während der HOMO des Farbstoffes deutlich tiefer als das Valenzbandmaximum liegt, befinden sich der LUMO und das Leitungsbandminimum nahezu auf der selben Höhe. Diese starke Asymmetrie in der elektronischen Anpassung lässt darauf schließen, dass Cl₄MePTCDI für einen Einsatz als Sensibilisierungsmolekül in Dünnschichtsilizium ungeeignet ist.

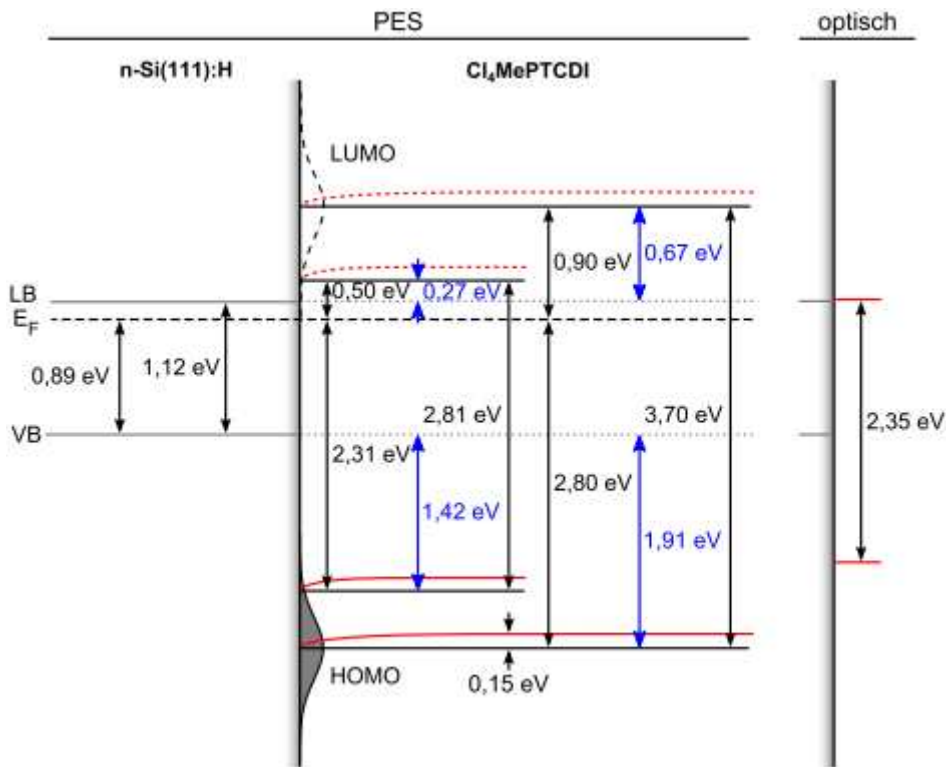


Abbildung 16: Banddiagramm der Grenzfläche Si(111):H / Cl₄MePTCDI aus den Photoemissionsmessungen. Zusätzlich ist rechts die Anpassung mit optischen Daten gezeigt.

Si(111):H / PA-PTCDI

Für die Grenzfläche Si(111):H / PA-PTCDI wurde PA-PTCDI auf einer frisch präparierten Si(111):H-Oberfläche schrittweise mit einer Rate von ungefähr 0,6 nm/min abgeschieden. Die Photoemissions-Messungen erfolgten an der SoLiAS mit der größtmöglichen Oberflächenempfindlichkeit am TGM-7. Die höchste zur Verfügung stehende Photonenenergie beträgt dort 130 eV, sodass mit Ausnahme der Si2p-Linie keine weiteren Rumpfniveaus vermessen werden konnten. Die Spektren sind in Abbildung 17 gezeigt.

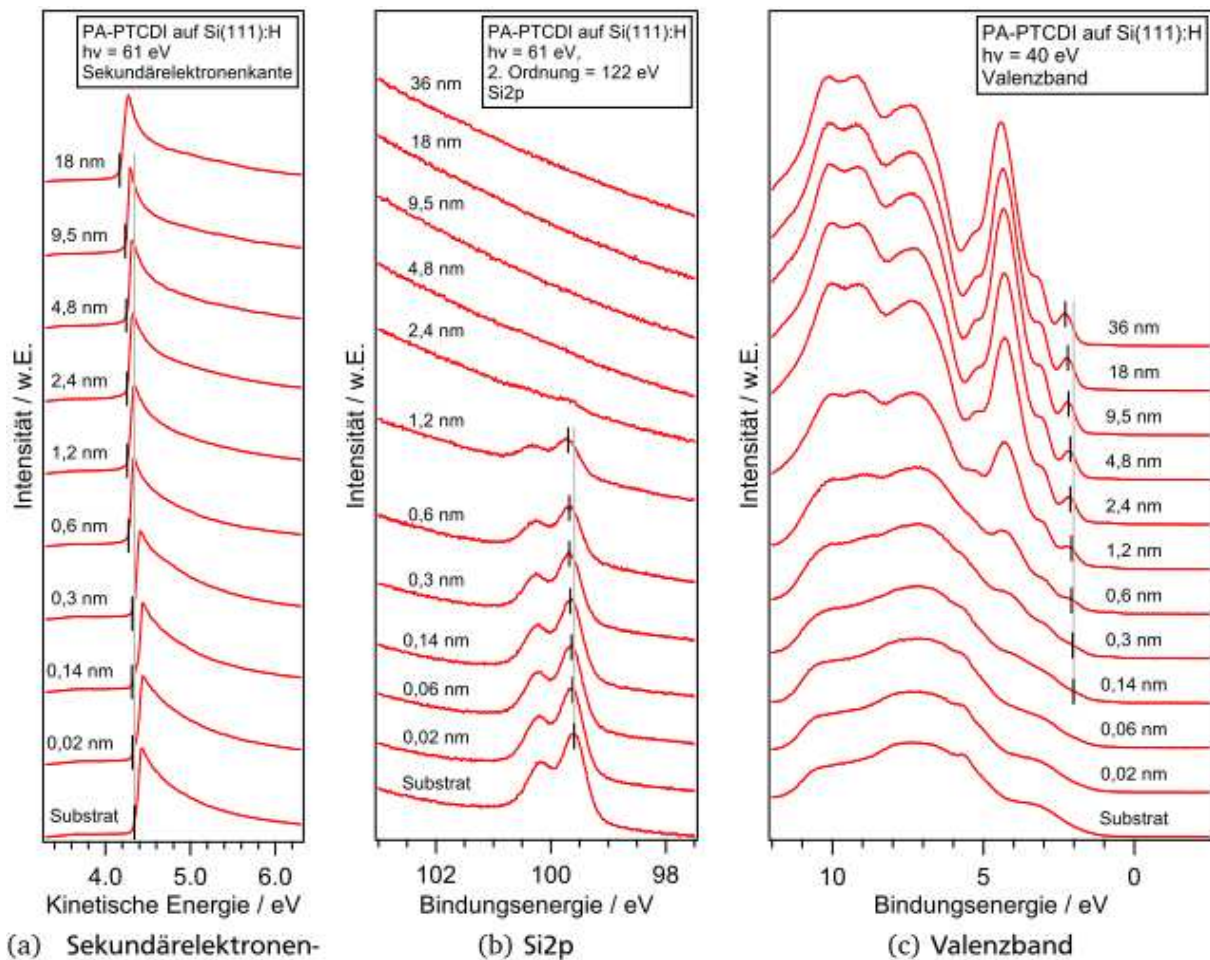


Abbildung 17: Photoemissionsspektren der Grenzfläche Si(111):H / PA-PTCDI. Die vertikalen grauen und schwarzen Linien dienen zur Veranschaulichung der Verschiebungen.

An den Spektren zeigt sich, dass die Zustände von PA-PTCDI mit steigender Schichtdicke zu höheren Bindungsenergien verschieben. Diese Bandverbiegung besitzt jedoch nur geringe Ausmaße. Für die elektronische Anpassung ergibt sich damit das in Abbildung 41 gezeigte Bild. Die Diskontinuitäten zwischen HOMO und Valenzbandmaximum sowie LUMO und Leitungsbandminimum sind nahezu gleich groß. Diese fast symmetrische elektronische Anpassung deutet darauf hin, dass ein Transfer von im Farbstoff photogenerierten Ladungsträgern in die elektronischen Bänder des Siliziums gut möglich ist.

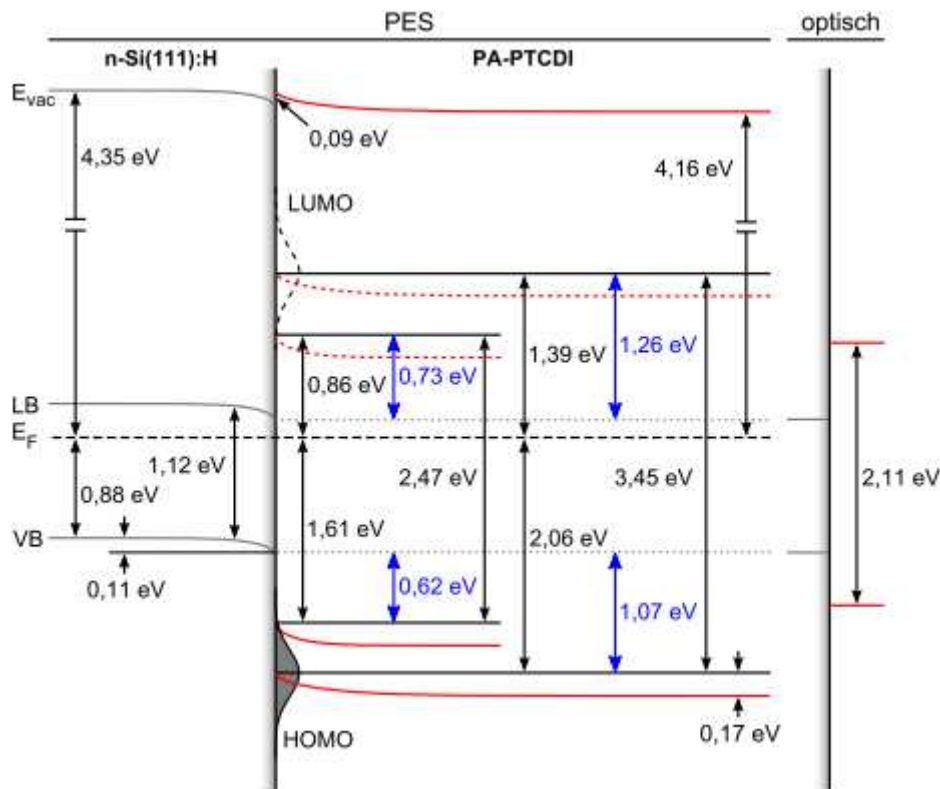


Abbildung 41: Banddiagramm der Grenzfläche Si(111):H / PA-PTCDI aus den Photoemissionsmessungen. Zusätzlich ist rechts die Anpassung mit optischen Daten gezeigt.

Außerdem wurde untersucht, ob die Allylgruppe des PA-PTCDI den in Abbildung 27 vorgestellten Bindungsmechanismus zur Siliziumoberfläche vollzieht. Dies konnte durch die vorliegenden Spektren jedoch nicht bestätigt werden. In weiteren Experimenten wurden die Rumpfniveaus mit höherer Oberflächenempfindlichkeit untersucht, aber auch hier konnte die Reaktion nicht nachgewiesen werden. Schließlich wurden die Experimente auf alternativ präparierten Si(111)-Substraten sowie unter zusätzlicher Einkopplung von optischer Energie wiederholt, aber auch hierbei zeigte sich kein Hinweis auf eine chemische Reaktion der Allylgruppe mit der Siliziumoberfläche. Daher muss darauf geschlossen werden, dass die Reaktion nicht wie beabsichtigt stattfindet.

Si(111):H / PP-PTCDI

Für die Grenzfläche Si(111):H / PP-PTCDI wurde der Farbstoff auf einer frisch präparierten Si(111):H-Oberfläche schrittweise mit einer Rate von ungefähr 17 nm/min aufgedampft. Die Photoemissions-Messungen erfolgten ebenfalls an der SoLiAS am TGM-7, sodass mit Ausnahme der Si2p-Linie wieder keine weiteren Rumpfniveaus vermessen werden konnten. Die Spektren sind in Abbildung 18 gezeigt.

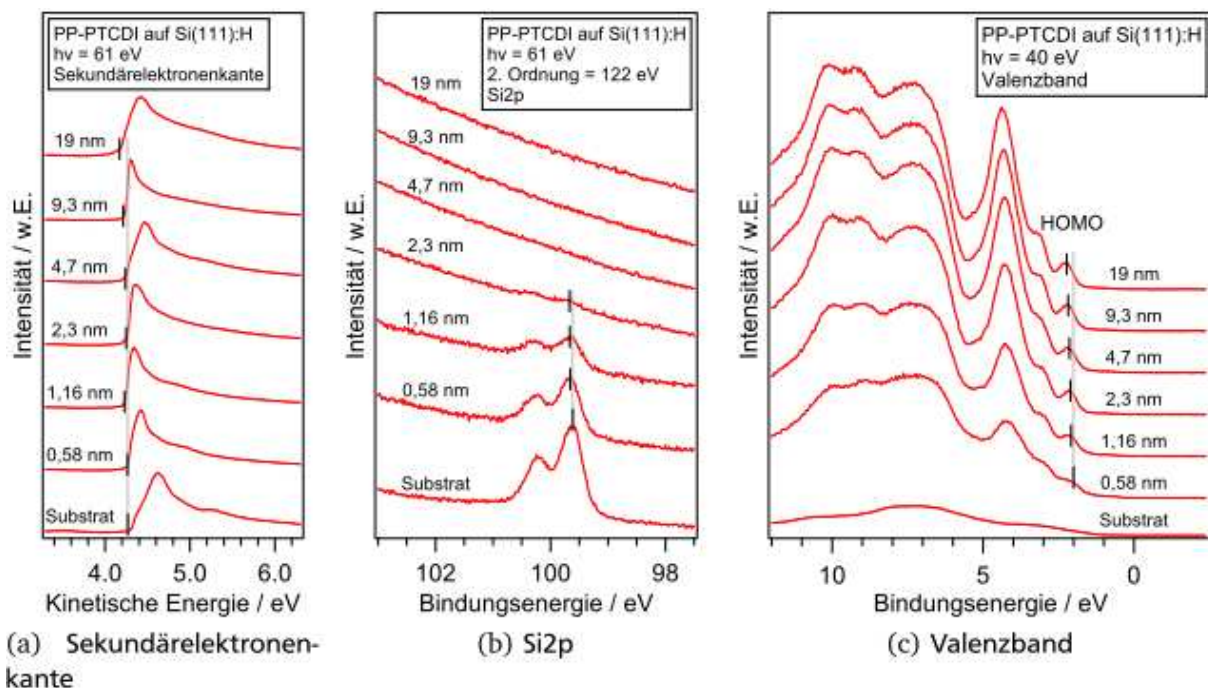


Abbildung 18: Photoemissionsspektren der Grenzfläche Si(111):H / PP-PTCDI. Die vertikalen grauen und schwarzen Linien dienen zur Veranschaulichung der Verschiebungen.

Der Verlauf der Spektren ähnelt denen der Grenzfläche Si(111):H / PA-PTCDI sehr stark. Dementsprechend sind auch in der elektronischen Anpassung in Abbildung 42 nur marginale Unterschiede feststellbar. PP-PTCDI scheint damit ebenso gut zur Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium geeignet zu sein wie PA-PTCDI. Da sich aus der Verwendung von PP-PTCDI jedoch keine offensichtlichen Vorteile gegenüber PA-PTCDI ergeben würden und nur eine geringe Menge zur Verfügung stand, wurde auf die weitere Verwendung verzichtet.

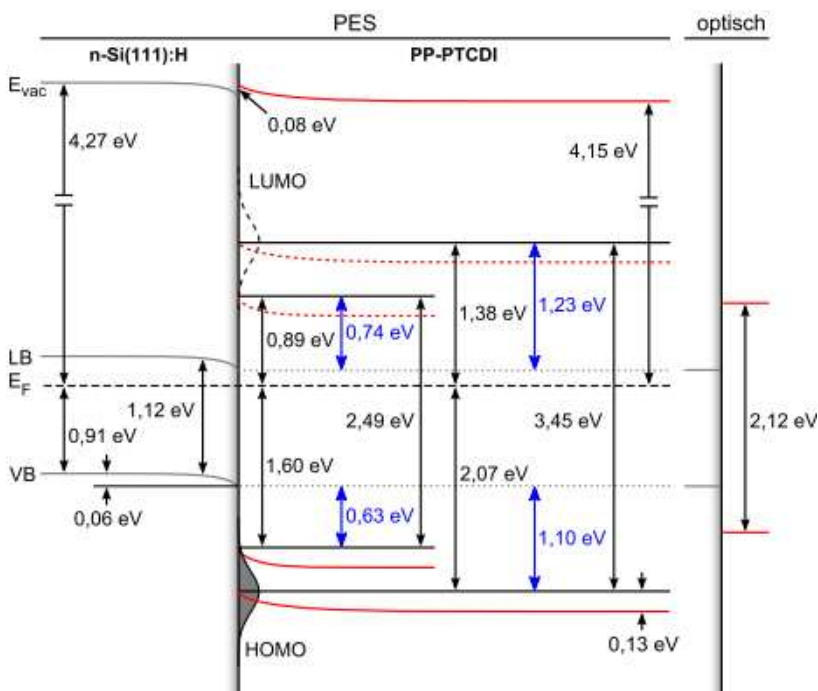


Abbildung 42: Banddiagramm der Grenzfläche Si(111):H / PP-PTCDI aus den Photoemissionsmessungen. Zusätzlich ist rechts die Anpassung mit optischen Daten gezeigt.

1.2 Zweistufensensibilisierung

AP1: Deposition von ZnTe und Charakterisierung

Als anorganische Halbleitermatrix wurde ZnTe unter Variation unterschiedlicher Parameter wie Substrattemperatur und Depositionsrate abgeschieden. Zur Steigerung der Leitfähigkeit wurde auch die Dotierung mit N₂ untersucht. In Abb. 43 sind Fotografien einiger ZnTe Proben wiedergegeben. Die Variation der Substrattemperatur führt zu Filmen mit unterschiedlichen Korngrößen und Rauigkeiten. Die AFM-Aufnahmen Abb. 44 zeigen die Variation der Filmmorphologie. Niedrige Temperaturen führen zu dichten Filmen mit sehr kleinen (0.05µm) Körnern während bei höheren Temperaturen ca. 0.15µm große Körner, aber auch sogenannte „pin holes“ entstehen, die im Bauteil zu Kurzschlüssen führen.

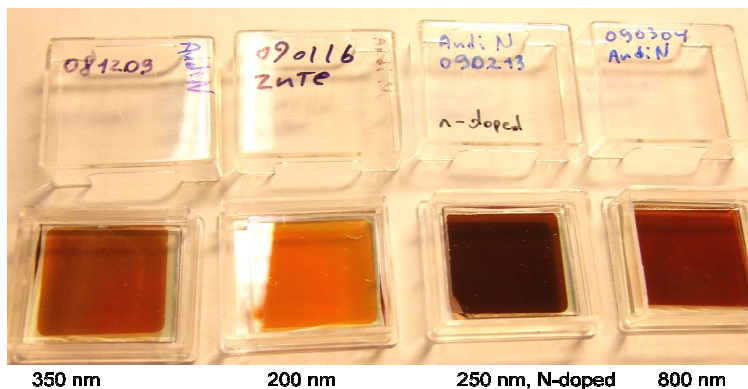


Abbildung 43: Fotografie von ZnTe-Schichten unterschiedlicher Dicke und Dotierung.

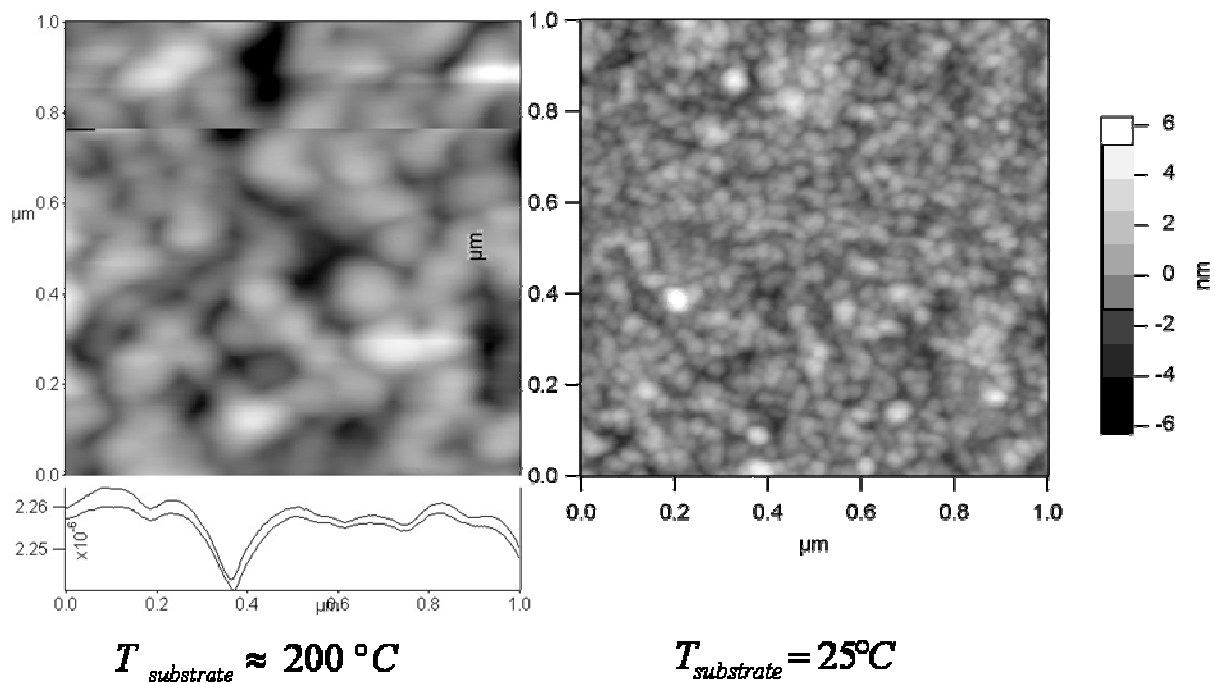


Abbildung 44: AFM Aufnahmen von ZnTe Schichten die bei hoher und niedriger Temperatur abgeschieden wurden. Bei 25°C entstehen kleinkörnige, dichte Filme geringer Rauigkeit, bei 200°C Filme mit großen Körnern und pin-holes. Im Profil links ist durch ein pin-hole gelegt.

AP2: Deposition von Hybridsystemen
Monomere
Codeposition Donor-Akzeptor
Codeposition Donor-Akzeptor in ZnTe

Monomere

Zur weiteren Charakterisierung wurden die organischen Monomere der AG Würthner abgeschieden. Abb.45 zeigt die molekulare Struktur des mit einer Pyridyl-Gruppe funktionalisierten Monomers SAS122 und eine durch Verdampfen im UHV hergestellte Schicht.

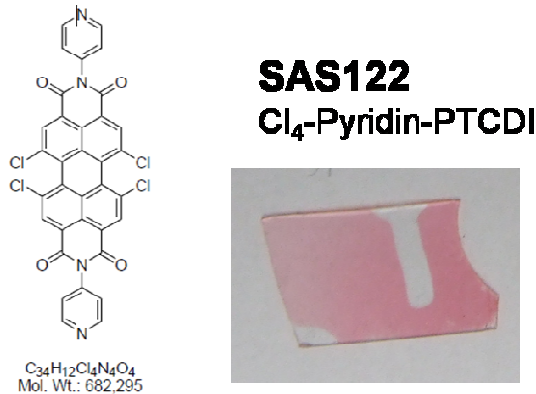


Abbildung 45: SAS122 (Cl₄-Pyridin-PTCDI), molekulare Struktur und Schicht auf Glas für optische Messungen

Codeposition Donor-Akzeptor

Die Codeposition der Monomere mit graduelltem Konzentrationsübergang ist in Abb. 46 b) zusammen mit der angestrebten schwach kovalenten Reaktion zur Dyadenbildung gezeigt Abb. 46 a).

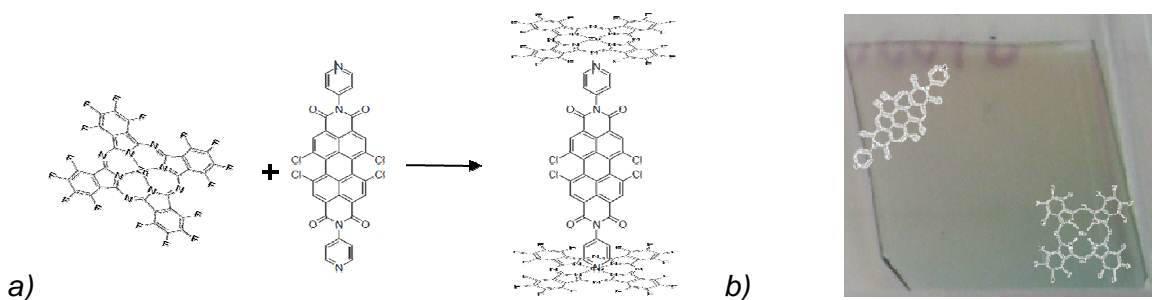


Abbildung 46: Angestrebte Dyadenbildung Cl₄-Pyridin-PTCDI/F₁₆ZnPc und codeponierte Schicht mit graduelltem Konzentrationsverhältnis auf Glas für optische Messungen.

Auch für das stabilere pyridyl-funktionalisierten SAS360 Monomer wurden Codepositfilme mit F₁₆ZnPc hergestellt, an welchen in der AG Bauer ein Energietransfer vom PTCDI zum Phthalocyanin nachgewiesen werden konnte.

Codeposition Donor-Akzeptor in ZnTe

Erst zu Ende des Projektes konnten ternäre Hybride durch Codeposition des stabilen pyridyl-funktionalisierten Molekül SAS360, $F_{16}ZnPc$ und ZnTe hergestellt werden.

AP3: Bauelementstrukturen

Eine mögliche Solarzellen-Bauelementstruktur mit ZnTe als Matrix der Zweistufensensibilisierung ist in Abb. 47 a) gezeigt. Kennlinien von neun, durch Strukturierung eines Films (Abb. 47b)) separierten, Zellen sind in Abb. 47 c) gezeigt. Diese Zellen zeigen eine, wenn auch geringe photovoltaische Aktivität.

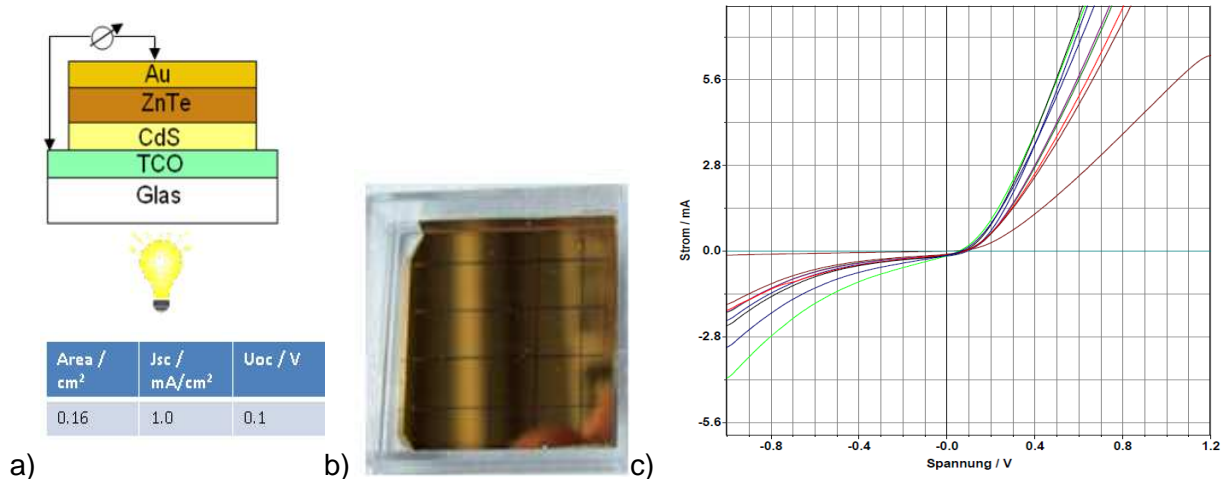


Abbildung 47: ZnTe-Solarzellen-Struktur, Fotografie mehrerer durch Kratzen separierte Zellen und Kennlinien der Zellen.

AP4: Charakterisierung

Monomere

Energetik Donor/Akzeptor Grenzfläche

Energetik Donor/Akzeptor Codeposit

Dyadenbildung

Ternäre Codeposite Donor/Akzeptor in ZnTe

Monomere

SAS122 (Cl_4 -Pyridin-PTCDI)

Aus Vorüberlegungen der AG Würthner folgt eine mögliche Dyadenbildung durch chemische Wechselwirkung eines Pyridyl-Stickstoffs im PTCDI-Monomer mit dem zentralen Zn^{2+} Ion im F_xZnPc Monomer. In Abb. 48 ist die Energieanpassung der Valenzorbitale von SAS122, wie auf ZnTe gemessen, mit unterschiedlich substituiertem F_xZnPc gegenüber der ZnTe-Energielücke unter Vernachlässigung möglicher Grenzflächendipole, also im sogenannten Anderson line-up, dargestellt. Die Werte für F_xZnPc wurden der Referenz [May 07] entnommen. In Abb. 48 ist dabei berücksichtigt, dass durch die Änderung des Ladungszustands beim Photo- und Inversen Photo-Emissionsprozess, sowie bei einem möglichen Elektronentransfer mit Relaxation zum Transportniveau gegenüber der optischen Exzitonenanregung unterschiedliche Energieniveaus

der Valenzorbitale zum Tragen kommen. Gegenüber ZnPc kommt SAS122 als Akzeptor, gegenüber F₁₆ZnPc als Donor in Frage.

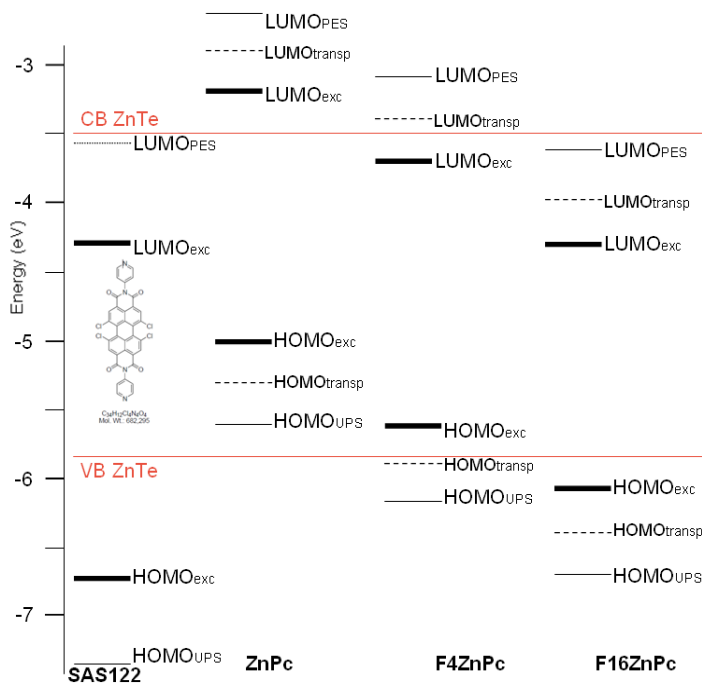


Abbildung 48: Energieniveaus von SAS122 (Cl₄-Pyridin-PTCDI) im Vergleich mit F_xZnPc. Gegenüber ZnPc kommt SAS122 als Akzeptor, gegenüber F₁₆ZnPc als Donor in Frage.

Die Experimente mit dem Farbstoff SAS122 ergaben, dass der Zersetzungspunkt sehr nahe an der Verdampfungstemperatur liegt. Die XP-Spektren einer Aufdampfserie (Abb. 49) und die aus XPS Messungen bestimmte Stöchiometrie bei unterschiedlichen Verdampfungstemperaturen (Tab.3) zeigen die Instabilität des Moleküls (siehe Abb. 49).

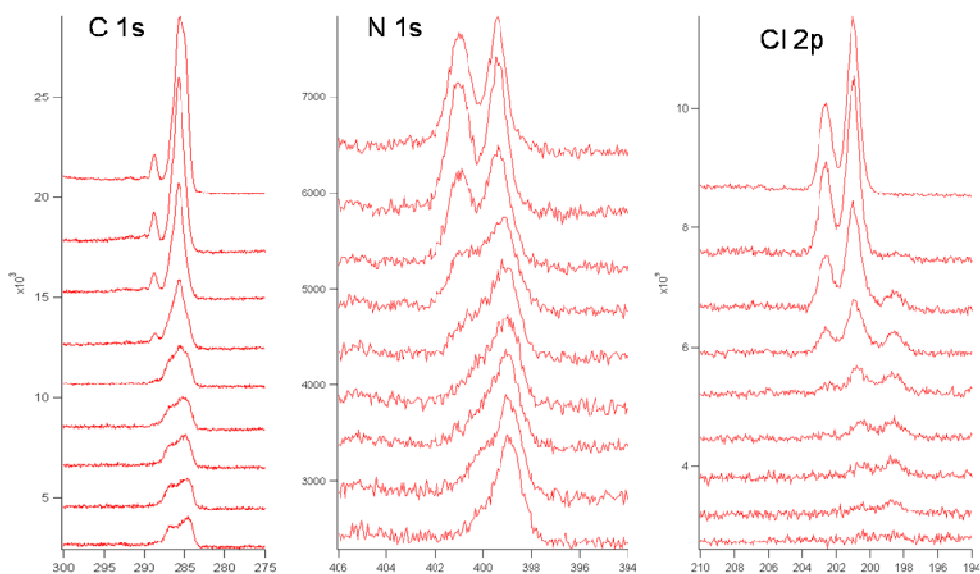


Abbildung 49: XPS Spektren einer Aufdampfserie von SAS122 (Cl₄-Pyridin-PTCDI) und der ermittelte Stöchiometrie bei unterschiedlichen Verdampfungstemperaturen. Variationen der Spektren und Stöchiometrie weisen auf Instabilität bei thermischem Verdampfen.

Tab.3: Stöchiometrie von SAS122 in Filmen bei unterschiedlichen Heizleistungen der Quelle

Probe	C 1s	Cl2p	O1s	N1s
	34	4	4	4
100818 (BESSY, 3.3W), sublimiert	34	2,3	2,0	2,0
100812 (ASF DAISY-SOL, 3.0W), sublimiert	34	3,4	2,7	3,3
100115 (ASF DAISY-SOL, 2.7W) Nicht sublimiert	34	4,1	3,1	3,3

SAS360 (Phenoxy-Pyridin-PTCDI)

Aus Stabilitäts- und energetischen Gründen wurde von der AG Würthner als Dyadenpartner Phenoxy-Pyridin-PTCDI (SAS360) vorgeschlagen. Abb.50 zeigt die mittels Photoelektronenspektroskopie ermittelten energetischen Verhältnisse der Einzelmaterialien bei Angleichen der Vakuumniveaus. In XPS Messungen (Abb.51) zeigte sich, dass SAS360 stabil verdampft werden kann.

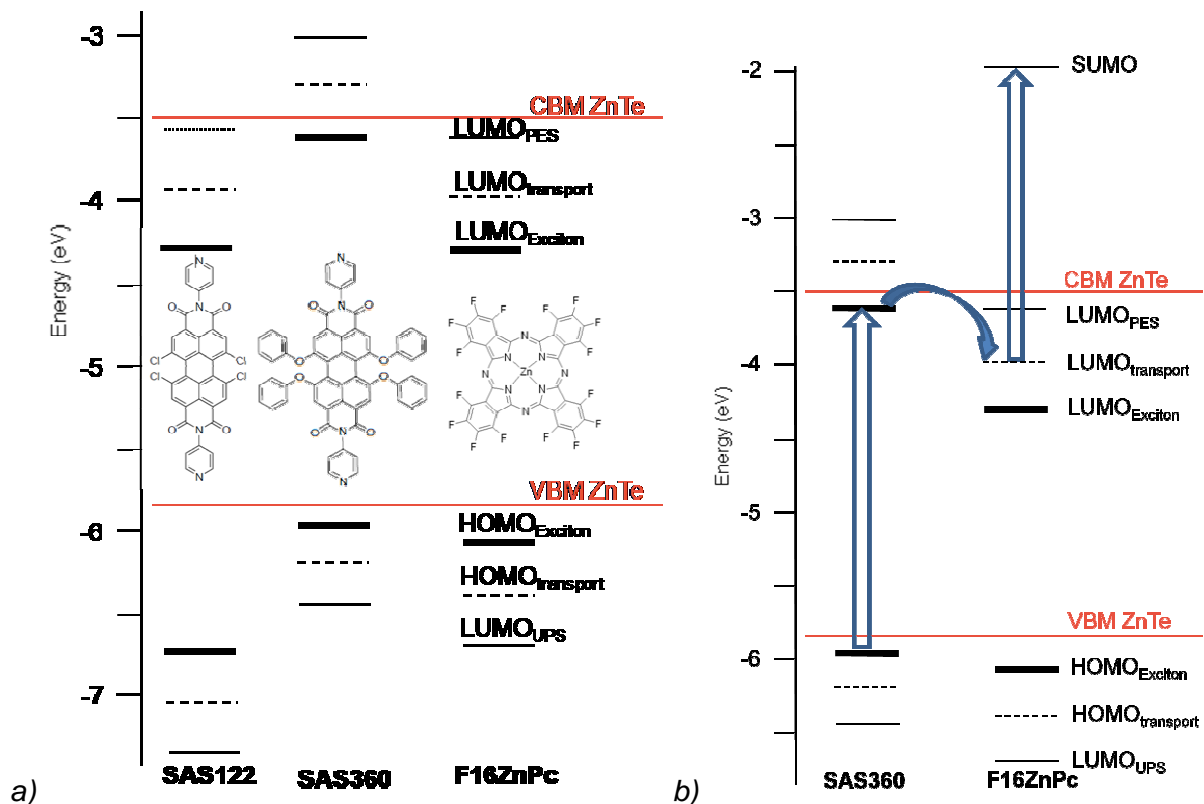


Abb.50 a) Energiediagramm von SAS360 im Vergleich mit SAS122 und $F_{16}ZnPc$ aus Photoemissionsmessungen der Einzelmaterialien in der Vakuumniveauanpassung. b) Angestrebter Zweistufenprozess. Für SAS360 ergibt sich eine Triebkraft für einen Transfer aus dem exzitonic besetzten LUMO in das LUMO von $F_{16}ZnPc$. Als Zwischenzustand ist das Niveau des nach Besetzung relaxierten negativen Radikation eingetragen, das in organischen Halbleitern das Transportniveau bildet. Für die zweite Stufe in $F_{16}ZnPc$ ist der LUMO-SUMO Abstand von 2eV aus inverser Photoemission an CuPc eingetragen.

Aus Abb. 50 b) ist zu erkennen, dass für SAS360 eine Triebkraft für die Exzitonentrennung vorliegt. Ein Elektronentransfer aus dem exzitonisch besetzten LUMO-Niveau des Donors in ein LUMO-Niveau des Akzeptors ist energetisch begünstigt. Als Zwischenzustand ist das Niveau des nach Besetzung relaxierten negativen Radikalion ($\text{LUMO}_{\text{transport}}$) des Akzeptors angenommen, das in organischen Halbleitern das Transportniveau bildet. Für die zweite Anregungsstufe ist der LUMO-SUMO Abstand von CuPc, wie mit inverser Photoemission bestimmt, übernommen [Zahn 06].

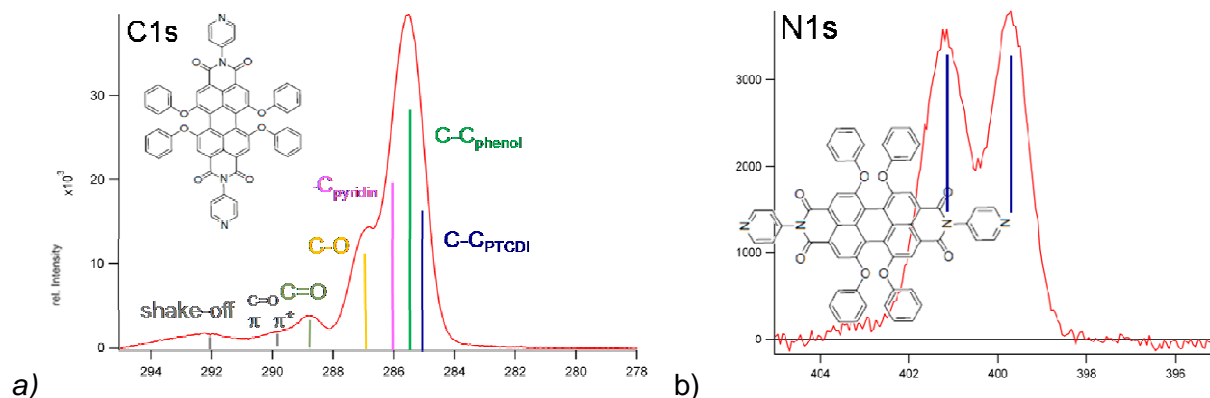


Abb.51 XP-Spektren und Zuordnung der Emissionslinien zu Atompositionen in SAS360 a) C1s Emission b) N1s Emission.

Donor/Akzeptor Grenzfläche

Energetik der Grenzfläche SAS360/ $F_{16}\text{ZnPc}$

Um die elektronische und chemische Wechselwirkung des Donor-Akzeptorpaars Phenoxy-Pyridin-PTCDI (SAS330) und $F_{16}\text{ZnPc}$ zu untersuchen, wurden Grenzflächenexperimente mit schrittweiser Deposition von $F_{16}\text{ZnPc}$ auf eine Schicht SAS360 durchgeführt. Neben den in Abb. 52a) dargestellten UP-Spektren der Valenzorbitale wurden auch die entsprechenden Rumpfelektronenniveaus gemessen. In Abb.52 b) sind die elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche in einem Banddiagramm zusammengefasst.

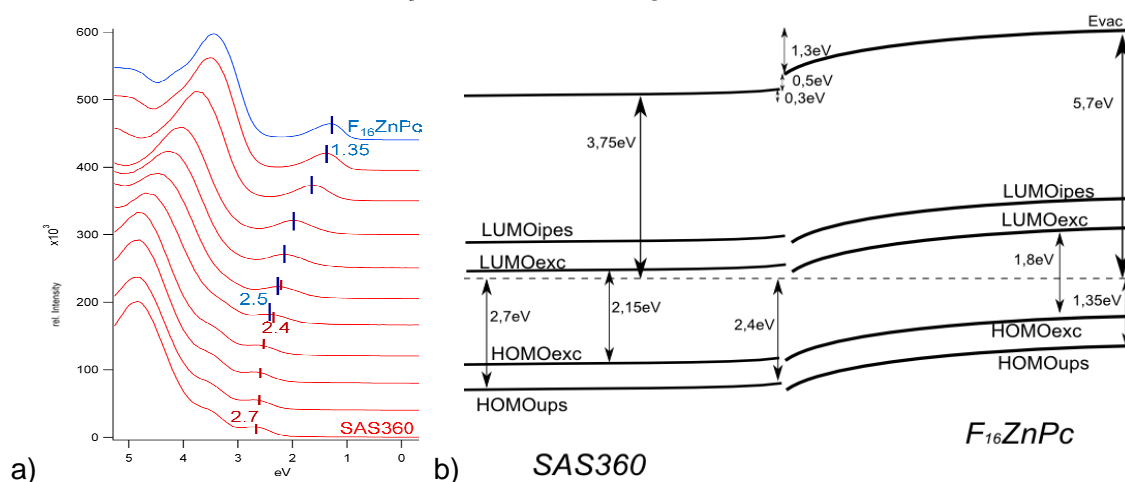


Abb.52: a) UP-Spektren der schrittweisen Deposition von $F_{16}\text{ZnPc}$ auf SAS 360 und b) Banddiagramm der Grenzfläche. Das unterste und das oberste Spektrum stellen jeweils Spektren der Einzelmaterialien dar.

Neben der Ausbildung eines Grenzflächen-Dipols findet zur Angleichung der Fermi-Niveaus ein Elektronentransfer vom Donor-Halbleiter zum Akzeptor-Halbleiter mit wesentlich höherer Austrittsarbeit statt. Ähnliche Banddiagramme werden auch an Grenzflächen von Donor-Akzeptor Paaren gefunden, die in „bulk heterojunction“ Solarzellen eingesetzt werden [Hei09]. Die XP- Spektren der N1s und C1s Orbitale der Grenzfläche bei zunehmender Schichtdicke sind in Abb. 53 dargestellt. Auch hier ist die Änderung der Bindungsenergie der F₁₆ZnPc Orbitale durch Ladungstransfer aus der Raumladungszone des organischen Halbleiters deutlich abzulesen.

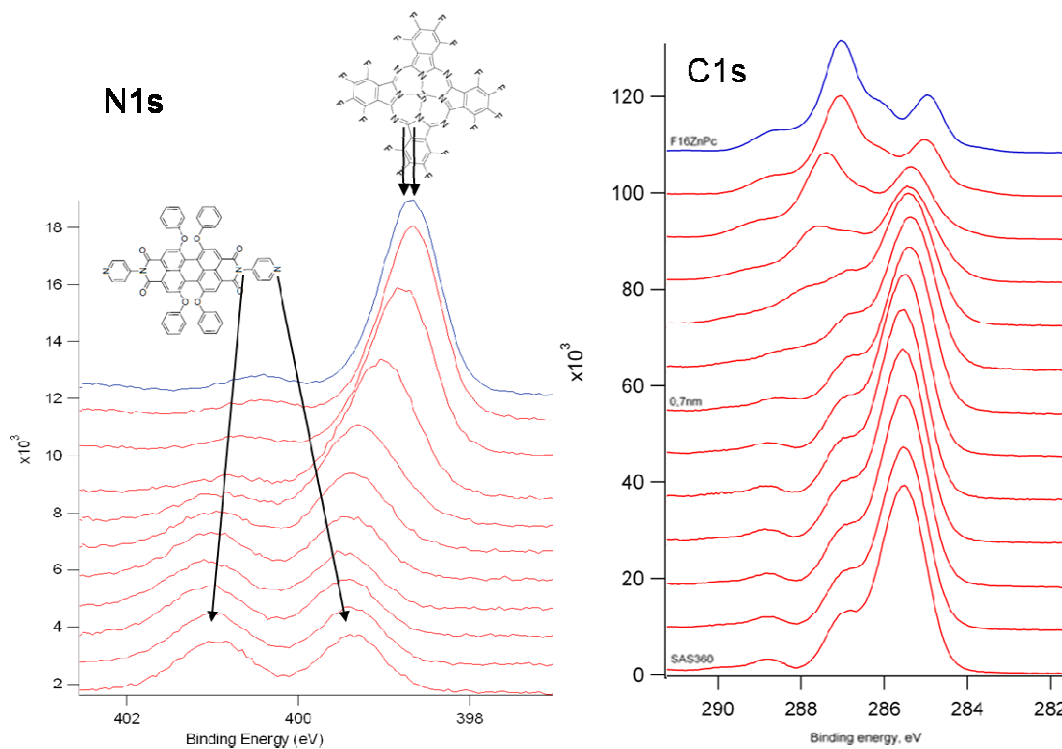


Abb. 53: XP-Spektren des N1s- und C1s-Orbitals. Das unterste und oberste Spektrum entsprechen jeweils dem Spektrum des reinen Materials. Insbesondere bei N1s Emission lässt sich die Bandverbiegung an der Grenzfläche gut ablesen.

Energetik der Codeposits SAS 360 mit F₁₆ZnPc

Die Photoemissionsspektren des N1s-Orbitals von zwei SAS360-F₁₆ZnPc Codeposits mit 2:1 und 4:1 Mischung zeigen die selbe energetische Position, wie direkt an der Grenzfläche im Grenzflächenexperiment (siehe Abb. 54 a)). Daher können für die Energetik des Codeposits Abb. 50.b) die Werte der Grenzfläche übernommen werden.

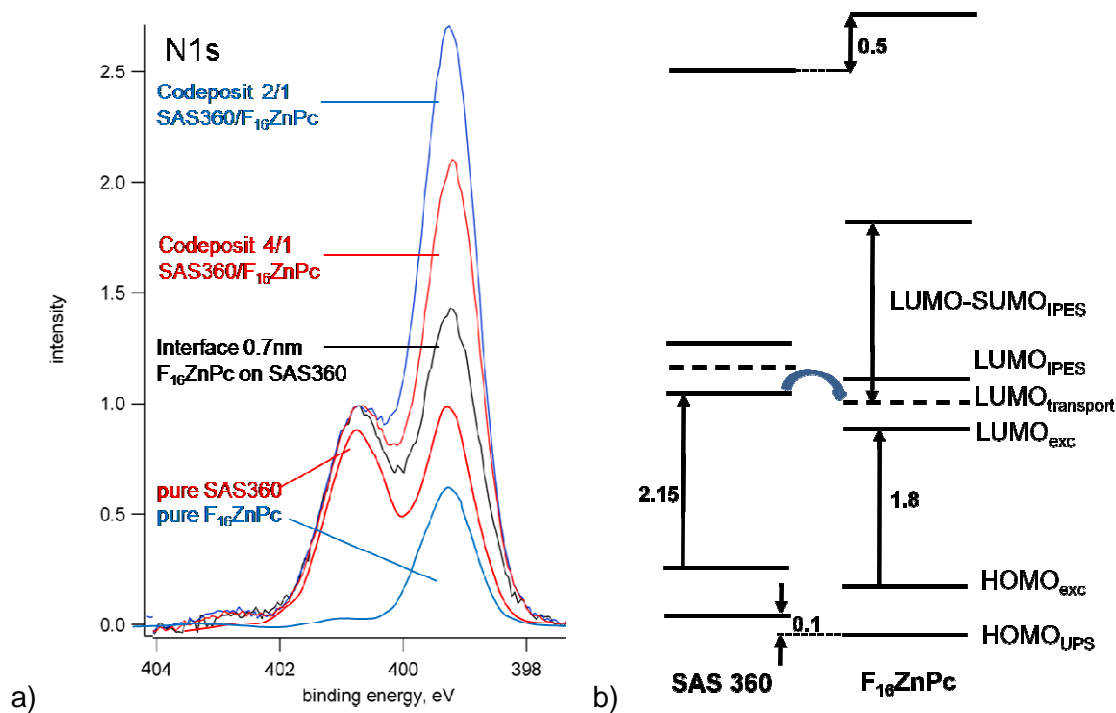


Abb. 54: a) XP-Spektren des N1s Orbitals von SAS360-F16ZnPc Codepositen im Vergleich mit dem Spektrum der Grenzfläche und den Spektren der Einzelmaterien. b) Energetik von SAS360-ZnPc Codepositen.

Dyadenbildung SAS122, SAS360 und Phenoxy-Propyl-PTCDI mit F₁₆ZnPc

Die Wechselwirkung des zentralen Zn²⁺ Ions von F₁₆ZnPc mit dem Stickstoff der Pyridyl-Gruppe der PTCDI-Derivate zeigt sich in den XP-Spektren im Verlauf der Grenzflächenexperimente sowohl mit SAS122 (Abb. 55) als auch mit SAS360 (Abb.56). Während die F1s Emission jeweils durchgängig eine symmetrische Hauptlinie zeigt (Abb.55), ist die Zn2p 3/2 Emission nur für Phenoxy-Propyl-PTCDI symmetrisch (Abb. 56). Bei Deposition auf PTCDI mit Pyridyl-Gruppe erscheint zunächst eine niedrig gebundene Zn2p-Komponente, die dann von einer zweiten Komponente bei zunächst höherer Bindungsenergie überstrichen wird. Durch schwache kovalente Wechselwirkung mit dem Pyridyl-Stickstoff wird das Zn²⁺ Ion partiell reduziert. Auf die gebildeten Dyaden wächst anschließend F₁₆ZnPc ohne chemische Wechselwirkung als organischer Halbleiter unter Ausbildung einer Raumladungszone auf, wie durch die zunehmende Verschiebung der nicht-reagierten Zn2p Komponente angezeigt wird. Im Kontrast dazu zeigt die Zn2p-Emission von F₁₆ZnPc auf dem PTCDI mit der nicht-reaktiven Propyl-Gruppe keine chemisch verschobene Komponente. Somit ist die Dyadenbildung der pyridylfunktionalisierten PTCDI SAS360 und SAS122 mit F₁₆ZnPc aus den Monomeren nachgewiesen.

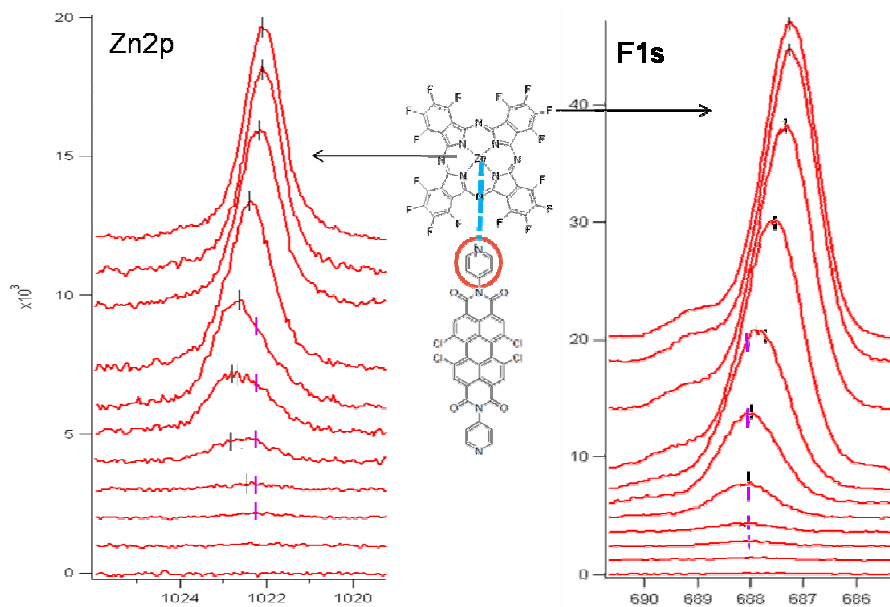


Abb. 55: XP-Spektren von des Zn2p (3/2) Orbitals und des F1s Orbitals im Verlauf des Grenzflächenexperimentes $F_{16}\text{ZnPc}$ auf SAS122. Während die F1s-Linie für alle Depositionsschritte symmetrisch ist, zeigt die Zn2p-Linie anfangs starke Asymmetrie. In den ersten $F_{16}\text{ZnPc}$ Adsorptionsschritten findet sich bei Zn2p eine Emission bei niedrigerer Bindungsenergie (magenta Marker), deren Bindungsenergie sich nicht verändert. Bei weiterer Deposition erscheint eine zweite Komponente bei höherer Bindungsenergie (schwarze Marker), deren Bindungsenergie sich parallel zur F1s-Linie ändert.

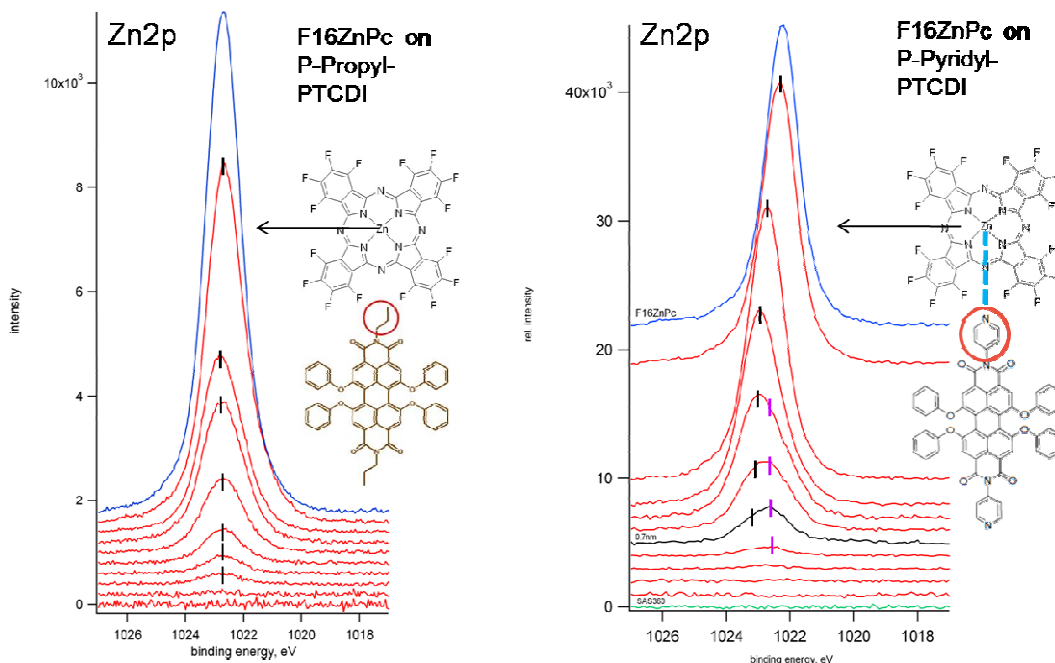


Abb. 56: XP-Spektren des Zn2p (3/2) Orbitals der Grenzflächenexperimente $F_{16}\text{ZnPc}$ auf Phenoxy-Propyl-PTCDI und auf Phenoxy-Pyridyl-PTCDI (SAS360). Während für P-Propyl-PTCDI die Zn2p-Linie für alle Depositionsschritte symmetrisch ist, zeigt sie auf Phenoxy-Pyridyl-PTCDI starke Asymmetrie. Wie bei SAS122 gibt es bei geringen Bedeckungen zunächst eine Emission bei niedrigerer Bindungsenergie, deren Lage sich bei zunehmender Bedeckung nicht ändert. Anschließend bildet sich eine zweite Komponente, die anfangs bei höherer Bindungsenergie liegt, mit zunehmender Bedeckung aber zu niedrigeren Energien wandert.

Ternäre Hybride: SAS360 und F₁₆ZnPc in ZnTe

Photoelektronenspektren von unterschiedlichen Positionen einer ternären Hybridprobe, die durch Codeposition der Dyadenbildner SAS360 und F₁₆ZnPc mit ZnTe hergestellt wurde, sind in Abb.57 wiedergegeben. Über die Probenfläche nimmt die Konzentration von F₁₆ZnPc graduell zu und von Zn2p aus der ZnTe Matrix entsprechend ab. Die Zn-Emission von F₁₆ZnPc ist, neben der viel höheren Zn-Konzentration in der Matrix, nicht zu unterscheiden. Der Vergleich mit den Spektren der reinen organischen Materialien zeigt für das N1s Orbital von SAS360 eine deutliche Verbreiterung, die vermutlich durch Wechselwirkung mit der ZnTe Matrix hervorgerufen wird. Die Emission des Stickstoff in F₁₆ZnPc sowie die C1s-Emission beider Dyadenmonomere hingegen zeigen keine Verbreiterung in der ZnTe Matrix.

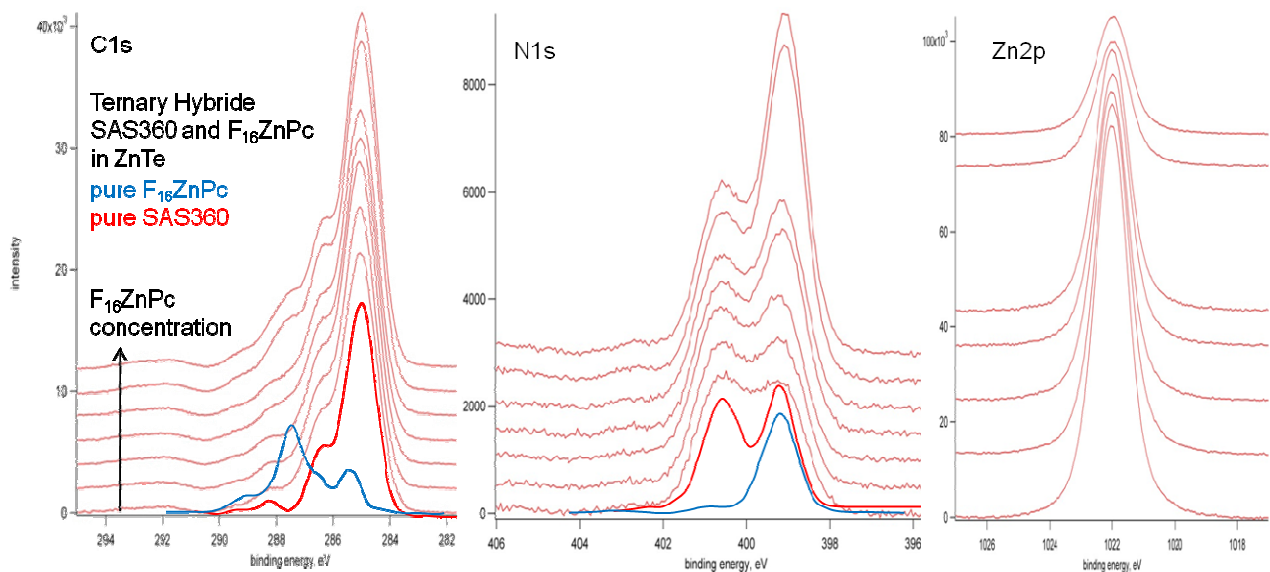


Abb. 57: XP-Spektren der C1s-, N1s- und Zn2p-Orbitale an unterschiedlichen Orten eines ternären durch Codeposition abgeschiedenen Hybridfilms mit Konzentrationsprofil von F₁₆ZnPc.

II.2 Darstellung des voraussichtlichen Nutzens

Innerhalb des Verbundprojektes wurden im Teilprojekt der TU-Darmstadt zum Einen Materialproben hergestellt, die von den Partnergruppen charakterisiert werden konnten. Zum Anderen wurden die Materialfilme mittels Photoelektronenspektroskopie bezüglich Energetik und Chemischer Wechselwirkungen charakterisiert. Anhand dieser Messergebnisse konnte die Synthesegruppe, AG Würthner, gezielt chemisch stabile und elektronisch an den jeweiligen Sensibilisierungsprozess angepasste Perylenderivate synthetisieren.

Die technische Nutzung organisch-anorganischer Hybridkomposite als Absorbermaterialien in Solarzellen liegt sicherlich in einiger Ferne. Während in OLED-Bauteilen eine Dotierung von organischen Halbleitern mit organischen Luminophoren gängig ist und inzwischen ein Patent zur Dotierung anorganischer Halbleiter mit organischen Luminophoren durch die Autoren Jaegermann und Mayer eingereicht wurde (DE 10 2010 025 991 A1: „Organisch-anorganische Komposite als aktives Medium in Licht emittierenden Dioden“), ist die Nutzung derartiger Hybride für Solarzellen nicht absehbar.

2.1 Volumensensibilisiertes $\mu\text{-Si}$

Die hier vorgestellten Arbeiten stellen weitere Schritte auf dem Weg zur Nutzung Si-organischer Mischsysteme dar. Als Ergebnisse können festgehalten werden: die Materialklasse der Perylene lässt sich chemisch unverändert in $\mu\text{-Si}$ einbauen. Die elektronische Struktur kann für die Erfordernisse der Volumensensibilisierung von Silizium angepasst werden. Eine Verringerung der Energielücke in einen Bereich hohen Photoenergieflusses des Sonnenspektrums ist erforderlich. Die Allylgruppe geht unter den eingesetzten Prozessen nicht die angestrebte Ankerreaktion mit der Si-H Bindung ein. Wie von der Theoriegruppe Thoss gezeigt, ist aber die chemische Anbindung der organischen Moleküle an den anorganischen Halbleiter für den raschen Transfer photogenerierter Ladungsträger entscheidend. Hier sollten weitergehende Projekte anknüpfen und weitere Ankergruppen getestet werden. Der Nachweis des Transfers mindestens einer Ladungsträgersorte vom Farbstoff auf die Si Matrix wurde von der AG Bauer durch kontaktfreies Messen sekundärer Photoströme erbracht. Der Nachweis der Volumensensibilisierung in stationären primären Photoströmen ist mit den hier untersuchten Bauelementstrukturen nicht gelungen.

2.2 Zweistufensensibilisierung

Die Arbeiten zur Zweistufensensibilisierung haben explorativen Charakter. Es konnte gezeigt werden, dass schwer-flüchtige Dyaden als Festkörperfilme durch Codeposition der Monomere hergestellt werden können. Ebenso lassen sich Hybrid-Schichten aus einer II-VI Halbleitermatrix mit eingebauten Dyaden durch ternäre Codeposition der Monomere und des Matrixmaterials herstellen. Phenoxy-Propyl-PTCDI und F_{16}ZnPc eignen sich aufgrund der energetischen Lage ihrer Valenzorbitale gegenüber den Bandkanten von ZnTe als Donor-Akzeptor-Paar.

II.3 Veröffentlichungen, Konferenzbeiträge, Diplom- und Doktorarbeiten im Rahmen des Projekts

Veröffentlichungen

A. Decker, S.L. Suraru, O. Rubio-Pons, E. Mankel, M. Bockstedte, M. Thoss, F. Würthner, T. Mayer and W. Jaegermann, "Toward Functional Inorganic/Organic Hybrids: Phenoxy-allyl-PTCDI Synthesis, Experimentally and Theoretically Determined Properties of the Isolated Molecule, Layer Characteristics, and the Interface Formation of Phenoxy-allyl-PTCDI on Si(111):H Determined by SXPS and DFT" J. Phys. Chem. C **115**, 21139 (2011)

A. Naumann, S.L. Suraru, F. Würthner, Th. Mayer and W. Jaegermann, "Dyade formation from evaporated monomers Phenoxy-Pyridin-PTCDI and F_{16}ZnPc " in Vorbereitung.

Konferenzbeiträge

T. Mayer

Vortrag: Doping of organic semiconductors

Quantsol, Rauris, Österreich, 8. – 13.03.2009

T. Mayer

Vortrag: Engineering the band line up of Si(111) and organic semiconductors by -CH₃, -H and -GaSe(hs) termination

DPG-Frühjahrstagung, Dresden, 22. – 27.03.2009

Andreas Decker

Poster: Silicon organic dye composites for photovoltaic applications

DPG-Frühjahrstagung, Dresden, 22. – 27.03.2009

T. Mayer

Poster: Chemical and electronic structure of the solid-liquid interface of dye sensitized solar cells – Application of synchrotron induced photoelectron spectroscopy

SNI-Konferenz, Berlin, 23. – 26.02.2010

Andreas Decker

Vortrag: Photoemission spectroscopy investigations of silicon/organic dye interfaces for photovoltaic applications

DPG-Frühjahrstagung, Regensburg, 21. – 26.03.2010

T. Mayer,

Vortrag: Chemical and electronic structure at the solid-liquid interface of dye sensitized solar cells analyzed with synchrotron induced photoelectron spectroscopy

Bunsentagung, Bielefeld, 13./14.05.2010

T. Mayer

Poster: Band diagrams of interfaces in organic solar cells using photoelectron spectroscopy: HOMO line up, interface dipole, band bending and doping.

25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and exhibition

Feria Valencia, Spanien, 6. – 10.9.2010

T. Mayer

Key note lecture: Engineering the electronic structure at interfaces of organic solar cell materials

1st Conference on Materials for Energy, Karlsruhe, 5. – 8.7.2010

T.Mayer

Vortrag: OPV-Hybride: Bulk Sensitization of Inorganic Matrices by Organic Absorbers

1st Conference on Materials for Energy, Karlsruhe, 5. – 8.7.2010

T. Mayer

Lecture: Semiconductor surfaces and interfaces in energy converting devices: general introduction into the physics and experimental techniques.

International Doctoral School in Functional Materials IDS-FunMat

First Summer School Lisbon, Portugal March 13-18, 2011.

T. Mayer

Poster: Engineering electric fields at donor/acceptor OPV interfaces

E-MRS Spring-Meeting, Nizza, 8.5. – 14.5.2011

Andreas Naumann

Poster: Dyad formation for two step sensitization in hybrid solar cells

E-MRS Spring-Meeting, Nizza, 8.5. – 14.5.2011

Andreas Decker

Vortrag: Sensitization of thin film silicon solar cells with small organic molecules:

Interface experiments and hybrid structures of $\mu\text{-Si:H}$ and PA-PTCDI

E-MRS Spring-Meeting, Nizza, 8.5. – 14.5.2011

T. Mayer,

Poster: The ITO/Organic Interface in Small Molecule Solar Cells:

Posterpräsentation: Photoelectron Spectroscopy on Oxygen-Plasma and UV-Light treatment

26th EUPVSEC, Hamburg, 5. – 8.9.2011

T. Mayer

Vortrag: Doping Mechanism of organic semiconductors in case of dopant precipitation

International MINOTOR Workshop on: "ELECTRONIC PROCESSES AT INTERFACES TO ORGANIC SEMICONDUCTORS: FROM MODELLING TO DEVICES"

Mons (UMons) Belgium 29-31.5. 2012

Doktorarbeiten

A. Decker

Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium

TU-Darmstadt April 2012 eingereicht, Prüfung September 2012

A. Naumann

Zweistufensensibilisierung

TU-Darmstadt voraussichtlich November 2012

Referenzen

- [Gra08] H. Graaf, T. Unold, C. Mattheus und D. Schlettwein, J. Phys. D Appl. Phys. 41 (2008), 105112.
- [Hei09] C. Hein, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann, Engineering the electronic structure of the CuPc/BPE-PTCDI interface by WO_3 doping of CuPc, Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science, 206 (2009) 2757-2762.
- [Lub07] M. Lublow und H. Lewerenz, Surf. Sci. 601 (2007), 1693 – 1700.
- [May07] T. Mayer, U. Weiler, C. Kelting, D. Schlettwein, S. Makarov, D. Wohrle, O. ^ Abdallah, M. Kunst, W. Jaegermann, Silicon-organic pigment material hybrids for photovoltaic application, Solar Energy Materials and Solar Cells, 91 (2007) 1873-1886.
- [Mon06] M. Monnoyer, Silizium-Farbstoff-Hybridsysteme für die Photovoltaik - Abscheidung auf p+-dotierten Siliziumfilmen, Diplomarbeit, TU Darmstadt (2006).
- [Wei05] U. Weiler, Silizium-Farbstoff-Hybridsysteme für die Photovoltaik - Präparation und Eigenschaften, Dissertation, TU Darmstadt (2005).
- [Zahn 06] D.R.T. Zahn, G.N. Gavrila, M. Gorgoi, The transport gap of organic semiconductors studied using the combination of direct and inverse photoemission, Chemical Physics, 325 (2006) 99-112.

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Herstellung und Charakterisierung organisch / anorganischer Hybridstrukturen für photovoltaische Anwendungen	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] T. Mayer, A. Decker, A. Naumann, W. Jaegermann	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.01.2012
	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation entfällt
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Prof. Dr. W. Jaegermann Fachgebiet Oberflächenforschung Technische Universität Darmstadt Karolinenplatz 5 64289 Darmstadt	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03SF0339A
	11. Seitenzahl 49
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 7
	14. Tabellen 3
	15. Abbildungen 57
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
<p>Das Verbundprojekt „Organisch/anorganische Hybridstrukturen für potentielle Hochleistungssolarzellen OPV-Hybride“, das im Rahmen der Förderinitiative „Organische Photovoltaik, OPV“ des BMBF gefördert wurde, hatte das Ziel, grundlegendes Verständnis über organisch/anorganische Hybridstrukturen zu entwickeln, um diese der Anwendung in der Photovoltaik näher bringen zu können. Die Kombination aus einer organischer Phase, welche sich durch sehr gute Lichtabsorptionseigenschaften auszeichnet, und einer anorganischer Phase, die einen verlustarmen Ladungstransport gewährleistet, soll schließlich zu kostengünstigen Hochleistungssolarzellen führen. Es sollten drei neuartige Konzepte für Hybridsolarzellen entwickelt werden: (i) die Volumensensibilisierung von mikrokristallinem Silizium ($\mu\text{-Si}$), (ii) die Grenzflächensensibilisierung zwischen einem mesoskopischen Elektronenleiter und einem polymeren oder anorganischen Lochleiter, sowie (iii) die Zweistufensensibilisierung eines direkten Halbleiters mit großer Energielücke wie ZnSe oder ZnTe.</p> <p>Im Rahmen dieses Gesamtprojekts bestand der Beitrag des Teilprojekts der Technischen Universität Darmstadt (AG Jaegermann/Mayer) in der materialwissenschaftlichen Herstellung und Charakterisierung, der Hybride für Volumensensibilisierung des Konzeptes 1 und für Zweistufensensibilisierung des Konzeptes 3. Insbesondere wurde mittels Photoelektronenspektroskopie, auch unter Verwendung von Synchrotronstrahlung, die elektronische und chemische Wechselwirkung der Hybridphasen bestimmt um daraus Zielparameter für die Synthese optimierter Farbstoffe (AG Würthner) vorzugeben.</p> <p>Für die Volumensensibilisierung von Silizium konnte ein Perylendiimidfarbstoff mit geeigneter Energieanpassung und Stabilität entwickelt werden der stabil ist gegenüber Einbau in $\mu\text{-Si}$, das mittels „hot wire“ aktivierter CVD abgeschieden wurde. Für die Zweistufensensibilisierung konnte gezeigt werden, dass sich bei geeigneter Funktionalisierung Donor-Akzeptor Dyaden mit schwacher kovalenter Wechselwirkung aus PTCDI- und Phthalocyanin-Monomeren beim Abscheiden der aus der Gasphase bilden, die unbeschadet in den „wide gap“ II-VI-Halbleiter ZnTe eingebaut werden können.</p>	
19. Schlagwörter Photovoltaik, Organisch-anorganische Hybridstrukturen, Energieanpassung Farbstoff-Halbleiter, Dyadenbildung	
20. Verlag entfällt	21. Preis entfällt