



FAKULTÄT FÜR ELEKTROTECHNIK,  
INFORMATIONSTECHNIK UND MEDIENTECHNIK  
BERGISCHE UNIVERSITÄT WUPPERTAL

## **Elektronenextraktionsschichten für invertierte organische Solarzellen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften  
(Dr.-Ing.)

genehmigte

*Dissertation*

von M.Sc. Sara Trost

in der Fakultät für Elektrotechnik,  
Informationstechnik und Medientechnik  
an der Bergischen Universität Wuppertal

**Eingereicht am: 13.04.2016**  
**Mündliche Prüfung am: 13.07.2016**

Referenten  
Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl  
Prof. Dr.-Ing. Patrick Görrn

**2016**

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20161103-140909-1

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20161103-140909-1>]

# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner wissenschaftlichen Tätigkeit am *Lehrstuhl für Elektronische Bauelemente (LFEB)* mit finanzieller Unterstützung des *Bundesministeriums für Bildung und Forschung* (BMBF Grant No. 03EK3529E), der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (DFG Grant: RI1551/4-1) und der *Europäischen Union* (Grant No. 604148 (*MUJULI-MA*)).

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl für die Möglichkeit zur Durchführung meiner Promotionsarbeit an seinem Lehrstuhl. Durch sein Engagement sowie seine fachliche Betreuung ergab sich eine stetige Weiterentwicklung der Thematik, mit der diese Dissertation verfasst werden konnte.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Görrn danke ich für die Übernahme des Korreferats als auch für vielfältige Ratschläge während meiner Zeit als Doktorandin. Insbesondere danke ich der Forschungsgruppe der organischen Photovoltaik des *LFEBs*. Darunter Dr.-Ing. Kirill Zilberberg, Tim Becker, Tobias Gahlmann Felix Gasse, Leo und Jan für die vielen konstruktiven Gespräche, wissenschaftlichen Diskussionen und dem sehr angenehmen und produktiven Arbeitsklima. Weiterhin danke ich allen aktuellen und auch ehemaligen Mitarbeitern des *Lehrstuhls für Elektronische Bauelemente* sowie des *Lehrstuhls für Großflächige Optoelektronik (LGOE)*, namentlich sind dies Herr Dr.-Ing. Ralf Heiderhoff, Dr.-Ing. Detlef Theirich, Dr.-Ing. Morteza Fakhri, André Rämpke, Andreas Behrendt, Andreas Polywka, Andreas Makris, Lukas Hoffmann, Timo Jakob, Neda Pourdavoud, Maik Wolter, Peter Teckhausen und Ting Hu für fachliche Gespräche, ein sehr konstruktives sowie motivierendes Arbeitsklima als auch die schöne Zeit, die ich mit euch während und außerhalb der Arbeit verbringen konnte. Mein ganz besonderer Dank gilt Kordula Kraus und Karsten Brennecke, die mich durch aufbauende Gespräche vielfach inspirierten.

Ebenso danke ich meinen studentischen Hilfskräften sowie denen, die ich im Rahmen ihrer Abschlussarbeit am *LFEB* betreuen und weiterbilden durfte.

Herrn Dr. rer. nat. Philip Reckers von der *Technischen Universität Darmstadt* danke ich für die angenehme Zusammenarbeit während unserer Projekte.

Zum Schluss gilt der größte Dank meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, meinen Schwestern, meinem Freund sowie meinen Freunden für die motivierende und zum Teil aufbauende Unterstützung während meiner Promotion.



# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Symbole	1
<b>1 Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1 Grundlagen organischer Solarzellen . . . . .	9
2.1.1 Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern . . . . .	9
2.1.2 Ladungsträgergeneration in Polymer:Fulleren Solarzellen . . . . .	10
2.1.3 Charakterisierung von organischen Solarzellen . . . . .	13
2.1.4 Bauelement Aufbau . . . . .	17
2.1.5 Extraktionsschichten . . . . .	18
2.2 Elektronenextraktionsschichten und UV-Aktivierung . . . . .	22
<b>3 Elektrisch dotierte Elektronenextraktionsschichten</b>	<b>26</b>
3.1 Elektronenextraktionsschichten auf Basis von Aluminium-dotiertem Zinkoxid . . . . .	26
3.2 Bauelementaufbau und Verhalten unter Beleuchtung . . . . .	27
3.3 Unipolare Bauelemente mit <i>AZO</i> und <i>TiO<sub>x</sub></i> Zwischenschicht .	31
3.4 Betrachtung der Grenzfläche von Metalloxid und Organik . . . . .	32
3.5 <i>AZO</i> -Dotierungskonzentration . . . . .	35
3.6 Zusammenfassung . . . . .	37
<b>4 Vermeidung von Photo-shunting bei <i>ZnO</i>-basierten <i>EEL</i>-Schichten   durch <i>SnO<sub>x</sub></i></b>	<b>38</b>

4.1	Photo-shunts bei $ZnO$ basierten $EEL$ -Schichten . . . . .	38
4.2	Beobachtung des Photo-shuntings bei Beleuchtung . . . . .	39
4.3	Elektrische Eigenschaften der aluminiumdotierten $ZnO$ -Schichten	42
4.4	Photo-shunting bei $ZnO$ -basierten $EELs$ . . . . .	43
4.5	Analyse der Austrittsarbeit und der Grenzflächen . . . . .	45
4.6	Unipolare Bauelemente . . . . .	49
4.7	Zusammenfassung . . . . .	50
<b>5</b>	<b><math>SnO_X</math> als Elektronenextraktionsschicht</b>	<b>52</b>
5.1	Vorteile einer $EEL$ auf Basis von $SnO_X$ . . . . .	52
5.2	Aufbau und Zellcharakteristika . . . . .	52
5.3	Charakterisierung der $SnO_X$ -Schichten . . . . .	55
5.4	Unipolare Bauelemente . . . . .	58
5.5	Zusammenfassung . . . . .	60
<b>6</b>	<b>Plasmonische Sensibilisierung von Metalloxid-basierten Elektronenextraktionsschichten</b>	<b>61</b>
6.1	Idee und Hintergrund plasmonischer Sensibilisierung von Metalloxiden . . . . .	61
6.2	Prozessierung und Bauelementaufbau . . . . .	62
6.3	Optische Eigenschaften . . . . .	65
6.4	Austrittsarbeit und Verhalten unter Beleuchtung . . . . .	67
6.5	Bauelemente mit plasmonisch sensibilisierten $EELs$ . . . . .	71
6.6	Diskussion und Interpretation der Ergebnisse . . . . .	75
6.7	Zusammenfassung . . . . .	80
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>81</b>
	<b>Publikationsliste und Konferenzbeiträge der Autorin</b>	<b>83</b>
	<b>Anhang</b>	<b>87</b>
<b>A</b>	<b>Erhöhte thermische Stabilität bei flüssigprozessiertem <math>SnO_X</math> als <math>EEL</math> in invertierten organischen Solarzellen</b>	<b>87</b>
A.1	Einordnung . . . . .	87
A.2	Herstellung und Charakterisierung . . . . .	88
A.3	OPV-Bauelemente . . . . .	91

---

A.4	Stabilität der Bauelemente . . . . .	94
A.5	Zusammenfassung . . . . .	97
<b>B</b>	<b>Experimentelle Details</b>	<b>98</b>
B.1	Material und Prozesse . . . . .	98
B.1.1	Sol-Gel Prozesse . . . . .	98
B.1.2	Nanopartikel <i>EEL</i> . . . . .	99
B.1.3	Bulk Heterojunction . . . . .	100
B.1.4	Verdampfungsprozesse . . . . .	101
B.1.5	ALD Prozesse . . . . .	101
B.2	Messung und Charakterisierung . . . . .	103
<b>C</b>	<b>Photoelektronenspektroskopie an <math>TiO_x/C_{60}</math> und <math>AZO/C_{60}</math> Grenz-</b>	
	<b>flächen</b>	<b>105</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>

# Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Beschreibung
A	Akzeptor (im Donor/Akzeptor-Übergang)
AcAc	Acetylaceton
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy)
Ag	Silber
AgNP	Silbernanopartikel
Al	Aluminium
Au	Gold
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
ALD	Atomlagenabscheidung (engl. atomic layer deposition)
AZO	Aluminium dotiertes Zinkoxid (engl. aluminum doped zinc oxide)
BHJ	Volumen-Halbleiterübergang der Organik (engl. bulk heterojunction)
C	Kohlenstoff
Ca	Kalzium
CB	Leitungsband (engl. conduction band)
CBM	Leitungsbandminimum (engl. conduction band minimum)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapour deposition)
D	Donor (im Donor/Akzeptor-Übergang)
DEZ	Diethylzink
DMAI	Dimethylaluminium Isopropoxid
e <sup>-</sup>	Elektron
EQE	Externe Quanteneffizienz (engl. external quantum efficiency)
FF	Füllfaktor (engl. fill factor)
GZO	Gallium dotiertes Zinkoxid (engl. gallium doped zinc oxide)
h <sup>+</sup>	Loch
HCl	Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure)



HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. highest occupied molecular orbital)
ITO	Indiumzinnoxid (engl. indium tin oxide)
LDS	Lumineszenz Down-Shifting Schicht (engl. luminescent down shifting layer)
LSP	lokalisiertes Oberflächenplasmon (engl. localized surface plasmon)
MIM	Metall-Isolator-Metall (engl. metal-isolator-metal)
MPP	Punkt maximal-generierter Leistung (engl. maximum power point)
MoO <sub>3</sub>	Molybdän(VI)-oxid
NL	Nanolaminat
O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ads.	adsorbierter Sauerstoff mit einer negativen Ladung
OPV	Organische Photovoltaik (engl. organic photovoltaics)
OSC	Organische Solarzellen (engl. organic solar cells)
PES	Photoelektronenspektroskopie
P3HT	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
PCBM	[6,6]-Phenyl-C61/71Buttersäuremethylester
PCDTBT	Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)]
PTFE	Polytetrafluorethylen
RBS	Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (engl. rutherford backscattering spectrometry)
REM	Rasterelektronenmikroskop (engl. scanning electron microscope (SEM))
SIMS	Sekundärionenmassenspektroskopie
SnCl <sub>4</sub>	Zinn(IV)-chlorid
SnO <sub>x</sub>	Zinnoxid
TCO	Transparentes leitfähiges Oxid (engl. transparent conductive oxide)
TiO <sub>2</sub>	Titan(IV)-oxid
TDEA – Sn	Tetrakis(Diethylamino)-Zinn
TDMA – Sn	Tetrakis(Dimethylamino)-Zinn
TDMA – Ti	Tetrakis(Dimethylamino)-Titan
TMA	Trimethylaluminium
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. lowest unoccupied molecular orbital)

UHV	Ultrahochvakuum
UV	Ultraviolett
VB	Valenzband
VBM	Valenzbandmaximum
XRD	Röntgendiffraktion (engl. x-ray diffraction)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy)
ZnO	Zinkoxid

Symbol	Beschreibung
A	Fläche des Bauelements (Einheit: $\text{cm}^2$ )
$\alpha$	Absorptionskoeffizient (Einheit: $\text{m}^{-1}$ )
d	Schichtdicke/-höhe
$E_F$	Fermienergie (Einheit: eV)
$E_{\text{vac}}$	Vakuumlevel (Einheit: eV)
$\eta$	Effizienz
FF	Füllfaktor (Einheit: %)
$h$	Plancksches Wirkungsquantum $6,626 \times 10^{-34}$ J s
$J_{\text{ph}}$	photogeneratede Stromdichte
$J_S$	gesättigte Dunkelstromdichte
$J_{\text{SC}}$	Kurzschlussstromdichte (engl. short circuit current density)
k	Boltzmannkonstante ( $1,38 \times 10^{-23}$ J/K)
$L_D$	Debye-Länge (Einheit: nm)
$\lambda$	Wellenlänge (Einheit: nm)
$\lambda_p$	Resonanzwellenlänge (Einheit: nm)
$\mu_n$	Ladungsträgermobilität (Einheit: $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ )
$n$	optischer Brechungsindex
$n$ oder $N$	Ladungsträgerdichte (Einheit: $\text{cm}^{-3}$ )
PCE	Effizienz (Einheit: %) (engl. power conversion efficiency)
$\Phi_B$	Schottky-Barrierenhöhe (Einheit: eV)
q	Elementarladung ( $1,602 \times 10^{-19}$ C)
rpm	Umdrehungen pro Minute (Einheit: $\frac{1}{60\text{s}}$ ) (engl. revolutions per minute)
$R_S$	Serienwiderstand (engl. series resistance)
$\rho$	spezifischer elektrischer Widerstand

rh	relative Luftfeuchte (Einheit: %) (engl. relative humidity)
$R_{SH}$	Parallelwiderstand (engl. shunt resistance)
$\sigma$	spezifische elektrische Leitfähigkeit
t	Zeit
T	Temperatur
$V_{OC}$	Leerlaufspannung (engl. open circuit voltage)
WF	Austrittsarbeit (engl. work funktion)

# Kapitel 1

## Einleitung

Eine wachsende Weltbevölkerung, zunehmende Industrialisierung von Schwellenländern und höhere Einkommen in Ländern der 3. Welt lassen den Weltenergiebedarf stetig steigen.<sup>[1]</sup> Laut aktuellen Prognosen wird der globale Primärenergieverbrauch 2035 bis zu 37% im Vergleich zum Referenzwert des Jahres 2013 zunehmen.<sup>[2]</sup> Bei Verwendung von fossilen Brennstoffen als bevorzugte Energieträger bedeutet dies einen Anstieg der Kohlendioxidemissionen um 25%. Hinsichtlich der Gefahren der globalen Erwärmung ein Szenario, welches für Millionen Menschen existenzbedrohend sein wird. Zusätzlich birgt das Ausrichten der globalen Energieinfrastruktur auf fossile Brennstoffe die Gefahr, dass weltweite Fördermaxima in Öl und Kohle bereits erreicht sind und somit eine Verknappung der Rohstoffe in absehbarer Zeit eintritt.<sup>[3]</sup>

In Anbetracht dieser Prognosen wird es für zukünftige Generationen immer essenzieller, erneuerbare und emissionsarme Energiequellen zu erschließen. Neben Energie aus Wasserkraft, Biomasse, geothermaler Aktivität und Windkraft ist ein entscheidender Hoffnungsträger zur Lösung der bevorstehenden Energiekrise die Sonnenenergie. Die einfallende Sonnenenergie auf der gesamten Erdoberfläche beträgt  $1,5 \times 10^{18}$  kWh jährlich. Wird dies in Relation zum Weltprimärenergieverbrauch von 147.900 Mrd. kWh (2011) gesetzt, so übersteigt das Angebot an Solarenergie den Verbrauch um den Faktor 10.142. Abzüglich der globalen Wasseroberfläche, die 71% der Erde bedeckt und nur schwer für die Solarenergienutzung geeignet ist, fällt das 2.900 fache an benötigter Energie ein. Theoretisch würde eine Fläche von 700 Quadratkilometern in der Sahara ausreichen, um die Welt mit Energie zu versorgen.<sup>[4]</sup>

Grundsätzlich lässt sich die Sonnenenergie auf unterschiedlichste Weise

nutzen. Ein Ansatz ist die Verwendung der Solarenergie, um nutzbare thermische Energie zu erzeugen (Solarthermie). Des Weiteren kann das Sonnenlicht genutzt werden, um mit Hilfe von chemischen Prozessen Kraftstoffe herzustellen, welche wiederum als Energieträger fungieren (sog. Solar Fuels). Die direkteste Art, Sonnenlicht zu nutzen, ist die Solarelektrik, unter die auch die Photovoltaik fällt. Sie ermöglicht es, die Photonen der Sonne direkt in nutzbaren elektrischen Strom umzuwandeln.

Weitverbreitet sind Solarzellen, welche auf anorganischen Halbleitern basieren. Bekanntestes Beispiel hierfür sind Silizium (Si) basierte Solarzellen. Diese besitzen jedoch aufgrund der energieintensiven Herstellung eine relativ lange energetische Amortisation und nur einen geringen Wirkungsgrad bei Einfall von diffusem Licht.<sup>[5;6]</sup> Dadurch rücken mehr und mehr Alternativen zur herkömmlichen Siliziumsolarzelle in den Fokus der Wissenschaft und der Forschung. Hier sind die sogenannten Dünnschichtsolarzellen zu erwähnen, zu denen auch die organischen Solarzellen gehören. Bei organischen Polymer-solarzellen werden organische Halbleiter auf Basis von Kohlenstoff verwendet. Verbesserungen der Synthese und im Design dieser Polymere haben in den letzten Jahren erhebliche Verbesserungen in Stabilität und Effizienz herbeigeführt, so dass inzwischen organische Solarzellen mit einer Effizienz von mehr als 10% hergestellt werden können.<sup>[7;8]</sup>

Die in organischen Solarzellen verwendeten Materialien besitzen in der Regel einen hohen Absorptionskoeffizienten. Dieser ermöglicht es, auch Dünnschichtsolarzellen zu realisieren, welche leicht und mechanisch flexibel oder sogar elastisch sind.<sup>[9-17]</sup> Dadurch können neue und innovative Anwendungsfelder adressiert werden. Durch sehr anpassbare spektrale Absorptionscharakteristika können sich zudem semitransparente und farbige organische Solarzellen realisieren lassen. Diese finden beispielsweise in der Architektur und der Fassadengestaltung von Gebäuden und öffentlich Plätzen ein breites Anwendungsspektrum.<sup>[18-23]</sup>

Dennoch gibt es eine Vielzahl an Herausforderungen, die bis zur eintretenden wirtschaftlich rentablen Marktreife gemeistert werden müssen. Durch die geringere Effizienz gegenüber herkömmlichen Technologien müssen organische Solarzellen großflächig genutzt werden, um verglichen mit anorganischen Solarzellen, eine entsprechende Menge an Strom zu erzeugen. Dies ist nur rentabel, wenn kostengünstig produziert werden kann. Ein möglicher Ansatz wäre es, Beschichtungstechniken im Rolle-zu-Rolle Verfahren zu nutzen. Sollten jedoch Drucktechniken verwendet werden, müssen zusätzlich

Aufdampf- und Hochvakuumtechnik durch Flüssigprozesse ersetzt werden.

Eine weitere Herausforderung ist die derzeit geringe Stabilität, die durch metastabile Morphologien, Diffusion der Elektrodenmaterialien und Zwischenschichten, Wasser und Sauerstoff, Bestrahlung, Wärme und mechanische Beanspruchung beeinflusst wird.<sup>[24]</sup> Zudem existieren eine Vielzahl an bauelementspezifischen Problemen. Heute besitzen organische Solarzellen mit besonders hoher Effizienz sogenannte Extraktionsschichten, die helfen, die Austrittsarbeiten der Elektroden an die Transportniveaus der Organikschicht anzupassen und so die Extraktion von photogenerierten Ladungsträgern zu erleichtern. Für die Elektronenextraktion werden meist  $ZnO$  oder  $TiO_x$  basierte Schichten eingesetzt<sup>[25–27]</sup>. Diese sind von besonderer Bedeutung, da sie leicht aus der Flüssigphase bei niedrigen Temperaturen abgeschieden werden können.<sup>[28–30]</sup> Es ist bekannt, dass organische Solarzellen mit  $TiO_x$  oder  $ZnO$  Zwischenschichten eine Aktivierung durch UV-Licht ( $h\nu > E_g$ ) benötigen.<sup>[28;31–36]</sup> Ohne UV-Licht besitzen diese Zellen niedrige Füllfaktoren und eine niedrige Effizienz. Das AM1.5 Sonnenspektrum würde prinzipiell genügend UV-Licht bereitstellen, um eine Aktivierung der  $TiO_x$  und  $ZnO$  Schichten herbeizuführen. Allerdings kann es bei organischen Solarzellen mit  $TiO_x$ -Zwischenschichten in Außenanwendungen 1 Stunde dauern bis die UV-Aktivierung abgeschlossen ist und die Solarzelle funktioniert.<sup>[37]</sup> Zudem benötigen einige der verwendeten organischen Halbleiter einen UV-Schutzfilter, um Degradation zu verhindern und eine ausreichende Langzeitstabilität aufzuweisen zu können. Auch bei der Verwendung von  $ZnO$  und  $TiO_x$  als Rekombinationsschicht in Multilagensolarzellen kann die UV-Aktivierung zu ineffizienten Bauelementen führen. Dort können die für die Aktivierung benötigten UV-Photonen bereits durch die erste Unterzelle absorbiert worden sein. Auch bei Indoor-Anwendungen ist nicht genügend UV-Licht vorhanden, die Elektronenextraktionsschichten zu aktivieren.

Diese nachfolgende Arbeit geht umfangreich auf die notwendige UV-Aktivierung von Elektronenextraktionsschichten in invertierten organischen Solarzellen ein und erklärt diese anhand experimenteller Ergebnisse. Zudem werden Strategien zur Vermeidung der UV-Aktivierung aufgezeigt. In Kapitel 2 werden zunächst wichtige Grundlagen zur organischen Photovoltaik im Allgemeinen und zu Extraktionsschichten im Speziellen präsentiert. Nachfolgend schließt der Hauptteil (Kapitel 3–6) an, der verschiedene Strategien zur Vermeidung der UV-Aktivierung benennt, experimentell belegt und diskutiert. Im letzten Kapitel (Kapitel 7) dieser Arbeit folgt schließlich ei-

ne Zusammenfassung des Hauptteils und ein Ausblick zu den vorgestellten Strategien.

# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Grundlagen organischer Solarzellen

#### 2.1.1 Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern

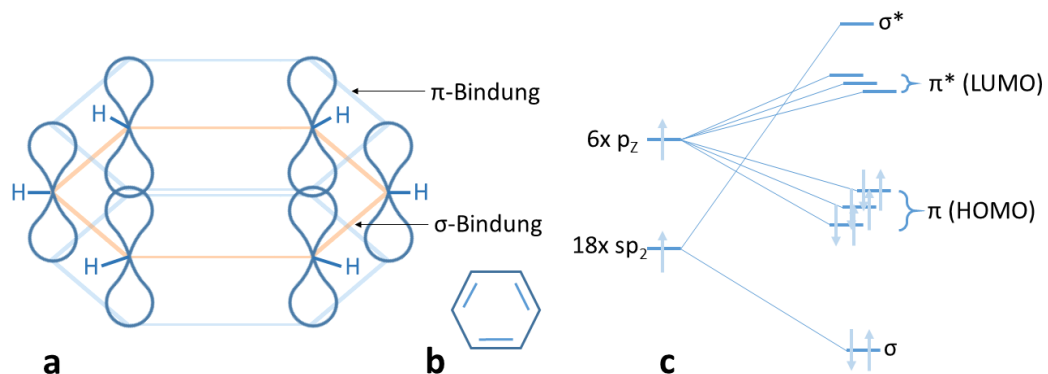
Für Solarzellen auf Basis von Polymeren und Fullerenen werden konjugierte Polymere verwendet. Einen halbleitenden Charakter erhalten die Polymere durch ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem, welches sich durch den Überlapp von  $p_z$ -Orbitalen benachbarter Kohlenstoffatome ausbildet. (Abbildung 2.1a+b)

In organischen Halbleitern entspricht das  $\pi$ -Orbital dem höchsten besetzten Molekülorbital (*HOMO*, engl.: "highest occupied molecular orbital") und das  $\pi^*$ -Orbital dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (*LUMO*, engl.: „lowest unoccupied molecular orbital“). (Abbildung 2.1c)

Aufgrund der starken Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen von Grund- und angeregtem Zustand können konjugierte Polymere hohe optische Absorptionskoeffizienten erreichen (bis  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[39]</sup>. Zusätzlich wird das Absorptionsspektrum durch sogenannte vibronische Zustände energetisch verbreitert.<sup>[40]</sup>

Die Ladungsträgermobilität in kristallinen organischen Halbleitern ist vergleichsweise hoch ( $>1 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ )<sup>[41]</sup>. Jedoch kommen in einer Vielzahl von Anwendungen amorphe Schichten von organischen Halbleitern zum Einsatz. Diese besitzen eine relativ niedrige Ladungsträgermobilität ( $10^{-6}$  bis  $10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ )<sup>[42-44]</sup>. Dies ist durch das hohe Maß an Unordnung und durch





**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Orbitale der Valenzelektronen  $sp_2$  hybridisierter Kohlenstoffatome im Benzol<sup>[38]</sup> (a) Benzolring in Kekulé-Darstellung (b) Aufspaltung der Energieniveaus zu  $HOMO$  und  $LUMO$ -am Beispiel des Benzols (c)

den relativ geringen Überlapp von Wellenfunktionen benachbarter Moleküle zu erklären. In amorphen organischen Halbleiterschichten werden die vorliegenden Moleküle untereinander durch die relativ schwachen van-der-Waals Kräfte zusammengehalten. Es gibt nur einen räumlich kleinen Überlapp der  $\pi$ -Orbitale benachbarter Moleküle. Die Mobilität von Ladungsträgern in organischen Halbleitern ist dadurch stark abhängig von der Morphologie der erstellten Schichten. Der intermolekulare Transport der Ladungsträger innerhalb der Polymerschichten in einem elektrischen Feld wird hierbei durch phononenunterstütztes Hopping zwischen zwei Molekülen realisiert<sup>[45]</sup>. Die Wahrscheinlichkeit des Hoppings ist unter anderem stark abhängig von einer thermischen Aktivierung.<sup>[41;46]</sup>

### 2.1.2 Ladungsträgergeneration in Polymer:Fulleren Solarzellen

In organischen Halbleitern für die organische Photovoltaik führt die Absorption des einfallenden Lichtes mit einer Photonenenergie  $> E_g$  zur Bildung von gebundenen Elektronen-Loch-Paaren und nicht zu freien Ladungsträgern wie bei vielen anorganischen Halbleitern. Die Elektronen und Löcher des Paares (Frenkelexiton) werden durch eine starke Coulombanziehung mit einer zugehörigen Bindungsenergie von bis zu einem Elektronenvolt zusammengehalten. Die starke Coulombbindung ist das Ergebnis einer relativ niedrigen

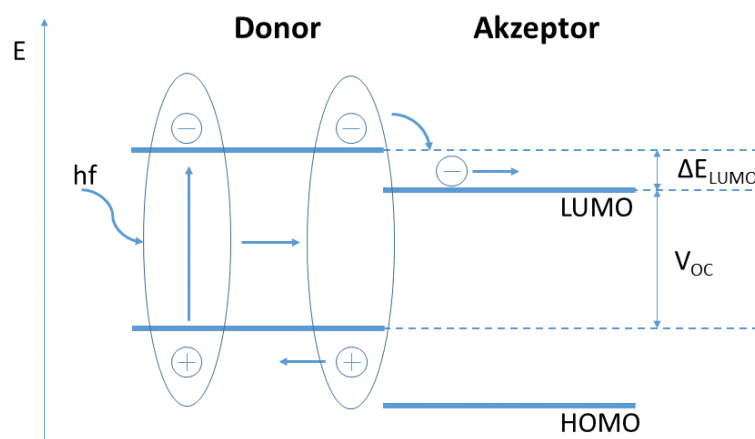
dielektrischen Konstante der van der Waals gebundenen organischen Festkörper.<sup>[47-49]</sup>

Da das Exziton elektrisch neutral ist, bewegt es sich in einem elektrischen Feld nicht. Allerdings können Exzitonen durch Brownsche Diffusion mehrere Nanometer im entsprechenden Material wandern.<sup>[50-55]</sup>

Um eine Trennung der Elektronen und der Löcher des erzeugten Exzitons herbeizuführen, wird ein weiteres Material benötigt. Dieses muss ein *LUMO*-Level besitzen, welches niedriger ist als das des Polymers und, aufgrund der limitierten Diffusionslänge, in der nahen Umgebung des Polymers liegen. (Abbildung 2.2) Das energetisch tiefer liegende LUMO stellt einen energetisch bevorzugten Zustand für das Elektron bereit. Typischerweise werden in der organischen Photovoltaik dafür Fullerene eingesetzt. Das absorbierende Polymer wird in diesem Sinne auch als Donor (D) und das Fulleren als Akzeptor (A) bezeichnet. Der Transfer des Elektrons von Donor auf den Akzeptor geschieht sehr schnell (im fs-Bereich) und ist somit sehr effektiv im Vergleich zu den konkurrierenden (nicht-) strahlenden Zerfallsprozessen des Exzitons (ns,  $\mu$ s)<sup>[56-59]</sup>. Nach der Dissoziation des Exzitons erfolgt der Abtransport der entstandenen Löcher durch das *HOMO* des Donors zur Anode und der Elektronen durch das *LUMO* des Akzeptors zur Kathode<sup>[60-62]</sup>. (Abbildung 2.2)

Um eine möglichst vollständige Absorption von Licht mit geeigneter Photonenenergie zu erzielen, werden in der Regel Schichtdicken von 70-200 nm benötigt (abhängig vom Absorptionskoeffizient). Für eine effiziente Trennung der Exzitonen in Ladungsträger muss jedes Exziton innerhalb seiner Diffusionslänge (typisch 10 nm) eine Grenzfläche zwischen Donor/Akzeptor erreichen können. Es ist offensichtlich, dass diese Anforderung in einer planaren Heterostruktur mit den genannten Schichtdicken nicht für alle Exzitonen erfüllt wird. Daher wurde die sog. bulk heterojunction (*BHJ*) eingeführt, bei der Donor und Akzeptorspezies in einer Schicht durchgemischt sind. Dabei ist zu beachten, dass die Morphologie der durchgemischten Schicht ausreichende Perkolationspfade für den Abtransport der getrennten Ladungsträger bereitstellen. Dies ermöglicht, dass getrennte Ladungen (Loch und Elektron) nach dem Dissoziationsprozess zu den Elektroden abgeführt werden können, ohne dass eine zusätzliche Rekombination der Ladungsträger auftritt.<sup>[63]</sup> Um diese komplexen Strukturen mit kristallinen und amorphen Domänen zu verwirklichen, kommen verschiedenste Fertigungstechniken zum Einsatz<sup>[64;65]</sup>. Die Ausbildung der *BHJ* erfolgt selbst-organisierend. Dabei nutzt man das kom-

plexe Wechselspiel zwischen Entmischungs- und Aggregationsprozessen der einzelnen Konstituenten. Üblicherweise kommen dafür sorgfältig optimierte Annealingschritte und/oder Lösemittel ggf. mit Additiven zur Anwendung. Auch Annealingprozesse in einem entsprechenden Lösemitteldampf können die Ausbildung einer geeigneten *BHJ*-Morphologie ermöglichen.<sup>[66–68]</sup>



**Abbildung 2.2:** Energieschema der D/A Grenzfläche, Exzitonengeneration durch Lichteinfall, Diffusion zur Grenzfläche und Dissoziation, Limitierung der Leerlaufspannung ( $V_{OC} < LUMO_A - HOMO_D$ )<sup>[69]</sup>

Idealerweise bestimmen die Schichtdicke der aktiven Schicht und die Bandlücke des Polymers die Anzahl der absorbierten Photonen. Dazu muss die spektrale Absorption des Polymers mit dem Spektrum des einfallenden Licht möglichst breitbandig überlappen. Nach erfolgter Absorption und Dissoziation der Exzitonen entsteht schließlich ein photogenerierter Strom. Des Weiteren wird die maximal erreichbare Leerlaufspannung ( $V_{OC}$ ) durch die Energiedifferenz zwischen  $LUMO_A$  und  $HOMO_D$  festgelegt. Dies entspricht jedoch dem Idealfall bei Annahme von ohmschen Kontakten zwischen den Energieniveaus von  $LUMO_A$  und  $HOMO_D$  und Anode und Kathode, bei denen die Fermi-niveaus der Elektroden an die Energieniveaus von  $LUMO_A$  und  $HOMO_D$  gepinnt wären.<sup>[70;71]</sup> Kapitel 2.1.3 und Kapitel 2.1.4 dieser Arbeit gehen auf weitere Faktoren, welche die  $V_{OC}$  in einer organischen Solarzelle beeinflussen, ein.

### 2.1.3 Charakterisierung von organischen Solarzellen

Wie bei konventionellen Solarzellen können organische Solarzellen näherungsweise durch ein Ersatzschaltbild (Abbildung 2.3a) beschrieben werden. Es besteht aus einer Diode mit Sättigungsstromdichte in Sperrichtung (Stromdichte im Dunkeln mit reserve bias) unter Berücksichtigung eines Idealitätsfaktors  $n$ , einer Stromquelle  $I_{ph}$ , welche dem Photostrom unter Beleuchtung zuzuordnen ist, eines Serienwiderstands ( $R_S$ ) und eines Parallelwiderstands  $R_{SH}$ . Die Existenz von Serien- ( $R_S$ ) und Parallelwiderständen ( $R_{SH}$ ) ist auf parasitäre Effekte zurückzuführen, die bei realen Bauelementen vorhanden sind. (Abbildung 2.3b+c)  $R_{SH}$  repräsentiert in Summe Effekte von Verlustströmen im Bauelement z.B. aufgrund von Rekombination und Leckströmen.  $R_S$  ist ein Hinweis auf energetische Grenzflächenbarrieren, limitierte laterale Leitfähigkeit der Elektroden oder limitierte Ladungsträgermobilität innerhalb der  $BHJ$ <sup>[72]</sup>. Für organische Solarzellen repräsentiert der  $R_{SH}$  die Güte der Morphologie der erstellten  $BHJ$ , aber auch die Selektivität der Elektroden für Löcher oder Elektronen.

Die nachfolgend gezeigte Schaltung wird durch folgenden analytischen Ausdruck für die Strom-Spannungs-Kennlinien in Anlehnung an die Shockley-Gleichung für p-n Dioden beschrieben.

Aus der Gleichung 2.1 können die charakteristischen Merkmale der Kennlinie, die Leerlaufspannung ( $V_{OC}$ ) und die Kurzschlussstromdichte ( $J_{SC}$ ) durch Annehmen von  $J(V_{OC}) = 0$  bzw.  $V(J_{SC}) = 0$  abgeleitet werden<sup>[72]</sup>.

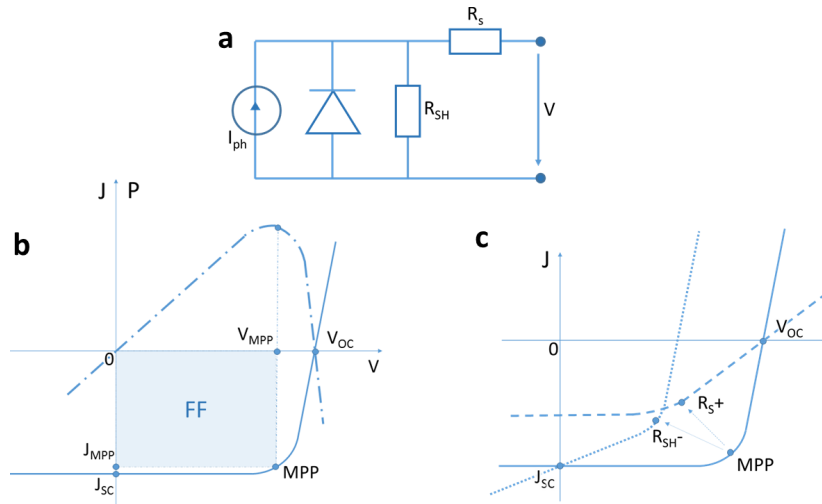
$$J = \frac{1}{1 + \frac{R_S}{R_{SH}}} \cdot \left[ J_S \cdot \left( e^{\frac{qV - q \cdot J_A \cdot R_S}{n \cdot kT}} - 1 \right) - \left( J_{ph} - \frac{V}{R_{SH} \cdot A} \right) \right] \quad (2.1)$$

mit  $J$  - Stromdichte durch die Diode,  
 $R_S$  - Serienwiderstand des Bauelements,  
 $R_{SH}$  - Parallelwiderstand des Bauelements,  
 $J_S$  - Sättigungsdunkelstromdichte,  $q$  - Elementarladung,  $V$  - Spannung,  
 $A$  - Fläche des Bauelements,  $n$  - Idealitätsfaktor,  $k$  - Boltzmannkonstante,  
 $T$  - Betriebstemperatur,  $J_{ph}$  - photo-generierte Stromdichte

$$V_{OC} = n \frac{kT}{q} \cdot \ln \left[ 1 + \frac{J_{ph}}{J_s} \cdot \left( 1 - \frac{V_{OC}}{J_{ph} \cdot A \cdot R_{SH}} \right) \right] \quad (2.2)$$

$$J_{SC} = -\frac{1}{1 + \frac{R_S}{R_{SH}}} \cdot \left[ J_{ph} - J_s \cdot \left( e^{q \frac{J_{SC} \cdot A \cdot R_S}{n \cdot kT}} - 1 \right) \right] \quad (2.3)$$

Für ideale Bauelemente ist  $R_{SH}$  unendlich groß und  $R_S$  beliebig klein. In diesem Fall hängt die Leerlaufspannung nur vom Strom der generierten Ladungsträger ab, und  $J_{SC}$  ist  $J_{ph}$ . Generell steigt die Leerlaufspannung logarithmisch bei Steigerung der Intensität des auftreffenden Lichtes und tritt erst in Sättigung, wenn die maximale Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus für Elektronen und Löcher im D/A-System erreicht ist<sup>[73]</sup>. Dabei führen Rekombination an (nicht-selektiven) Grenzflächen und innerhalb der photoaktiven Schicht aufgrund ungeeigneter Nanomorphologie zu einer Senkung des Parallelwiderstands und einer Verringerung der  $V_{OC}$ <sup>[74;75]</sup>.



**Abbildung 2.3:** Ersatzschaltbild einer Solarzelle im vierten Quadranten der  $J/V$ -Kennlinie (a) Schematische  $J/V$  und  $P/V$  Kurve einer Solarzelle unter Beleuchtung mit charakteristischen Kennwerten (b) Schematische Darstellung der Entwicklung des  $FF$ s für steigenden Serienwiderstand ( $R_S^+$ ) und sinkenden Parallelwiderstand ( $R_{SH}^-$ ) (c)

Die Kurzschlussstromdichte ( $J_{SC}$ ) wird durch eine Vielzahl von Prozessen im Bauelement beeinflusst: Lichtabsorption, Exzitonen Dissoziation, Ladungsträgertransport in der aktiven Schicht und Extraktion an den Elektroden. Für Bauelemente mit optimierter Morphologie der aktiven Schicht und ohne Rekombinationsverluste verläuft der Kurzschlussstrom linear zur Intensität des einfallenden Lichtes. Der Kurzschlussstrom steigt solange an, bis die

Ladungsträgerextraktion der generierten Ladungsträger durch Raumladung in der photo-aktiven Organik limitiert wird. Im Gegensatz zu vielen anorganischen Solarzellen kann im Fall organischer Solarzellen der Photostrom durch thermisch induziertes Ladungsträger-Hopping unter höheren Betriebstemperaturen ansteigen, da die Ladungsträgerbeweglichkeit zunimmt<sup>[76]</sup>.

Der sogenannte Maximum Power Point (*MPP*; der Punkt der Maximal vom Bauelement generierten Leistung) befindet sich im vierten Quadrant der Kennlinie. Der *MPP* wird aus dem Maximum der Leistungs-Spannungskurve (P/V Kurve) ermittelt. (Abbildung 2.3). Die Spannung und die Kurzschlussstromdichte am *MPP* wird als  $J_{MPP}$  bzw.  $V_{MPP}$  bezeichnet. Durch sie kann der Füllfaktor ermittelt werden.

Generell kann der *FF* als kombinierte Bauelementcharakteristik verstanden werden. Er verbindet die Effekte, welche für  $R_S$  und  $R_{SH}$  verantwortlich sind mit den zugrundeliegenden physikalischen Prozessen im Bauelement<sup>[77–80]</sup>. Der Füllfaktor kann durch ansteigenden  $R_S$  oder durch Absinken des  $R_{SH}$  reduziert werden, da sich dadurch der *MPP* näher an den Koordinatenursprung schiebt<sup>[81]</sup>.

$$FF = \frac{J_{MPP} \cdot V_{MPP}}{V_{OC} \cdot J_{SC}} \quad (2.4)$$

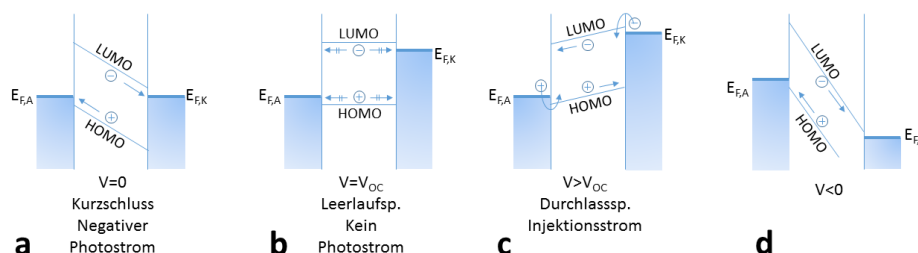
Organische Solarzellen werden gewöhnlich mit einer standardisierten Lichtquelle charakterisiert. Beim verwendeten AM 1.5 G Sonnenspektrum beträgt der Zenitwinkel etwa  $48,2^\circ$  zur Erdoberfläche. Dadurch erreicht das Spektrum eine globale Intensität von  $1000 \text{ W/m}^2$ . Schließlich kann unter Zuhilfenahme der beschriebenen Bauelementcharakteristika und des einfallenden Lichtes die Effizienz (*PCE*) bestimmt werden.

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_{MPP} \cdot V_{MPP}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot J_{SC} \cdot V_{OC}}{P_{in}} \quad (2.5)$$

mit  $P_{out}$  - erzeugte maximale elektrische Leistungsdichte,  
 $P_{in}$  -

Standard Beleuchtung AM1.5G (air-mass global) Spektrum mit  $100 \text{ mW/cm}^2$

Für ein besseres Verständnis der IV-Kurve und das Verhalten der organischen Solarzelle (*OSC*) kann das Metall-Isolator-Metall (engl. metal-insulator-metal (*MIM*) Modell herangezogen werden, da organische Materialien in ihren elektronischen Eigenschaften intrinsischen Halbleitern ähneln. (Abbildung 2.4)



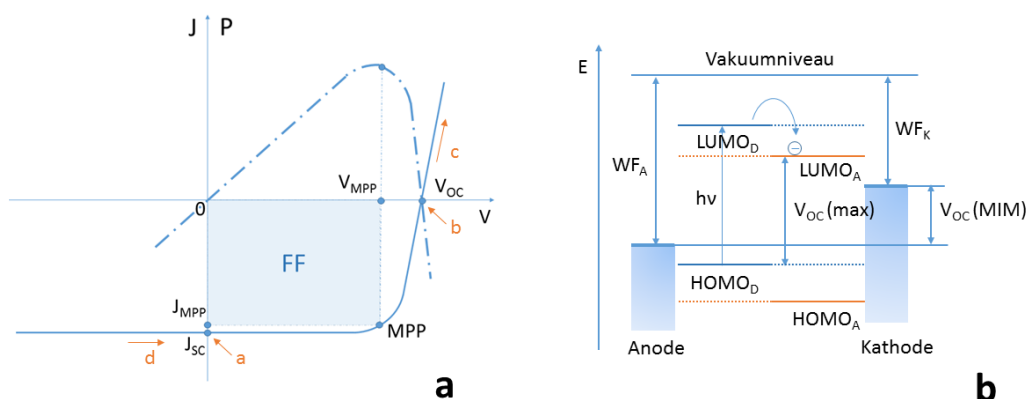
**Abbildung 2.4:** Schematisches Energiediagramm eines *MIM* Modells mit Organik, umgeben von zwei Elektroden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten (Anode mit Fermienergie ( $E_{F,A}$ ) und Kathode mit Fermienergie ( $E_{F,K}$ ) bei verschiedenen angelegten Spannungen entlang der  $J/V$ -Kurve<sup>[69]</sup>

Nachdem ein Photon absorbiert und ein Exziton dissoziiert ist, müssen die entstandenen Ladungsträger durch die *BHJ* driften. Dies geschieht infolge eines built-in Potentials (der eingebauten Potentialdifferenz), das durch die Austrittsarbeitsdifferenz der beiden Elektroden gegeben ist<sup>[82]</sup>. Diese Potentialdifferenz fällt über der organischen Schicht ab.

Bei  $V < 0$  (Abbildung 2.4), wird die eingebaute Potentialdifferenz durch die angelegte externe Spannung vergrößert. Der Photostrom kann ungehindert durch das Bauelement fließen. In diesem Fall wirkt der Photostrom bzw. das einfallende Licht limitierend und nicht die Höhe der negativen Vorspannung (3. Quadrant der  $J/V$  Kennlinie). Das damit eingebaute Feld stellt  $J_{SC}(V=0) = J_{ph}(V < 0)$  bereit.

Wenn das eingebaute Feld durch Anlegen einer positiven Spannung, welche knapp unterhalb der Leerlaufspannung  $V_{OC}$  liegt, reduziert wird, wird der Photostrom mehr und mehr durch die Annäherung an die Flachbandbedingung limitiert und schließlich komplett aufgehoben (bei  $V = V_{OC}$ ). Bei einer höheren positiven angelegten externen Spannung über  $V_{OC}$  hinaus überwiegt die Injektion von Löchern von der Anode und Elektronen von der Kathode und bestimmt somit den positiven Injektionsstrom der Diode im ersten Quadranten. (Abbildung 2.5a)

Unter Berücksichtigung des *MIM* Modells wird die Leerlaufspannung in einer organischen Solarzelle durch die Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Anode und Kathode begrenzt<sup>[84]</sup> (Abbildung 2.4 und Abbildung 2.5b) und nicht allein durch den energetischen Abstand von  $LUMO_A$  zu  $HOMO_D$  des *BHJ* Systems. Generell ist zu beachten, dass zusätzliche Grenzflächenphänomene (Fermi-Level-Pinning, Grenzflächendipol), welche stark materialabhängig



**Abbildung 2.5:** *MIM* Modell (Vgl. Abbildung 2.4) übertragen auf eine  $J/V$  Kennlinien (a) Schematische Darstellung der maximal erreichbaren Leerlaufspannung ( $V_{OC\ max}$ ) unter Berücksichtigung des *MIM*-Modells ( $V_{OC\ MIM}$ ) in einer organischen Solarzelle Referenz einfügen [71;83] (b)

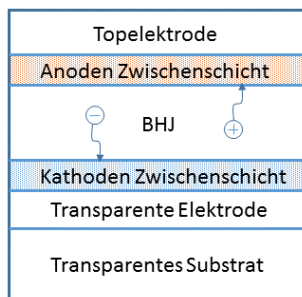
sind, die elektrischen Anpassungen innerhalb der Solarzelle erheblich beeinflussen können und somit auch Auswirkungen auf die Leerlaufspannung haben können. [85–89] (Vgl. Kapitel 2.1.5) Der generelle Aufbau einer invertierten organischen Solarzelle wird im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

### 2.1.4 Bauelement Aufbau

In dieser Arbeit kommt ausschließlich eine invertierte Solarzellenstruktur zum Einsatz. (Abbildung 2.6) Bei dieser befindet sich die Löcherextraktionsschicht (Anodenzwischenschicht) auf der Organik und die Elektronenextraktionsschicht (Kathodenzwischenschicht) unter der Organik. Generell gelten invertierte Solarzellen als besonders langzeitstabil, da sie ohne schnell oxidierende Top-Elektroden mit niedriger Austrittsarbeit auskommen [90]. Zudem kommt der Aufbau einem in einigen Fällen berichteten Konzentrationsgradienten von Fulleren und Polymer in der *BHJ* entgegen. Der Akzeptor befindet sich in diesem Fall vorwiegend im unteren Teil der *BHJ* [91;92].

In dieser Arbeit ist es zusätzlich vorteilhaft, die zu untersuchende Extraktionsschicht vor der Organik aufzubringen. Daher können auch Nachbehandlungsschritte wie Tempern etc. angewendet werden, bevor die Organik aufgebracht wird. Somit findet keine Schädigung der empfindlichen organischen Schicht statt. Im Idealfall sollten Extraktionsschichten die Energieniveaus von *HOMO* und *LUMO* der *BHJ* an die Austrittsarbeiten der Elektroden





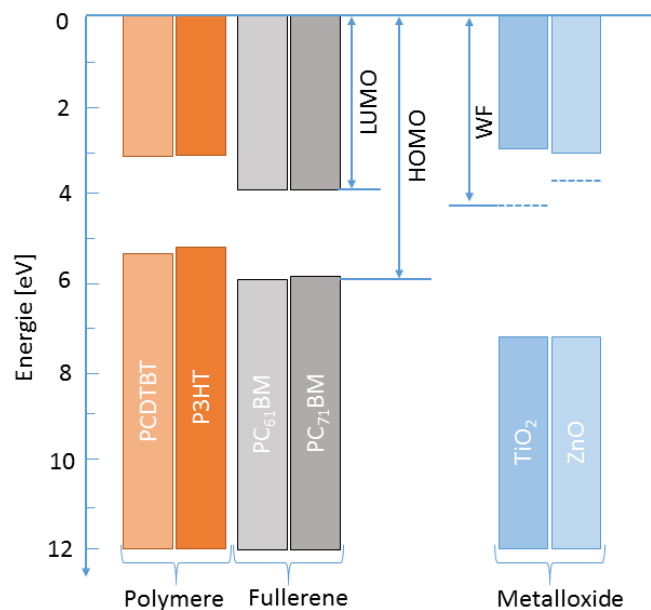
**Abbildung 2.6:** Schichtaufbau einer invertierten organischen Solarzelle mit entsprechenden Zwischenschichten

anpassen und selektive Kontakte für Löcher oder Elektronen formen. Zudem sollten sie die Polarität des Bauelementes bestimmen und als optische Abstandshalter für eine optimal Lichtverteilung im Bauelement agieren. Des Weiteren wäre ein Unterbinden von eventuell auftretenden chemischen und physikalischen Reaktionen zwischen Elektroden und Polymeren durch das Einfügen einer Extraktionsschicht im Bauelement wünschenswert.<sup>[93]</sup> (Vgl. Kapitel 2.1.5) Die konkret eingesetzten Materialien, können in den jeweiligen Kapiteln oder im Anhang nachgeschlagen werden. Nachfolgend wird der Nutzen von Extraktionsschichten in invertierten organischen Solarzellen näher dargestellt.

### 2.1.5 Extraktionsschichten

Ohne Extraktionsschichten können in organischen Solarzellen energetische Barrieren zwischen dem *HOMO* und dem *LUMO* der BHJ und den Energieniveaus der Elektroden entstehen. Um dies genauer zu erläutern, wird nachfolgend die Elektronenextraktion am Organik/Metallübergang genauer betrachtet. Die für die Ladungsträgergeneration benötigten Polymere und Fullerene besitzen im Nichtkontakt typischerweise ein *HOMO* von bis zu -6,1 eV und ein *LUMO* bis -3,3 eV. (Abbildung 2.7)

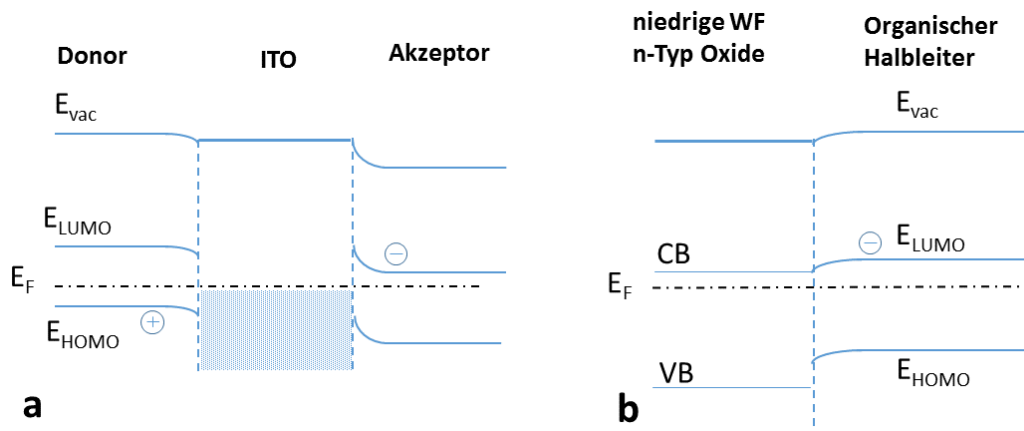
Als transparente Elektrode wird überwiegend Indium-Zinn-Oxid (*ITO*) verwendet. Durch die hohe Dotierung verhält es sich ähnlich wie Metalle und besitzt eine Fermi-Energie  $E_F$  von 4,7-4,9 eV.<sup>[95]</sup> Somit liegt die Fermi-Energie von *ITO* in der Bandlücke der gängigen Polymeren und Fullerene, welche in organischen Solarzellen verwendet werden. Wenn keine Extraktionsschicht zwischen *ITO* und den Materialien der aktiven Schicht vorhanden



**Abbildung 2.7:** Energieniveaus von gängigen Polymeren, Fullerenen und Metalloxiden, welche in der *OPV* verwendet werden<sup>[94]</sup>

ist, beginnt bei Kontakt ein Ladungstransfer und die Fermi-niveaus passen sich an.<sup>[95]</sup> Dabei liegen die Fermi-niveaus der Polymere energetisch tiefer als die des *ITOs*.<sup>[69]</sup> Somit kommt es zum Transfer von Elektronen vom *ITO* in die Polymere. Bei Fullerenen liegt das Fermi-niveau über dem des *ITOs*.<sup>[69]</sup> So findet ein gegensätzlicher Ladungstransfer statt.<sup>[96]</sup> (Abbildung 2.8a) Durch den Ladungstransfer kommt es zu einer Bandverbiegung des *LUMOs* und des *HOMOs* an den Grenzflächen.

Es ist deutlich erkennbar, dass *ITO* sich weder effizient als Anode noch als Kathode einsetzen lässt, da sowohl die Löcher des Polymers als auch die Elektronen des Fulleren durch eine Barriere an der wirksamen Extraktion gehindert werden. Zusätzlich zur Bandverbiegung können sich unerwünschte Grenzflächen-Dipole ausbilden und unter Umständen die Extraktionsbarriere weiter erhöhen aber auch verringern. Aus diesem Grund besitzt *ITO* nicht die Eigenschaft, selektiv nur einen Ladungsträgertyp zu extrahieren. Dies wäre jedoch zwingend notwendig, um effektiv Ladungsträger zu extrahieren und parasitäre Rekombination zwischen den Elektronen und Löchern an der Grenzfläche des *ITOs* zu vermeiden.<sup>[85;97;98]</sup> Idealerweise sollte das Line-Up einer Extraktionsschicht für Elektronen wie in Abbildung 2.8b gezeigt



**Abbildung 2.8:** Vereinfachte Darstellung der Bandverbiegung an der Organik/Inorganik-Grenzfläche von *ITO* und Polymer und Fulleren (a) und von idealen Elektronenextraktionsschichten und Organik (b) <sup>[69]</sup>

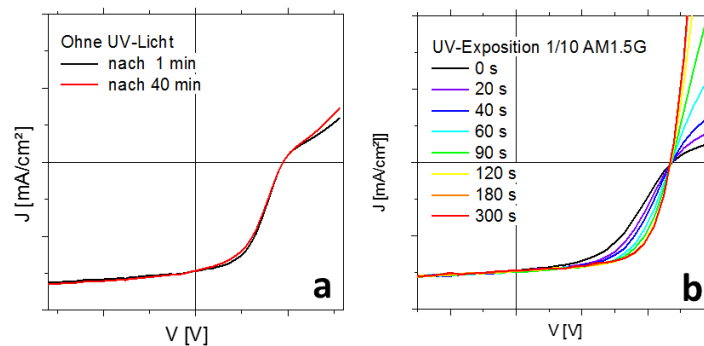
aussehen. Die Austrittsarbeit der Elektronenextraktionsschicht (*EEL*) ist besonders niedrig. Beim Kontakt kommt es auch hier zum Ladungstransfer wobei sich *HOMO* und *LUMO* energetisch nach unten verbiegen. Eine Anreicherungszone bildet sich aus. Somit entsteht ein ohmscher Kontakt für Elektronen zwischen dem Fulleren der Organik und dem Leitungsband des Metalloxyd. Eine Extraktion der Elektronen ist möglich. Gleichzeitig können Löcher aus den *HOMO*-Niveaus des Fulleren und des Polymer effektiv geblockt werden. Eine Selektivität für nur einen Ladungsträgertyp ist dadurch gewährleistet.

In invertierten organischen Solarzellen werden zwei Arten von *EELs* verbreitet verwendet: Polyelektrolyte und Metalloxyde. In dieser Arbeit werden zur Elektronenextraktion ausschließlich Metalloxyde mit niedriger Austrittsarbeit verwendet. Diese n-typ Halbleiteroxyde besitzen eine hohe Transparenz und können mittels Flüssigprozess aufgetragen werden. Im Gegensatz zu Metallen mit niedriger Austrittsarbeit, die im konventionellem Aufbau einer organischen Solarzelle als Kathode eingesetzt werden, besitzen Metalloxyde mit niedriger Austrittsarbeit eine vergleichsweise hohe chemische Stabilität gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. <sup>[94]</sup> Auf die Stabilität von  $TiO_x$  in invertierten organischen Solarzellen wird in Anhang A eingegangen. Zwei typische Materialien für *EELs* in organischen Solarzellen sind Zinkoxid ( $ZnO$ ) und Titanoxid ( $TiO_x$ ).  $ZnO$  besitzt eine Austrittsarbeit von 3,8 eV- 4,2 eV (vgl. Kapitel 4), und liegt somit energetisch nahe an den *LUMO* Niveaus von gän-

gigen Fullerenen wie von  $PC_{61}BM$  und  $PC_{71}BM$ . Aufgrund der Bandlücke ist das Ionisationspotenzial groß genug, um effektiv Löcher zu blocken.  $TiO_2$  besitzt ebenfalls eine große Bandlücke, bei der die Leitungsbandminima vorwiegend durch die  $Ti3d$  Zustände und die Valenzbandmaxima hauptsächlich durch die  $O2p$  Zustände gebildet werden. Durch Sauerstofffehlstellen und unbesetzte Defektzustände ist das vielfach verwendete  $TiO_x$  ( $x < 2$ ), ebenso wie  $ZnO$ , ein n-typ Halbleiter.<sup>[94]</sup> Bekannt ist  $TiO_x$  als *EEL* in Farbstoffsolarzellen (engl. dye-sensitized solar cell *DSSC*)<sup>[99]</sup>. Allerdings ist die Verarbeitung des  $TiO_x$  für *DSSC*s nicht auf *OPV* übertragbar, da hohe Temperaturen (bis  $450^\circ\text{C}$ ) angewendet werden, um eine benötigte nanokristalline Struktur zu erhalten.<sup>[100]</sup> Jedoch wurde gezeigt, dass für *OPV* amorphes  $TiO_x$  eingesetzt werden kann.<sup>[101;102]</sup> Diese Schichten können mittels Sol-Gel Prozessen oder Atomlagenabscheidung (engl. atomic layer deposition (*ALD*)) bei niedrigen Temperaturen hergestellt werden. Ähnlich wie  $ZnO$  besitzt auch  $TiO_x$  die Fähigkeit, Löcher zu blocken. Es sollte angemerkt werden, dass auch bei Metalloxiden Grenzflächendipole auftreten können, welche die energetische Anpassung zur Organik beeinflussen. Zudem besitzen  $TiO_x$  und  $ZnO$ , wenn sie in *OPV* verwendet werden, den Nachteil, dass sie mittels UV-Licht „aktiviert“ werden müssen. (Vgl. Kapitel 2.2)

## 2.2 Elektronenextraktionsschichten und UV-Aktivierung

Metalloxide werden vermehrt in organischen Solarzellen als Extraktionsschichten verwendet<sup>[103–109]</sup> Für die Elektronenextraktionsschicht (*EEL*) sind, wie bereits erwähnt, Metalloxide mit niedriger Austrittsarbeit erforderlich. Allerdings wurde in mehreren Berichten eine Funktionsabhängigkeit der Extraktionsschicht von UV-Licht erwähnt (engl. *Light-Soaking-Issue*).<sup>[28;31;37;110;111]</sup>



**Abbildung 2.9:** Typische  $J/V$  Kennlinie von invertierten organischen Solarzellen mit  $TiO_x$  Zwischenschicht unter Beleuchtung mit 1/10 AM1.5G ohne UV-Anteile des Spektrums nach 1 min und 40 min Expositionszeit (a) Entwicklung der  $J/V$  Kennlinie unter Exposition mit 1/10 AM1.5G (b)

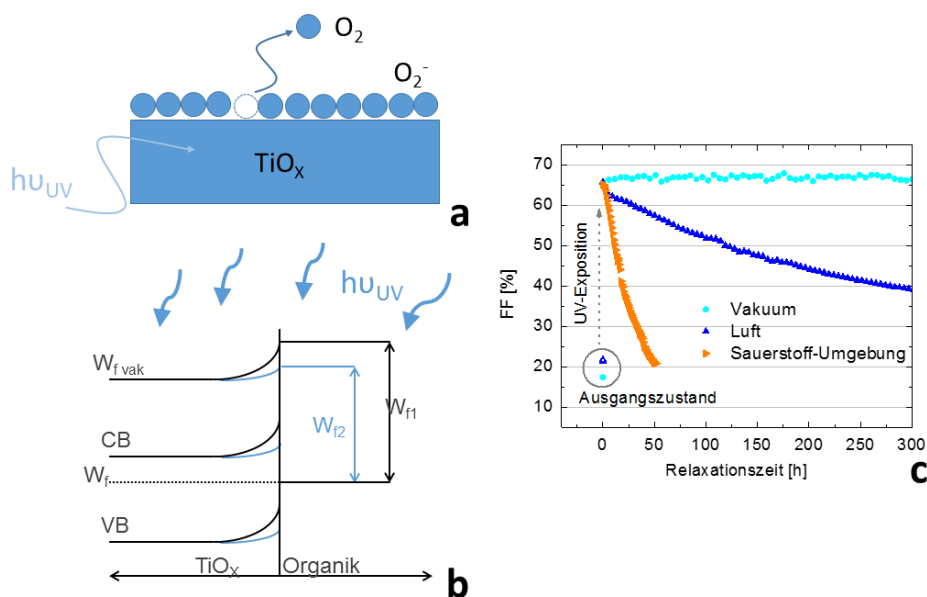
Einige invertierte Solarzellen, bei denen Metalloxide mit niedriger Austrittsarbeit als *EEL* eingesetzt werden, wie Zinkoxid ( $ZnO$ ) oder Titanoxid ( $TiO_x$ ), zeigen nach der Fertigung bei Beleuchtung mit dem AM1.5G Spektrum zunächst niedrige Effizienzen und allen voran einen sehr geringen Füllfaktor. Der  $J/V$  Kennlinienverlauf ähnelt einer S-Form und kann nur durch die Beleuchtung mit UV-Licht mit einer Photonenenergie  $h\nu > E_g$  beseitigt werden (wobei  $E_g$  die Bandlückenenergie des verwendeten Metalloxides ist).<sup>[28]</sup> Bei Beleuchtung mit AM1.5G, bei dem die spektralen UV-Anteile geblockt werden, kann die Solarzelle unabhängig von der Dauer der Exposition ihre volle Funktionsfähigkeit nicht entfalten. (Abbildung 2.9a). Erst bei Exposition der Solarzelle unter AM1.5G mit spektralen UV-Anteilen entwickelt sich ein funktionsfähiges Bauelement mit hohem  $FF$  und hoher Effizienz. (Abbildung 2.9b) Generell kann diese UV-Aktivierung zu erheblichen Problemen führen, wenn beispielsweise Substrate verwendet werden, die nicht

genügend spektrale UV-Anteile transmittieren. Insbesondere *ITO* beschichtete flexible Foliensubstrate sind sehr kritisch.<sup>[112]</sup> Auch bei der Verwendung von *ZnO* und *TiO<sub>x</sub>* als Rekombinationsschicht in Tandemsolarzellen können massiv Nachteile entstehen, wenn organische Materialien eingesetzt werden, welche im UV-Spektralbereich absorbieren<sup>[35;36]</sup>, besonders wenn sich die absorbierende Organik vor dem Metalloxid, welches UV-Licht zur Aktivierung benötigt, befindet. In einigen organischen Solarzellen werden sogenannte Lumineszenz-Down-Shifting (*LDS*)-Schichten zur Steigerung der Effizienz eingesetzt. Die *LDS*-Schichten absorbieren die eingestrahlenen Photonen typischerweise im Bereich von 300-500 nm und re-emittieren sie bei längeren Wellenlängen, bei denen die spektrale Empfindlichkeit der nachfolgenden Organikschicht deutlich höher ist<sup>[113-115]</sup>. Allerdings gehen so die Wellenlängenbereiche, die für eine UV-Aktivierung von Metalloxiden mit niedriger Austrittsarbeit benötigt werden, verloren. Generell ist es für eine höhere Langzeitstabilität von Polymerelektronik wichtig, UV-blockende Filter einzusetzen, um eine Beschädigung der organischen Halbleiter durch hochenergetische UV-Photonen zu vermeiden<sup>[116-119]</sup>.

Um die Notwendigkeit der UV Aktivierung bei Solarzellen auf Basis von *ZnO* oder *TiO<sub>x</sub>* vermeiden zu können, muss zunächst die physikalische Ursache für das Phänomen verstanden werden. In der Literatur finden sich dafür gegenläufige Erklärungen. Es gibt Behauptungen, dass eine Energiebarriere an der Grenzfläche zwischen der *ITO*-Elektrode und *TiO<sub>x</sub>* der Grund für die erforderliche Photoaktivierung ist. Die Energiebarriere führt zu einer Ansammlung von Elektronen an der *ITO/TiO<sub>x</sub>*Grenzfläche. Erst durch UV-Exposition werden „Traps“ (Fallen) in der *TiO<sub>x</sub>*-Schicht gefüllt und somit das Fermi-Niveau am *TiO<sub>x</sub>/ITO* Übergang verändert. Dies schmälert die Energiebarriere, sodass die Ansammlung von Elektronen an der Grenzfläche durch Tunneln in das *ITO* gelangen können.<sup>[31]</sup> Andere sehen die Ursache allein in einem Füllen von „Trap“-Zuständen im Volumen von *TiO<sub>x</sub>* durch photogenerierte Ladungen unter UV-Bestrahlung und einer damit einhergehenden erhöhten Leitfähigkeit.<sup>[34;120-122]</sup>

Allerdings gibt es auch Hinweise darauf, dass die Grenzfläche zwischen Organik und Metalloxid maßgeblich an der UV-Aktivierung beteiligt ist. Aus den im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnissen und der Literatur ist bekannt, dass die Oberfläche von *TiO<sub>x</sub>* nach der Fertigung mit adsorbiertem Sauerstoff besetzt ist<sup>[28]</sup>. Der negativ geladene adsorbierte Sauerstoff führt zu elektronischer Verarmung der Oberfläche, sodass es zu der Ausbildung einer

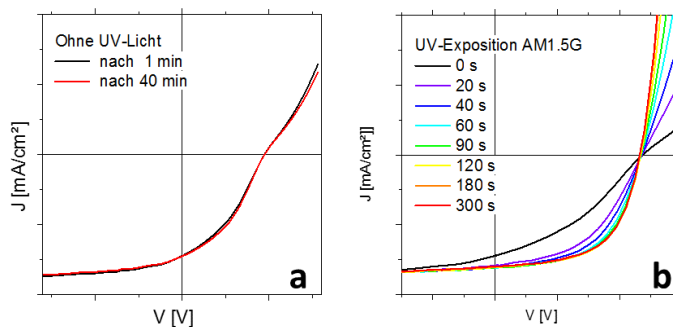
Energiebarriere für Elektronen an der Grenzfläche von  $TiO_x$  und Organik kommt. Bei Bestrahlung des Metalloxids mit Licht dessen Photonenenergie größer ist als die Bandlücke des Metalloxids, können Löcher (aus entstandenen Exzitonen) erzeugt werden. Diese neutralisieren die  $O_2^-$ -Spezies an der Grenzfläche, sodass die Sauerstoffmoleküle desorbieren können (Abbildung 2.10a). In Folge der Desorption ändern sich schließlich auch die energetischen Zustände, wodurch folglich ein Absinken der Austrittsarbeit stattfindet und die Barriere an der Grenzfläche Metalloxid/Akzeptor für Elektronen überwindbar ist. (Abbildung 2.10b) Nach Fertigung weisen die Schichten höhere Austrittsarbeiten ( $TiO_x$  etwa 4,2 eV,  $ZnO$  etwa 4,4 eV) auf im Vergleich zu den Austrittsarbeiten nach UV-Exposition ( $TiO_x$  etwa 3,9 eV,  $ZnO$  etwa 3,8 eV). Es hat sich gezeigt, dass der beschriebene Effekt reversibel ist, so dass die Austrittsarbeit bei erneuter Exposition an Sauerstoff wieder zunimmt.<sup>[103;111]</sup>



**Abbildung 2.10:** Desorption von adsorbierten Sauerstoff von einer  $TiO_x$ -Schicht durch UV-Bestrahlung (a)<sup>[123]</sup> Veränderung der Austrittsarbeit von  $TiO_x$  vor ( $W_{f1}$ ) und nach ( $W_{f2}$ ) UV-Exposition (b) Zeitliche Entwicklung des FFs einer invertierten organischen Solarzelle unter verschiedenen Umgebungsbedingungen<sup>[28]</sup> (c)

Auch bei invertierten Solarzellen lässt sich der Einfluss der Umgebung auf das Ausbilden einer S-Form in der J/V Kennlinie beobachten. Wird ei-

ne invertierte Solarzelle nach UV-Exposition im Vakuum unter Ausschluss von Adsorbaten gelagert, so verändert sich die  $J/V$  Kennlinie nicht, und der Füllfaktor bleibt unverändert hoch. Die Zelle bildet keine S-Form aus. In Raumluft kommt es nach mehreren Tagen zum erneuten Auftreten einer S-förmigen Kennlinie und somit zum Absinken des  $FF$ s. Das Ausbilden der S-Form wird in Sauerstoffatmosphäre zusätzlich beschleunigt.<sup>[28]</sup> (Abbildung 2.10c)



**Abbildung 2.11:** Typische  $J/V$  Kennlinie von invertierten organischen Solarzellen mit  $ZnO$  Zwischenschicht unter Beleuchtung mit 1/10 AM1.5G ohne UV-Anteile des Spektrums nach 1 min und 40 min Expositionszeit (a) Entwicklung der  $J/V$  Kennlinie unter Exposition mit 1/10 AM1.5G (b)

Ähnliche Phänomene lassen sich auch im  $ZnO$  nachweisen.<sup>[124]</sup> Abbildung 2.11 zeigt die s-förmige  $J/V$  Kennlinien einer invertierten organischen Solarzelle mit  $ZnO$  EEL unter AM1.5 ohne UV-Anteile des Spektrums und die zeitliche Entwicklung der Kennlinie unter UV-Exposition.

Trotz der Erkenntnisse über das Phänomen der UV-Aktivierung ist die genaue Ursache zu Beginn dieser Arbeit noch nicht hinreichend erforscht. Insbesondere das Aussehen der auftretenden Energiebarriere an der Metalloxid/Organik Grenzfläche und die elektronische Struktur an der Grenzfläche zweier Materialien ist unklar. Zudem existieren vor Abschluss der Arbeit noch keine umfangreichen Ansätze zur Überwindung der Notwendigkeit zur UV-Aktivierung. Das nachfolgende Kapitel geht auf die genaue Ursache der UV-Aktivierung ein und zeigt anschaulich, wie eine elektrische Dotierung der Metalloxidschicht zur Beseitigung der S-Form der Kennlinie beitragen kann.



# Kapitel 3

## Elektrisch dotierte Elektronenextraktionsschichten

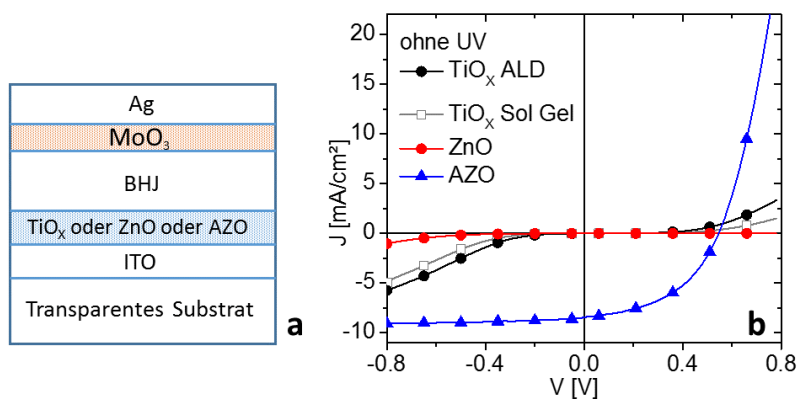
### 3.1 Elektronenextraktionsschichten auf Basis von Aluminium-dotiertem Zinkoxid

Im Rahmen dieser Arbeit wurden elektrisch dotierte Metalloxide mit erhöhten Ladungsträgerdichten bezüglich ihres Verhalten bei Einstrahlung von Licht unterschiedlicher Wellenlänge untersucht, um eine mögliche Beseitigung der Notwendigkeit zur UV-Aktivierung zu realisieren. Eine Dotierung würde die Leitfähigkeit des Metalloxids und die Ladungsträgerdichte im Vergleich zu einem nominell undotierten Metalloxid erhöhen. Somit hätte eine Dotierung direkten Einfluss sowohl auf das Volumen des Metalloxids, als auch auf die Grenzflächen der anliegenden Schichten (ITO/Metalloxid und Metalloxid/Organik). Sollte die Notwendigkeit der UV-Aktivierung durch die geringe Leitfähigkeit des Volumens des Metalloxids verursacht werden, so würde eine Dotierung die Leitfähigkeit auch ohne UV-Licht von Anfang an erhöhen. Auch wenn die Ursache für eine UV-Aktivierung eine Barriere an den Grenzflächen ist, so würde eine Dotierung aufgrund einer Steigerung der Ladungsdichte mögliche energetische Barrieren schmälern und/oder erniedrigen. Neben dem Versuch der Beseitigung der UV-Aktivierung, wird nachfolgend auch der zugrundeliegende Mechanismus genauer untersucht. Bei den nachfolgenden Experimenten wird dotiertes  $ZnO$  als *EEL* verwendet.

Wesentlicher Vorteil einer Dotierung von  $ZnO$  ist der relativ niedrige pro-

zesstechnische Aufwand. So lässt sich dotiertes  $ZnO$ , wie beispielsweise  $AZO$  (Aluminium dotiertes Zinkoxid) oder  $GZO$  (Gallium dotiertes Zinkoxid), nicht nur mittels  $ALD$ , sondern auch in Form von Nanopartikeldispersionen aus flüssiger Phase (vgl. Kapitel 4) aufbringen. Die Abscheidung erfolgt dabei bei niedrigen Temperaturen, so dass auch weniger temperaturstabile Substrate verwendet werden können. Zudem bietet eine niedrige Prozesstemperatur Vorteile bei Verwendung der Metalloxide als Rekombinationsschicht in Tandemsolarzellen<sup>[125]</sup>, da die darunterliegenden (organischen) Schichten nicht beschädigt werden. Bei der Flüssigprozessierung werden des Weiteren keinerlei kostenintensive Vakuumprozessschritte benötigt, sodass großflächige Verfahren wie Sprühbeschichtung<sup>[126]</sup> oder Ink-Jet Druck<sup>[127]</sup> verwendet werden können. Die nachfolgenden Experimente verwenden im Interesse einer optimalen Prozesskontrolle  $ALD$  prozessiertes  $AZO$ .

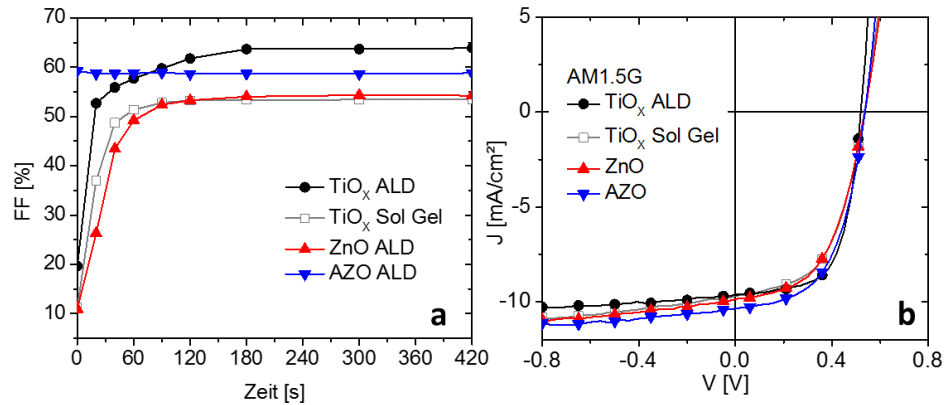
### 3.2 Bauelementaufbau und Verhalten unter Beleuchtung



**Abbildung 3.1:** Schichtaufbau einer invertierten Solarzelle mit unterschiedlichen Kathodenzwischenschichten für die Elektronenextraktion (a) und  $J/V$  Kennlinien der entsprechenden Solarzellen unter gefilterter AM1.5G Beleuchtung mit  $\lambda > 435 \text{ nm}$ . (b)

Der Aufbau der verwendeten invertierten organischen Solarzellen ist in Abbildung 3.1a dargestellt. Als dotierte Elektronenextraktionsschicht wird aluminiumdotiertes Zinkoxid ( $AZO$ ; 4% Dotierung) verwendet. Um im wei-

teren Verlauf der Experimente eine exakte Variation der Dotierungskonzentration zu erreichen, wurden die Schichten im *ALD*-Verfahren prozessiert. Im Gegensatz zu Bauelementen, die auf  $TiO_x$  und  $ZnO$  basieren, zeigen Solarzellen mit *EEL* auf Basis von *AZO* einen hohen *FF* und eine hohe *PCE* auch ohne die UV-Spektralanteile des AM1.5 Sonnenspektrums (Abbildung 3.1b). Dazu wurden die UV-Spektralanteile bei den Experimenten durch Verwendung eines Langpassfilters bei 435 nm geblockt. Hingegen zeigen die Bauelemente auf Basis von  $TiO_x$  oder  $ZnO$ , wie erwartet, starke s-förmige Kennlinien mit einem niedrigen *FF*. Diese Beobachtung ist unabhängig von der gewählten Prozessierung und tritt sowohl bei flüssigprozessierten Metalloxidschichten als auch bei *ALD* prozessierten Schichten auf.



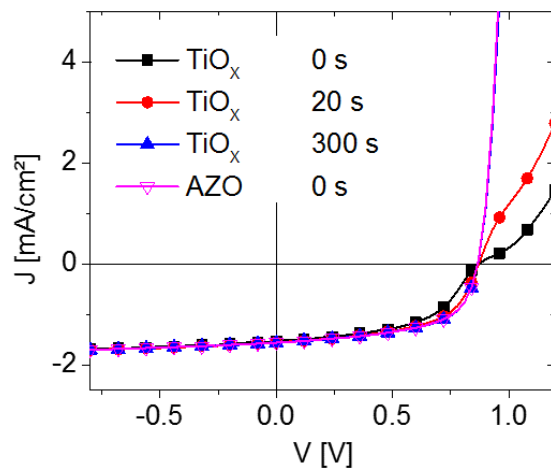
**Abbildung 3.2:** Zeitliche Entwicklung des *FFs* von invertierten Solarzellen mit unterschiedlichen Zwischenschichten unter Beleuchtung mit 1/10 AM1.5G ( $= 10 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) ohne UV-Blocking Filter (a) und die resultierenden Charakteristika unter vollem AM1.5G Spektrum (b)

Bei Beleuchtung mit dem spektral ungefilterten AM1.5G Spektrum steigt auch bei undotierten Metalloxiden der *FF* und erreicht 50-60% (Abbildung 3.2a). Letztendlich zeigen alle invertierten Solarzellen mit verschiedenen Extraktionsschichten unter Bestrahlung mit AM1.5 ähnliche Charakteristika (Abbildung 3.2b). Eine tabellarische Präsentation der Zelleigenschaften, die  $V_{OC}$ ,  $I_{SC}$ , *FF* und *PCE* können der Tabelle 3.1 entnommen werden. Es ist zu beachten, dass die geringere Effizienz von 3% typisch für das in der *BHJ* verwendete aktive Material ( $P3HT:PC_{60}BM$ ) ist. Ähnliche Ergebnisse bezüglich einer möglichen UV-Aktivierung lassen sich jedoch auch bei Verwendung anderer Polymer/Fulleren Systeme beobachten ( $PCDTBT/PC_{70}BM$

Abbildung 3.3).

**Tabelle 3.1:** Charakteristika von invertierten *OPVs* mit  $TiO_x$ ,  $ZnO$  oder  $AZO$  als Elektronenextraktionsschicht (*EEL*). Bei  $TiO_x$  und  $ZnO$ , wurden die Charakteristika nach UV-Aktivierung aufgenommen

	<i>EEL</i>	<i>PCE</i> [%]	$V_{OC}$ [V]	$J_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	<i>FF</i> [%]
$TiO_x$ Sol-Gel		2,8	0,53	9,7	54
$TiO_x$ ALD		3,2	0,52	9,6	64
$ZnO$ ALD		2,8	0,54	9,9	53
$AZO$ ALD		3,1	0,54	10,4	55

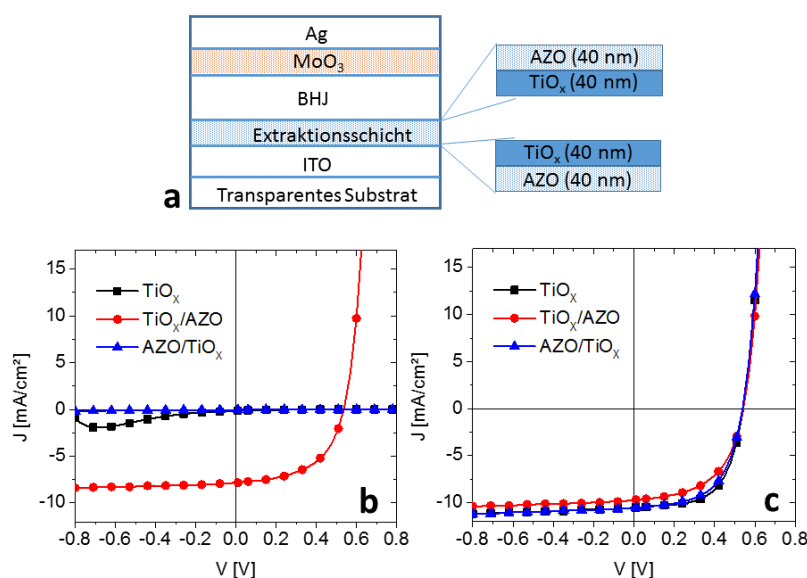


**Abbildung 3.3:**  $J/V$  Charakteristika für invertierte *OPVs* mit  $PCDTBT:PC_{70}BM$  als aktive Schicht mit  $TiO_x$  oder  $AZO$  Kathodenzwischenschicht. Beleuchtung mit 1/10 AM 1.5G ( $10 \text{ mW/cm}^2$ ). 0 s ist die erste Messung der Solarzelle nach Fertigung.

In allen hier untersuchten Solarzellen ist die Anodenseite ( $Ag/MoO_3$ -Organik) identisch. Es kann folglich ausgeschlossen werden, dass die Grenzfläche der Löcherextraktionsschicht zur Organik oder zum Metallkontakt für die beobachteten Ergebnisse verantwortlich gemacht werden kann.

Um ein besseres Verständnis über den zugrunde liegenden Mechanismus und über die für die Phänomenologie relevanten Grenzflächen zu erhalten, die das unterschiedliche Verhalten von undotierten und dotierten Metalloxidschichten beschreiben, wurden invertierte Zellen mit einer zweischichtigen

Zwischenschicht erstellt. Die Extraktionsschichten bestehen dabei aus  $TiO_x$  (40 nm)/AZO(40 nm) oder AZO (40 nm)/ $TiO_x$  (40 nm), welche mittels *ALD* abgeschieden wurden (Abbildung 3.4a).



**Abbildung 3.4:** Invertierte *OSC*s mit zweischichtiger Kathodenzwischenschicht ( $TiO_x/AZO$  oder  $AZO/TiO_x$ ) (a)  $J/V$  Charakteristika der dazugehörigen *OSC*s unter Beleuchtung mit AM1.5 ohne spektrale UV-Anteile (GG435 Blocking-Filter) (b) und mit vollem AM1.5 Spektrum (c) Die Charakteristik der Zelle mit einfacher  $TiO_x$  Schicht dient als Referenz

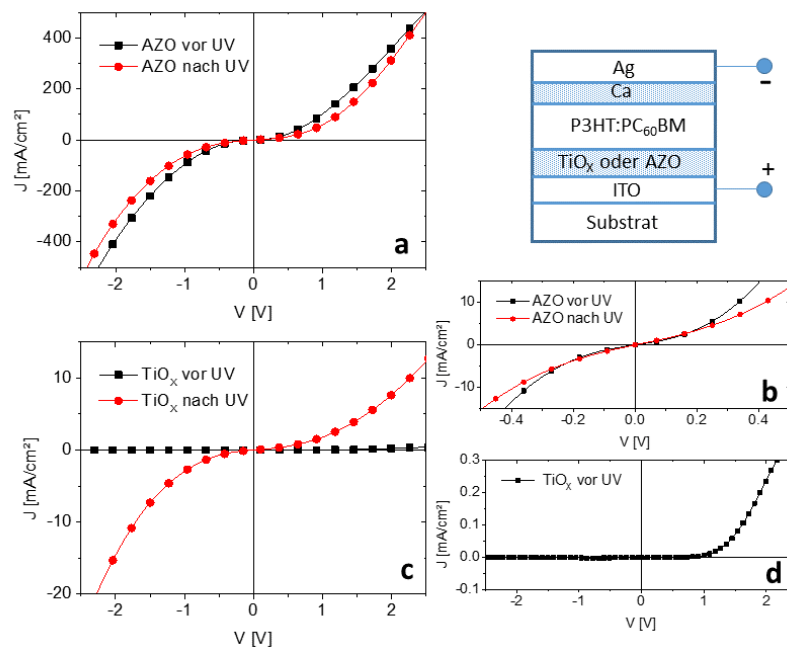
Bei Aufnahme der Kennlinien der Solarzellen wird ersichtlich, dass unter Beleuchtung mit gefiltertem AM1.5G Spektrum nur die Zelle, welche eine AZO Schicht angrenzend an die aktiven  $P3HT : PC_{60}BM$  Schicht besitzt, eine  $J/V$  Kennlinie mit hohem  $FF$  und hoher  $PCE$  zeigt, wohingegen die Zelle mit  $TiO_x$  angrenzend an das organische Material einen niedrigen  $FF$  und die bereits erwähnte s-förmige Kennlinie besitzt. Unter Beleuchtung mit dem vollen AM1.5G Spektrum (einschließlich UV) zeigen wieder alle Zellen ähnliche Eigenschaften. Aus diesen Experimenten können folgende Schlüsse gezogen werden: (i) die Grenzfläche  $ITO/TiO_x$  ist für die s-förmige Kennlinie und die Notwendigkeit für die UV-Beleuchtung nicht verantwortlich, da die Solarzelle mit  $ITO/TiO_x$  (40 nm)/AZO (40 nm) auch ohne UV-Beleuchtung eine hohe Effizienz erzielt, (ii) eine potenziell niedrige Volumenleitfähigkeit von  $TiO_x$  kann nicht für den Ursprung der s-förmigen Kennlinie bei der Beleuchtung

ohne UV-Licht verantwortlich sein, da eine 40 nm dicke Schicht von  $TiO_X$  in beiden Fällen ein Teil der Extraktionsschicht ist. Es sei anzumerken, dass auch Solarzellen mit stark asymmetrischen Doppellagen von  $AZO$  (75 nm) /  $TiO_X$  (5 nm) ohne UV Beleuchtung eine J/V Charakteristik mit stark ausgeprägter s-förmiger Kennlinie zeigen. Das zeigt direkt, dass bereits eine 5 nm dünne  $TiO_X$ -Schicht angrenzend an die Organik ausreicht, um eine UV-Aktivierung durch UV-Licht notwendig zu machen. Im Gegensatz zu vielen veröffentlichten Berichten lassen diese Ergebnisse darauf schließen, dass die UV-Aktivierung ein Grenzflächenphänomen ist und nicht durch elektrische Volumeneigenschaften der  $TiO_X$ -Schicht hervorgerufen wird.

### 3.3 Unipolare Bauelemente mit $AZO$ und $TiO_X$ Zwischenschicht

Um umfangreichere Erkenntnisse über die Elektronenextraktion von  $TiO_X$  und  $AZO$  an der Grenzfläche zur Organikschicht zu gewinnen, wurden unipolare Bauelemente angefertigt. Dafür wurde die  $MoO_3/Ag$  Anode durch eine Elektrode mit niedriger Austrittsarbeit ( $Ca/Ag$ ) ersetzt. Diese Elektrode kann Elektronen von der oberen Seite des Bauelementes in die Organik injizieren (Abbildung 3.5). Aus Abbildung 3.5a kann entnommen werden, dass die  $AZO$  Elektrode gut geeignet ist, um Elektronen zu extrahieren, die über die  $Ca/Ag$  Topelektrode injiziert werden. Bei diesem unipolaren Bauelement ist ein hoher Elektronenstrom auch direkt nach Herstellung und ohne vorheriger UV-Beleuchtung erkennbar. Die J/V Charakteristika bleiben im Wesentlichen unbeeinflusst auch nach der Beleuchtung mit UV-Licht. Dabei zeigt die ausgeprägte Symmetrie der J/V Kennlinie auch, dass eine effiziente Elektroneninjektion über die  $AZO$ -Elektrode auch in umgekehrter Polarität auftritt. Diese Ergebnisse stehen im starken Gegensatz zu den Ergebnissen für die Bauelemente mit  $TiO_X$ -Schichten. In den unipolaren Bauelementen mit  $TiO_X$  tritt nur eine niedrige Stromdichte ( $< 0,3 \text{ mA/cm}^2$ ) in Vorwärtsrichtung für eine Spannung höher als 1,5 V auf (Abbildung 3.5d). Da die  $Ca/Ag$  Topelektrode nicht der Begrenzungsfaktor sein kann, wird dieses Verhalten einer ineffizienten Elektronenextraktion an der  $TiO_X$ /Organik-Grenzfläche zugeschrieben. In umgekehrter Polarität gibt es keine feststellbare Elektroninjektion über  $TiO_X$  in die organische Schicht, was auf eine bedeutende Injektionsbarriere für Elektronen schließen lässt. Nach UV Beleuchtung ändern

sich die  $J/V$  Kennlinie drastisch. Eine symmetrische Form mit wesentlich größerem Elektronenstrom sowohl in Vorwärts-Richtung als auch in umgekehrter Polarität ist erkennbar (Abbildung 3.5c). Das zeigt, dass die UV-Beleuchtung wesentlich die Elektronenextraktion an der  $TiO_x$ /Organik Grenzfläche verbessert.



**Abbildung 3.5:** Unipolare Bauelemente, bei denen die Top-Elektrode ( $MoO_3/Ag$ ) der invertierten Solarzelle durch eine Elektrode zur Elektroneninjektion aus  $Ca/Ag$  ersetzt wurde.  $J/V$  Kennlinie im Dunkeln vor und nach UV-Beleuchtung (4 min) der Bauelemente basierend auf AZO (a), (b) und  $TiO_x$  (c),(d). Dabei sind (b) und (d) jeweils vergrößerte Ansichten.

### 3.4 Betrachtung der Grenzfläche von Metalloxid und Organik

Um den Einfluss der UV-Beleuchtung auf die elektronischen Eigenschaften der  $EEL$  genauer zu untersuchen, wurde die Austrittsarbeit von  $TiO_x$  und AZO Schichten in Dunkelheit vor und nach UV-Beleuchtung mittels Kelvin-Probe Messung gemessen. Für unbeleuchtete  $TiO_x$  und AZO Schichten wurde eine  $WF$  von 4,3 eV bzw. 4,1 eV ermittelt. Ein Beleuchten mit AM1.5G

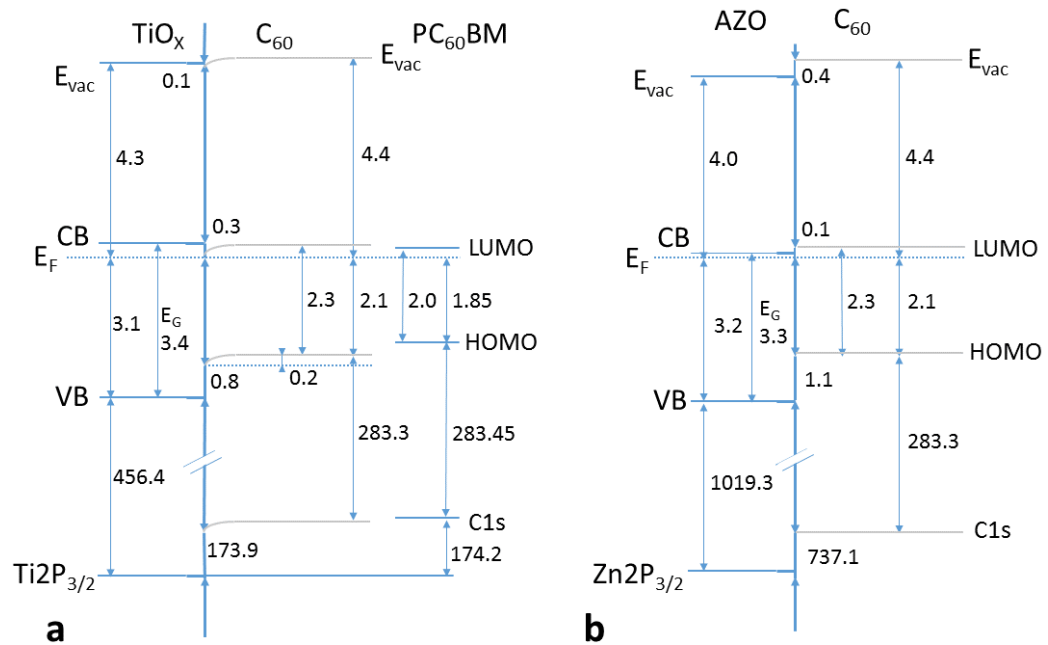
Spektrum inklusive UV-Spektralanteile für 60 Minuten führte zu einer Absenkung der Austrittsarbeit auf 3,8 eV sowohl bei  $TiO_x$  als auch bei  $AZO$ . Es sei allerdings anzumerken, dass eine Betrachtung der Austrittsarbeit allein nicht ausreicht, um die elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche zwischen  $EEL$  und Organik zu beurteilen, da auch Grenzflächendipole entscheidend sein können.

Die vorangegangenen Ergebnisse zeigen, dass die Ursache der s-förmigen J/V Charakteristik an der Elektronenextraktionsschicht/Organik-Grenzfläche lokalisiert werden kann und dass eine Elektronenextraktionsbarriere die gefundenen Ergebnisse erklären könnte. Um diese Extraktionsbarriere genauer zu untersuchen, wurde die elektronische Struktur an der  $TiO_x$ /Akzeptor- und der  $AZO$ /Akzeptor-Grenzfläche mittels synchrotron-induzierter Photoelektronenspektroskopie ( $PES$ ) an der Technischen Universität Darmstadt ermittelt. Detaillierte Informationen zur  $PES$  sind im Anhang C einzusehen. Als Akzeptor wurde  $C_{60}$  verwendet, da dieser in-situ (in Ultrahochvakuum ( $UHV$ )) schrittweise aufgedampft werden kann. Die resultierende elektronische Struktur der  $TiO_x/C_{60}$  Grenzfläche und der  $AZO/C_{60}$ -Grenzfläche ist im Banddiagramm (Abbildung 3.6a+b) zusammengefasst.

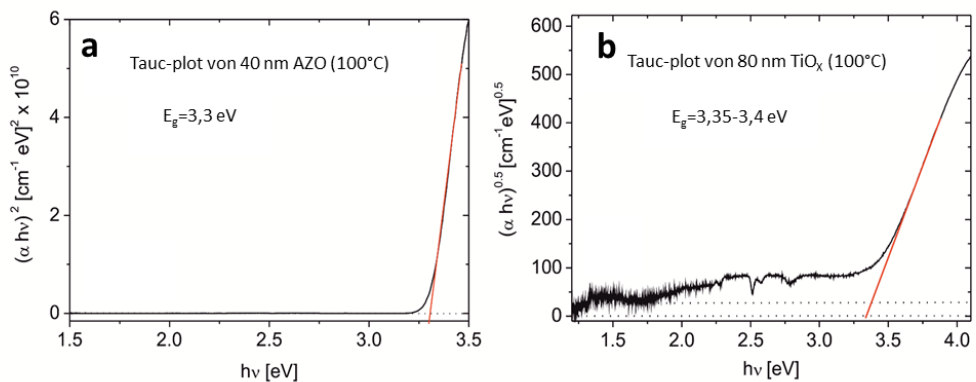
Für das Banddiagramm wurden die Metalloxid-Leitungsbandmaxima aus einer optischen Absorptionsmessung ermittelt (Abbildung 3.7). Die Werte der Energielücken von  $C_{60}$  und  $PC_{60}BM$  (2,3 eV und 2,0 eV) wurden mittels Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie ( $UPS$ ) und Inverse Photoelektronenspektroskopie ( $IPES$ ) abgeleitet.<sup>[128;129]</sup> Eine Bandlücke von 2,0-2,1 eV für  $PCBM$  ist von verschiedenen Autoren unabhängig bestimmt worden.<sup>[129;130]</sup>

Besonders auffällig ist die entgegengesetzte Richtung des gefundenen Grenzflächendipols im Fall von  $TiO_x/C_{60}$  und  $AZO/C_{60}$  (visualisiert als Offset im Vakuumniveau in der Abbildung 3.6). Dabei führt der Grenzflächendipol an der  $AZO/C_{60}$  Grenzfläche (0,4 eV) dazu, dass das Leitungsbandmaximum um 0,1 eV unterhalb des  $C_{60}$   $LUMO$  Niveaus liegt, während im Fall von  $TiO_x/C_{60}$  das Leitungsbandminimum des  $TiO_x$  ca. 100 meV höher liegt als das  $LUMO$  des  $C_{60}$ . Ein weiterer Unterschied ist die gefundene Bandverbiegung im  $C_{60}$  nach unten um 0,2 eV zur Grenzfläche von  $TiO_x$ , so dass sich in Summe eine Barriere von ca. 300 meV für die Extraktion von Elektronen ergibt. Diese ist an der  $AZO/C_{60}$ -Grenzfläche nicht vorhanden. In der Abbildung 3.6a ist die elektronische Struktur einer ursprünglichen  $PC_{60}BM$  Schicht hinzugefügt worden. Verglichen mit  $C_{60}$  zeigt  $PC_{60}BM$  eine etwas kleinere optische Bandlücke. Jedoch ist der elektronische „Line up“ ähnlich.





**Abbildung 3.6:** Banddiagramm der  $TiO_x/C_{60}$  (a) und  $AZO/C_{60}$  (b) Grenzflächen abgeleitet aus den  $PES$  Spektren (Energilücken gemäß den UV-VIS-Daten, Energien in eV)



**Abbildung 3.7:** Tauc plot einer  $AZO$  (a) und einer  $TiO_x$ -Schicht (b) zur Bestimmung der optischen Bandlücke.  $AZO$  besitzt eine direkte Bandlücke, während  $TiO_x$  eine indirekte Bandlücke aufweist.

Im Hinblick auf das in Abbildung 3.6 präsentierte Banddiagramm bestätigt sich die Situation einer Energiebarriere für die Extraktion von Elektronen im Fall von  $TiO_x/C_{60}$  und einer barrierefreien Grenzfläche bei  $AZO/C_{60}$ . Dies kann die verschiedenen J/V Charakteristika der hergestellten invertierten *OSCs* und der unipolaren Bauelemente erklären.

Bezüglich des Einflusses der UV-Beleuchtung ist anzumerken, dass die präsentierten *PES* Messungen eine in Metalloxiden eventuell vorhandene Bandverbiegung nicht wiedergeben können. Somit liegt lediglich eine Information über die Höhe, nicht aber über die Breite einer Extraktionsbarriere vor. Die Breite der Barriere hängt von der Debye-Länge ( $L_D$ ) im Metalloxid, einer charakteristischen Länge für die Abschirmung von elektrischen Feldern, ab.  $L_D$  skaliert mit der Ladungsträgerdichte  $n$  zu  $L_D \sim n^{-0,5}$  und hängt von der Dielektrizitätskonstante des Materials ab. Die Ladungsträgerdichte von *ALD* prozessierten  $TiO_x$  liegt bei  $n = 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [131].

Für *ALD-AZO* (2-4 % *Al* in *ZnO*) wurden Ladungsträgerdichten bis  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  gefunden. [132;133] Auch die hier verwendeten *AZO*-Schichten zeigen Ladungsträgerdichten, welche größer sind als die der  $TiO_x$ -Schichten. (Tabelle 3.2) Wegen der bedeutend kleineren  $L_D$  von *AZO* gegenüber  $TiO_x$ , würde die Breite der Elektronextraktionsbarriere im Metalloxid von *AZO* im Vergleich zum  $TiO_x$  substantiell reduziert werden, sogar ohne die Generation von Landungsträgern durch Bestrahlung. Dies würde ein effizientes Tunneln von Elektronen bereits ohne UV Beleuchtung erlauben.

### 3.5 AZO-Dotierungskonzentration

Es ist bekannt, dass eine Variation der Dotierungskonzentration erheblichen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der *AZO* Schicht nehmen kann. [133;134] Undotiertes *ZnO* als Elektronenextraktionsschicht in invertierten organischen Solarzellen muss bekanntermaßen zunächst mit UV Licht „aktiviert“ werden. [111] Für die Funktionalität als Extraktionsschicht ohne UV-Aktivierung ist es notwendig, die Höhe der Dotierungskonzentration von *Al* im *ZnO* zu bestimmen, ab der eine UV-Exposition nicht mehr benötigt wird. Zu beachten ist, dass bei der Herstellung des *ALD* Nanolaminats nicht auf Trimethylaluminium (*TMA*) als Präkursor für Aluminium zurückgegriffen werden konnte, da die hohe Wachstumsrate des *Al*-Präkursors kaum Variationen zulässt. Stattdessen wurde Dimethylaluminium Isopropoxide (*DMAI*) verwendet. Dabei entspricht 1 Puls *TMA* (Wachstums 1,1-1,05 Å/cyc) der

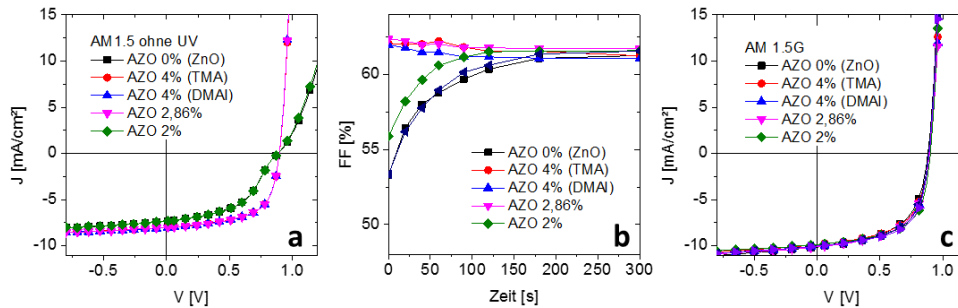
gleichen Schichtdicke wie 7 Pulse *DMAI* (Wachstumsrate 0,15 Å/cyc.). Anzumerken ist, dass die Konzentration des Dotanden auf den Wachstumsraten basieren, welche für die jeweiligen Präkursoren in separaten Prozessen ermittelt worden sind. Um die exakte Dotierkonzentration zu bestimmen, müssten weiterführende Messungen z.B. Sekundärionenmassenspektrometrie (*SIMS*) herangezogen werden. Als Referenz bei allen Versuchen wurde zusätzlich das bereits hinreichend untersuchte *AZO* mit *TMA* (4% Dotierung) verwendet. Die elektrischen Eigenschaften der resultierenden *Al* dotierten *ZnO* Schichten sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass sowohl Leitfähigkeit ( $\sigma$ ), Ladungsträgerdichte ( $n$ ) als auch die Mobilität der Ladungsträger ( $\mu_n$ ) kaum Veränderungen bei sinkendem  $Al_2O_3$  Anteil zeigen. Die Veränderungen sind so gering, dass der Einfluss auf die, für die Breite der Extraktionsbarriere wichtige Debye-Länge maginal ist.

**Tabelle 3.2:** Leitfähigkeit, Ladungsträgerdichte und Mobilität von *AZO*-Schichten mit verschiedenen *Al* Dotierungskonzentrationen

<i>Al</i> Dotierung	<i>AZO</i> 50/2 <i>TMA</i> 4%	<i>AZO</i> <i>DMAI</i> 4%	<i>AZO</i> <i>DMAI</i> 2,86%	<i>AZO</i> <i>DMAI</i> 2%
$\sigma$ [S/cm]	1,6	1,6	1,1	1,1
$n$ [ $cm^{-3}$ ]	$2 \times 10^{18}$	$2 \times 10^{18}$	$2 \times 10^{18}$	$2 \times 10^{18}$
$\mu_n$ [ $cm^2/(Vs)$ ]	5	5	4	4

Angesichts der annähernd gleichen elektrischen Eigenschaften der dotierten Schichten sind die erhaltenden Ergebnisse der J/V-Kennlinien von invertierten organischen Solarzellen mit unterschiedlich hoch dotierten *AZO* Elektronenextraktionsschichten bei Bestrahlung unter AM1.5G mit geblockten UV-Anteilen sehr überraschend. (Abbildung 3.8) Hier reicht eine Dotierkonzentration von 2% nicht aus, um eine J/V-Kennlinie ohne S-Form bei Bestrahlung mit AM1.5G ohne die spektralen Anteile des UV-Lichtes zu erhalten. Die Zellen mit 2% Dotierkonzentration ähneln damit Solarzellen mit reinen *ZnO*-Zwischenschichten. Sobald jedoch über 2% mit *Al* dotiert wird, besitzt die Solarzelle auch ohne UV-Exposition einen hohen *FF* und eine hohe *PCE*. Zur weiteren Aufklärung ist es nötig, genaue Banddigramme der verschiedene Dotierkonzentration an der Grenzfläche Metalloxid/Organik mittels *PES* zu erstellen. Damit wäre es möglich, den Einfluss der Dotierkonzentration auf eine mögliche Elektronenextraktionsbarriere zu ermitteln.

Schlussfolgernd kann behauptet werden, dass eine Dotierungskonzentration von 2,86% bei Al dotierten ZnO Schichten notwendig ist, um auch bei Bestrahlung mit AM1.5G ohne UV-Anteile Kennlinien mit hohem  $FF$  und hoher  $PCE$  zu erhalten. Eine Dotierkonzentration von 2% reicht hingegen nicht aus, um die UV-Aktivierung zu beseitigen.



**Abbildung 3.8:** Invertierte Solarzellen mit unterschiedlich dotierten Kathoden-Zwischenschichten unter Beleuchtung ohne UV-Anteile (a) zeitliche Entwicklung des  $FF$ s unter Beleuchtung mit 1/10 AM1.5G ( $= 10 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) (b) und  $J/V$  Kennlinien der entsprechenden Solarzellen unter AM1.5G (c)

### 3.6 Zusammenfassung

Es wurde aufgezeigt, dass  $TiO_x$  eine Barriere an der Grenzfläche zum Akzeptor der  $BHJ$  für Elektronen besitzt, die verhindert, dass Elektronen, bei Abwesenheit von UV-Licht, extrahiert werden können. Auf Basis der experimentellen Ergebnisse lässt sich zeigen, dass die elektrische Leitfähigkeit oder die Grenzfläche zur Elektrode im Fall von  $TiO_x$  als  $EEL$  nicht für die Notwendigkeit einer UV-Aktivierung von Bedeutung ist. Eine ähnliche Barriere konnte an der Grenzfläche von AZO mit 4% Dotierkonzentration zur Organik nicht nachgewiesen werden. Eine UV-Aktivierung ist damit nicht notwendig. Abschließend wurde die benötigte Dotierkonzentration des AZOs zur Vermeidung einer UV-Aktivierung ermittelt.

# Kapitel 4

## Vermeidung von Photo-shunting bei *ZnO*-basierten *EEL*-Schichten durch *SnO<sub>X</sub>*

### 4.1 Photo-shunts bei *ZnO* basierten *EEL*-Schichten

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln erwähnt, hat sich die Entwicklung von Ladungsträgerextraktionsschichten, welche keine UV-Aktivierung benötigen, als besonders wichtig für Bauelemente mit hoher Effizienz und langer Lebenszeit erwiesen.<sup>[103;135]</sup> In diesem Zusammenhang ist *Al* dotiertes *ZnO* besonders vielversprechend.<sup>[111;136;137]</sup> (Vgl. Kapitel 3) Neben Berichten, die Solarzellen mit *ZnO*-basierten Zwischenschichten eine erhöhte Lebenszeit zusprechen<sup>[138]</sup>, wird vermehrt über auftauchende Photoshunts unter Beleuchtung der Solarzellen berichtet<sup>[139–141]</sup>. Photoshunts sind unerwünschte photoinduzierte Verlustströme im Bauelement und können bei Beleuchtung mit UV-Licht (z.B.  $h\nu > E_g$  für *ZnO* oder *AZO*) entstehen. Durch Photoshunts sinkt der Parallelwiderstand ( $R_{SH}$ ) unter Verringerung des  $FF$  und der  $V_{OC}$  innerhalb von Minuten unter Beleuchtung. Dieser Effekt ist reversibel, d.h., der Photoshunt verschwindet langsam, wenn die Zelle nicht mehr beleuchtet wird. Der Ursprung des Photoshunts wurde mit UV-induzierter

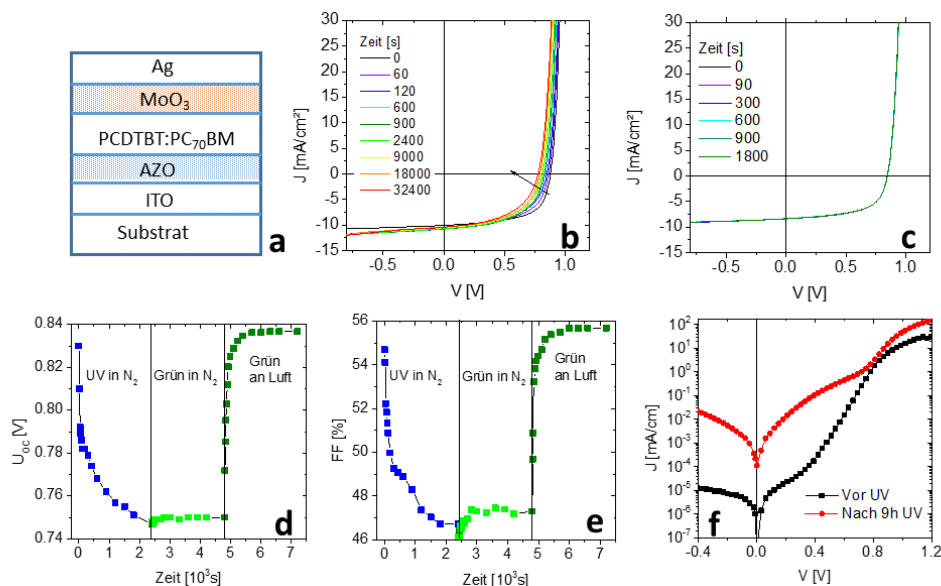
Desorption von chemisorbiertem Sauerstoff von der  $ZnO$  Oberfläche assoziiert.<sup>[139]</sup> Ansätze, die  $ZnO$ -Schicht zu modifizieren und somit zu stabilisieren, reichen von der Verwendung von Passivierungs-Molekülen<sup>[142]</sup> bis zum Aufdampfen von Aluminiumschichten auf die  $ZnO$ -Extraktionsschicht.<sup>[140]</sup>

Nachfolgend wird gezeigt, dass das Phänomen des Photo-shuntings generell bei Solarzellen mit  $ZnO$  oder dotierten  $ZnO$ -Schichten ( $AZO$ , Gallium dotiertes Zinkoxid ( $GZO$ )) auftritt und unabhängig davon ist, ob die Schichten aus Nanopartikeldispersionen oder mittels vakuumbasiertem  $ALD$ -Prozess aufgetragen wurden. Die Photoshunts treten sowohl in Bauelementen auf, welche in Luft betrieben werden als auch in Bauelementen in inerte Atmosphäre, und können somit auch nicht durch eine Verkapselung des Bauelements verhindert werden. Das nachfolgende Kapitel zeigt, dass das Photo-shunting reversibel an Luft ist, aber irreversibel bei Luftausschluss. Im Gegensatz zu  $ZnO$ -basierenden  $EELs$  wird gezeigt, dass ein Photo-shunting und das Absinken der Charakteristika bei Verwendung von Zinnoxid ( $SnO_X$ ) als  $EEL$  nicht auftritt. Es werden die Ursachen des unterschiedlichen Verhaltens von  $SnO_X$  und  $ZnO$  diskutiert. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy ( $XPS$ )) und Kelvin Probe Analysen zeigen wesentliche Unterschiede der elektronischen Struktur der Oberfläche der  $SnO_X$ -Schichten verglichen mit der von  $ZnO$ - und  $AZO$ -Schichten. Diese Unterschiede können die Ursache für das beobachtete Phänomen sein. Weiterführend kann das Kapitel 5 herangezogen werden, welches sich ausschließlich  $SnO_X$  Schichten als  $EEL$  in invertierten  $OSCs$  widmet.

## 4.2 Beobachtung des Photo-shuntings bei Beleuchtung

Der in diesem Kapitel verwendete Aufbau der invertierten Solarzellen ist in Abbildung 4.1a dargestellt. Auffallend ist, dass die Solarzellen mit  $AZO$  Elektronenextraktionsschicht unter Beleuchtung mit AM1.5G starke Veränderungen der  $J/V$  Charakteristika aufweisen. Die verwendete  $AZO$ -Schicht wurde mittels  $ALD$  Prozess aufgetragen. Es ist zu erwähnen, dass alle Ergebnisse, welche in Abbildung 4.1 gezeigt werden, repräsentativ für alle  $ZnO$ -basierten  $EELs$  dieser Arbeit unabhängig von ihrer Herstellung bestehen. Konkret fällt nach 9 Stunden Beleuchtung mit dem AM1.5G Sonnenspektrum die Leerlaufspannung von anfänglich 0,88 eV auf 0,78 eV. Gleichzeitig

sinkt der Füllfaktor von 62% auf 51%. (Abbildung 4.1b)

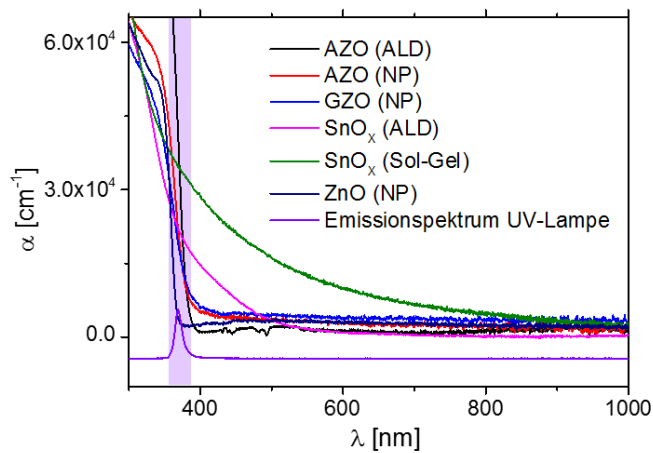


**Abbildung 4.1:** Schichtaufbau einer invertierten Solarzelle mit AZO-Kathodenzwischenschicht (a) Veränderung der J/V Charakteristik einer invertierten organischen Solarzelle mit AZO-EEL unter Beleuchtung mit AM1.5G (b) unter AM1.5G mit UV-Blocking Filter (c). Zeitaufgelöste Änderung der  $V_{OC}$  und des FFs mit UV-LED ( $5 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda = 369 \text{ nm}$ ) oder grüner LED ( $3 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda = 550 \text{ nm}$ ) in inert Atmosphäre (d,e). Dunkelkennlinie vor und direkt nach Beleuchtung mit UV-Licht in inert Atmosphäre für 9h (f)

Jedoch bleiben die J/V Charakteristika unverändert, wenn das UV-Licht durch einen Filter ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) geblockt wird (Abbildung 4.1c). Dies zeigt, dass die Verschlechterung der Leerlaufspannung und des Füllfaktors direkt mit der Beleuchtung mit UV-Licht ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) in Verbindung steht. Zu beachten ist, dass die Experimente, welche in Abbildung 4.1b+c gezeigt werden, in Umgebungsluft ohne Verkapselung der Bauelemente durchgeführt worden sind. Es ist bemerkenswert, dass ein ähnlicher Abfall der Leerlaufspannung und des Füllfaktors auch bei Bauelementen in inerter Stickstoffumgebung (Glovebox) bei Beleuchtung mit UV-Licht stattfindet (Abbildung 4.1d+e). In diesem Fall wurde eine UV-LED ( $5 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda = 369 \text{ nm}$ ) als Lichtquelle verwendet. Dabei wurde die Intensität so gewählt, dass sie der integrierten Intensität im Bereich  $< 400 \text{ nm}$  des AM1.5G Spektrums entspricht ( $4,6 \text{ mW/cm}^2$  für  $\lambda = 400 \text{ nm}$ ). Das Emissionsspektrum der verwendeten

UV-LED ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Abbildung zeigt zusätzlich die Absorptionsspektren aller verwendeten Materialien, die zur Elektronenextraktion verwendet wurden. Nach 40 Minuten unter UV-Beleuchtung ist die Leerlaufspannung um 83 mV und der  $FF$  um 10% gefallen. Nachfolgend wurde das einfallende UV-Licht durch grünes Licht ersetzt ( $3 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda = 550 \text{ nm}$ ). Nun bleiben die Werte für Leerlaufspannung und Füllfaktor auf dem niedrigen Niveau nach Degradation. Nur wenn die Zellen an Luft gebracht werden, kehren  $V_{OC}$  und  $FF$  innerhalb von 15 Minuten zurück. Dies geschieht auch bei Beleuchtung mit grünem Licht. (Abbildung 4.1d+e) oder nach einer Ruhephase ohne Beleuchtung.

Anzumerken ist, dass die Dunkelkennlinie der Bauelemente nach UV-Exposition sichtlich verändert erscheint (Abbildung 4.1f). In Abbildung 4.1f ist erkennbar, dass signifikante Kurzschluss-Komponenten in der degradierten dunklen  $J/V$  Charakteristik auftauchen. In der frischen nicht degradierten Zelle beträgt der Parallelwiderstand  $R_{SH} = 38 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$ . Nach 9 Stunden Beleuchtung mit UV-Licht in inert Atmosphäre fällt er um drei Größenordnungen auf  $R_{SH} = 43 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ .



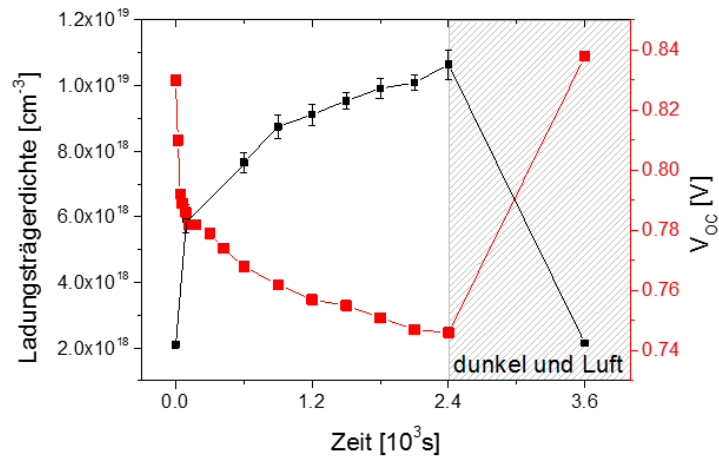
**Abbildung 4.2:** Elektrolumineszenz Spektrum der verwendeten UV-LED ( $5 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda = 369 \text{ nm}$ ) und Absorptionsspektren aller verwendeten  $EELs$  dieser Arbeit.



### 4.3 Elektrische Eigenschaften der aluminium-dotierten $ZnO$ -Schichten

Das beobachtete Absinken des  $R_{SH}$  unter UV-Einwirkung bei Verwendung von  $AZO$  als  $EEL$  in invertierten Solarzellen deckt sich mit Berichten, bei denen UV-induzierte Sauerstoffdesorption von der  $ZnO$ -Oberfläche zu einem signifikanten Anstieg der Ladungsträgerdichte führt und somit zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. (Abbildung 4.1f) <sup>[139;143]</sup>

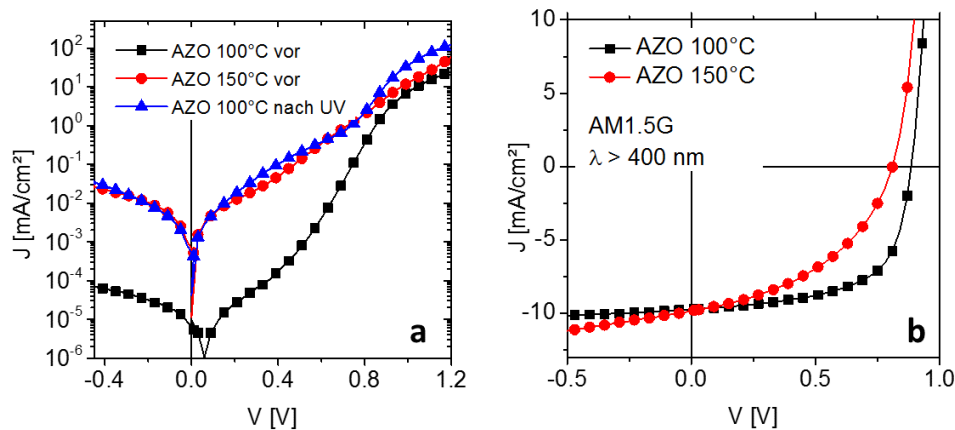
Abbildung 4.3 zeigt, dass eine direkte Korrelation zwischen dem Anstieg der Ladungsträgerdichte des  $AZO$ s von  $2,4 \times 10^{18} cm^{-3}$  vor Beleuchtung und  $1,2 \times 10^{19} cm^{-3}$  nach 40 Minuten unter AM1.5G und dem Abfall der Leerlaufspannung bei den entsprechen Solarzellen besteht.



**Abbildung 4.3:** Anstieg der Ladungsträgerdichte von  $AZO$  als  $EEL$  unter Beleuchtung mit AM1.5G über 40 Minuten (schwarze Symbole) und der begleitende Zerfall des  $V_{OC}$  einer  $OSC$  mit  $AZO$   $EEL$  (rote Symbole). Die Regeneration der Ladungsträgerdichte und der erneute Anstieg der  $V_{OC}$  nach 20 Minuten in Dunkelheit ist ebenfalls dargestellt (Start bei  $t = 2400$  s)

Um den Effekt der ansteigenden Ladungsträgerdichte der J/V Charakteristik der invertierten Solarzelle weiter zu beurteilen, wurden  $AZO$ -Schichten bei unterschiedlichen Temperaturen ( $100^\circ C$  ( $AZO$  (100)) und  $150^\circ C$  ( $AZO$  (150))) via  $ALD$  prozessiert. Wesentlicher Unterschied der zwei Schichten ist die Ladungsträgerdichte, welche sich um eine Größenordnung unterscheidet ( $3 \times 10^{18} cm^{-3}$  für  $AZO$  (100) und  $2 \times 10^{19} cm^{-3}$  für  $AZO$  (150)). Eine starke Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte von der Prozesstemperatur

bei ALD-Prozessen ist aus der Literatur bekannt.<sup>[144]</sup> Wie bereits erwähnt, zeigen die AZO(100) basierten Solarzellen einen hohen Parallelwiderstand ( $R_{SH} = 38 M\Omega.cm^2$ ) bei einer nicht-degradierten Zelle im Dunkeln, welcher auf  $R_{SH} = 43 k\Omega.cm^2$  nach Beleuchtung mit UV-Licht fällt. Dabei zeigen Solarzellen mit AZO(150) Schicht auch bereits ohne UV-Einwirkung einen relativ niedrigen Parallelwiderstand von  $R_{SH} = 55 k\Omega.cm^2$ , welcher dem einer Solarzelle mit AZO(100) nach mehreren Stunden UV-Beleuchtung ähnlich ist. (Abbildung 4.1f) Die zugehörigen Kennlinien der Solarzellen mit AZO(100) und AZO(150) unter Beleuchtung mit AM1.5G ohne spektrale UV-Anteile werden in Abbildung 4.4b gezeigt. AZO(150) zeigt einen deutlich niedrigeren Füllfaktor und ein stark ausgeprägtes Kurzschlussverhalten im Vergleich zu den Bauelementen mit AZO(100).

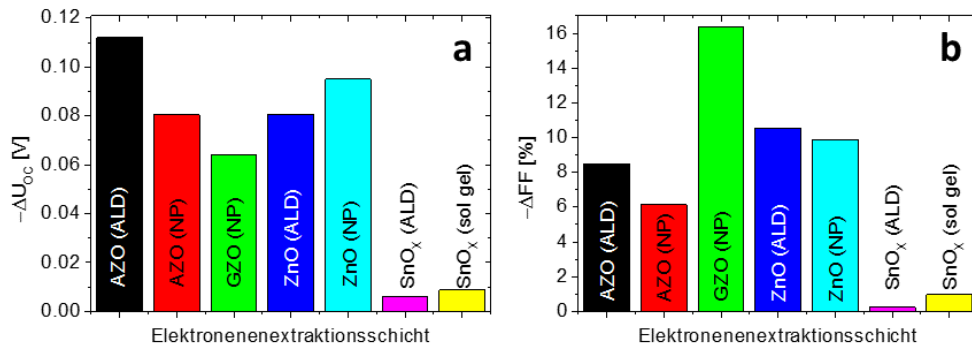


**Abbildung 4.4:** Dunkelkennlinien von Solarzellen mit AZO (100°C) und AZO (150°C) *EEL* mit unterschiedlichen Ladungsträgerdichten ( $3 \times 10^{18} cm^{-3}$  und  $2 \times 10^{19} cm^{-3}$ ) (a). J/V Kennlinien unter Beleuchtung mit gefiltertem ( $\lambda > 400 nm$ ) AM1.5G Sonnenspektrum (b)

## 4.4 Photo-shunting bei ZnO-basierten *EELs*

Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, tritt der Effekt des Photo-shuntings bei einer Vielzahl von ZnO-basierten *EELs* auf. In Abbildung 4.5 sind alle ZnO-basierten *EELs* dieser Experimentalreihe aufgeführt, unter anderem reines ZnO und dotiertes Material wie AZO und GZO. Bei allen Bauelementen konnte der beschriebene Degradationsprozess unter UV-Licht ( $5 mW/cm^2$

für  $\lambda = 369 \text{ nm}$ , Exposition 1 std.) in inerte Atmosphäre beobachtet werden. Eine typische Abnahme der Leerlaufspannung zwischen 60-110 mV (durchschnittlich 86 mV) und des Füllfaktor zwischen 6-16% (durchschnittlich 10%) ist ersichtlich. Dabei gibt es keine signifikanten Unterschiede, ob die Schichten aus Nanopartikeldispersionen oder mittels *ALD* Verfahren hergestellt wurden. Dies bedeutet, dass *ZnO*-basierte Elektronenextraktionsschichten erst dann erfolgreich in langlebigen Solarzellen eingesetzt werden können, wenn UV-Licht blockierende Filter benutzt werden, um das Photo-Shunt-Phänomen zu verhindern. Dies würde wiederum zu erheblichen Problemen führen, wenn eine UV-Aktivierung benötigt wird, um eine funktionsfähige Solarzelle zu erhalten.

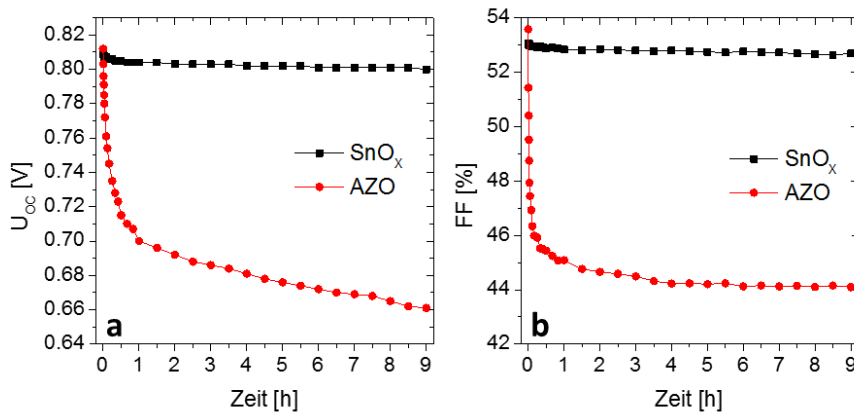


**Abbildung 4.5:** Absolute Veränderung der  $V_{OC}$  (a) und des  $FF$  (b) bei *OSCs* mit unterschiedlichen *EELs* nach Beleuchtung mit UV-Licht ( $5 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda = 369 \text{ nm}$ ) für 1 std. unter inert Atmosphäre. Die *EELs* sind *AZO*, *GZO*, *ZnO* und  $SnO_x$ . Die Schichten wurden mittels Atomic Layer Deposition (*ALD*), Flüssigprozess aus Nanopartikeldispersion (*NP*) oder via Sol-Gel (sol gel) Verfahren aufgebracht.

Um die beeinträchtigenden Effekte der UV-Exposition zu umgehen, wurden alternative Elektronenextraktionsschichten untersucht. Wie in Kapitel 5 gezeigt wird, kann Zinnoxid ( $SnO_x$ ) erfolgreich als Elektronenextraktionsschicht eingesetzt werden.<sup>[145]</sup> Es hat sich gezeigt, dass  $SnO_x$  keine Aktivierung durch UV-Licht (anders als beispielsweise  $TiO_x$  oder *ZnO*) benötigt, um effektiv Elektronen zu extrahieren und *J/V* Charakteristika mit hohem *FF* zu erreichen. Ausführliche Informationen über  $SnO_x$  als *EEL* sind in Kapitel 5 einsehbar. Es konnte auch eine erhöhte Stabilität unter Verwendung von  $SnO_x$  als *EEL* in invertierten organischen Solarzellen, bei Anwesenheit

von Feuchte und moderaten Temperaturen, bis 80°C beobachtet werden (Anhang A). Nachfolgend werden nun zunächst  $SnO_X$  basierte invertierte Solarzellen hinsichtlich des Auftretens von Photoshunts untersucht. (Abbildung 4.5 und Abbildung 4.6)

Im Gegensatz zu den  $ZnO$ -basierten  $EELs$  zeigen Solarzellen mit  $SnO_X$  nur einen geringen Einbruch der Leerlaufspannung (10 mV) und des Füllfaktors (1%) unter identischen Bedingungen. Dieses sehr robuste Verhalten wird für  $ALD$  prozessierte  $SnO_X$  Schichten als auch für flüssigprozessiertes  $SnO_X$  gefunden.



**Abbildung 4.6:** Zeitaufgelöste Veränderung der  $V_{OC}$  (a) und des  $FFs$  (b) von  $OSCs$  mit  $AZO$  und  $SnO_X$   $EEL$  unter Beleuchtung mit UV-LED ( $5\text{ mW}/\text{cm}^2$ ,  $\lambda = 369\text{ nm}$ ) in inert Atmosphäre

## 4.5 Analyse der Austrittsarbeit und der Grenzflächen

Um den Ursprung des unterschiedlichen Verhaltens von organischen Solarzellen mit  $ZnO$ -basierten und  $SnO_X$  Extraktionsschichten zu ermitteln, wurde eine Kelvin Probe Analyse durchgeführt, bei der die Austrittsarbeit unter kontrollierten Bedingungen (Beleuchtung und Umgebung) gemessen wurde. (Abbildung 4.7). Bei  $AZO(100)$  kann eine signifikante Verringerung der Austrittsarbeit nach Beleuchtung beobachtet werden. Die Austrittsarbeit von anfänglich 4,2 eV sinkt um 0,4 eV auf 3,8 eV unter Beleuchtung mit AM1.5 (inklusive UV-Anteilen). Dabei ist zu beachten, dass eine Beleuchtung mit

UV-Photonen ( $h\nu > E_g$ ) essentiell für ein Absinken der Austrittsarbeit ist. Beleuchten der Schicht mit sichtbarem Licht ruft keine Veränderung hervor.<sup>[111]</sup> Auch die Austrittsarbeit von *AZO*(150) zeigt ein ähnliches Verhalten und sinkt um 0,5 eV nach UV-Beleuchtung. (Tabelle 4.1)

**Tabelle 4.1:** Austrittsarbeit verschiedener *EELs* vor und nach Beleuchtung mit AM1.5 an Luft (60 min inklusive UV-Spektralanteilen)

<i>EEL</i> (Herstellungsmethode)	<i>WF</i> [eV] vor Beleuchtung	<i>WF</i> [eV] nach AM1.5
<i>AZO</i> (ALD100)	4,32	3,82
<i>AZO</i> (ALD150)	4,31	3,81
<i>AZO</i> (NP)	4,31	3,82
<i>ZnO</i> (ALD)	4,37	3,80
<i>ZnO</i> (NP)	4,35	3,83
<i>GZO</i> (NP)	4,31	3,81
<i>SnO<sub>x</sub></i> (ALD)	4,21	4,20
<i>SnO<sub>x</sub></i> (Sol Gel)	4,20	4,19

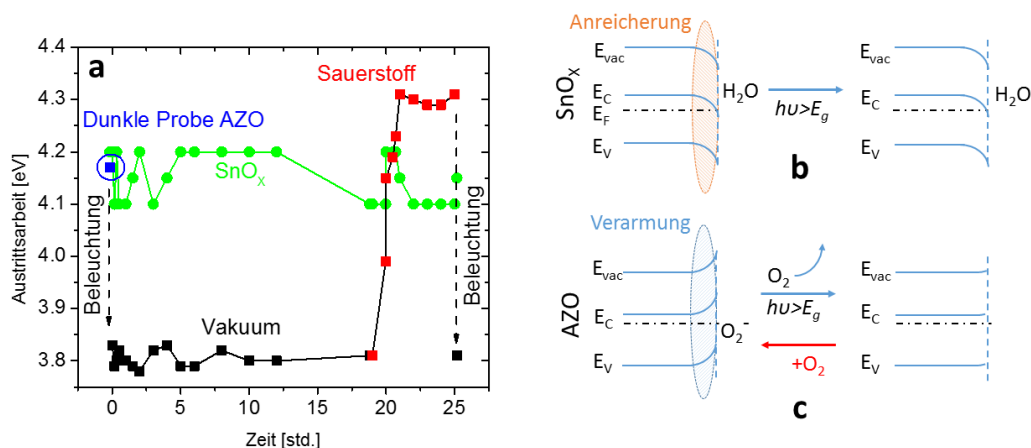
Wie aus der Tabelle 4.1 ersichtlich, ist dieses Verhalten für alle *ZnO*-basierten Elektronenextraktionsschichten typisch. Das Verringern der Austrittsarbeit steht im direkten Kontrast zu den Arbeiten von Bao et al., welche einen Anstieg der Austrittsarbeit bei *ZnO* unter UV-Beleuchtung an Luft beobachten.<sup>[146]</sup> Auch in dieser Arbeit konnte ein Anstieg der Austrittsarbeit bei *AZO* von 4,32 eV zu 4,57 eV unter UV-Licht festgestellt werden, jedoch nur unter Verwendung sehr hoher UV-Beleuchtungsintensitäten und hoher Photonenenergien ( $45 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda = 172 \text{ nm}$ , 5 min). Es wird angenommen, dass der Anstieg der Austrittsarbeit durch eine Interaktion der *AZO*-Oberfläche mit Ozon-Spezies, welche unter UV-Licht generiert werden, hervorgerufen wird. Die Werte aus Tabelle 4.1 wurden unter AM1.5G durchgeführt, welches von der Beleuchtungsintensität und der Photonenenergie in etwa einem realistischen Anwendungsszenario einer *ZnO*-Schicht in einer organischen Solarzelle im Betrieb entspricht.

Nach UV-Exposition bleibt die Austrittsarbeit des *AZO*s niedrig, wenn die Schicht im Vakuum ( $10^{-6}$  mbar) gelagert wird. (Abbildung 4.7a) Bei anhaltender Sauerstoffexposition jedoch kehrt die Austrittsarbeit zu ihrem ursprünglichen Wert vor der Beleuchtung zurück. Ein wiederholtes Beleuch-

ten mit AM1.5G lässt die Austrittsarbeit erneut sinken. Dies macht die Reversibilität des zugrundeliegenden Mechanismus sichtbar.  $ZnO$  ist bekannt dafür, dass die elektronische Oberflächenstruktur eine charakteristische Verarmungszone, hervorgerufen durch chemisorbierten Sauerstoff ( $O_2^-$ ), besitzt.<sup>[147;148]</sup> Das Absinken der Austrittsarbeit unter UV-Licht wird mit der UV-induzierten Desorption von Sauerstoff assoziiert. Zur gleichen Zeit können die im chemisorbierten Sauerstoff gefangenen Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters freigesetzt werden. Dies führt zu einem Anstieg der Dichte von freien Elektronen und zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit.<sup>[143]</sup> Wie bereits erwähnt, beträgt die Ladungsträgerdichte von  $AZO(100)$   $2,4 \times 10^{18} cm^{-3}$  vor Beleuchtung und  $1,2 \times 10^{19} cm^{-3}$  nach Beleuchtung mit AM1.5G für 40 min. Im Gegensatz zu  $AZO(100)$  bleibt die Austrittsarbeit von  $SnO_X$  über das gesamte Experiment konstant bei 4,1-4,2 eV unabhängig von Beleuchtung oder Umgebungsbedingungen<sup>[103]</sup>. Zudem ändert sich die Ladungsträgerdichte der  $SnO_X$ -Schicht unter Beleuchtung mit AM1.5 für 40 Minuten nicht und verbleibt bei  $(1,4 \pm 0,2) \times 10^{17} cm^{-3}$  (Schichtdicke 30 nm). Die Austrittsarbeit von 4,1-4,2 eV der  $SnO_X$ -Schichten ist niedrig im Vergleich zu den Werten, die für einkristallines stöchiometrisches  $SnO_X$  bekannt sind.<sup>[149]</sup> Einige Publikationen berichten von einer leicht reduzierten  $SnO_2$  Oberfläche und der Bildung von sub-stöchiometrischen Oberflächenschichten.<sup>[150]</sup> Eine bemerkenswert niedrige Austrittsarbeit wurde für reduzierte (Sauerstoffdefizitäre) kristalline  $SnO_2$ -Oberflächen berichtet.<sup>[149;151]</sup> Das steht in Übereinstimmung mit der relativ niedrigen Austrittsarbeit von 4,1-4,2 eV, welche für die in den Experimenten verwendeten  $SnO_X$ -Schichten gefunden wurde. Anzumerken ist, dass Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (engl. rutherford backscattering spectrometry (*RBS*)) Analysen der  $SnO_X$ -Schichten (welche das gesamte Volumen der Schicht betrachten) ein Verhältnis  $[O]/[Sn]$  von 2,2 ermittelten.<sup>[103;152]</sup> Allerdings ist die exakte Stöchiometrie der Oberfläche schwer zu bestimmen, da Sauerstoff beinhaltende Adsorbate das Verhältnis von  $[O]/[Sn]$  erheblich beeinflussen können.

Um das sehr unterschiedliche Verhalten der Austrittsarbeit von  $SnO_X$ -Schichten und  $AZO$ -Schichten (Abbildung 4.7a) näher zu verstehen, wurden die Schichten mittels *XPS* untersucht. Durch das *XPS* Valenzbandspektrum und der Position der  $Sn3d5/2$  und  $O1s$  Kernniveau Spektren, kann auf eine nach unten gerichtete Bandverbiegung an der Oberfläche der  $SnO_X$ -Schicht geschlossen werden. Besonders die oberflächensensiblen Kernniveau Spektren  $Sn3d5/2$  und  $O1s$  sind um 0,4 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben

verglichen mit denen von reinen  $\text{SnO}_2$  Oberflächen. Im Vergleich dazu zeigt das  $XPS$  Spektrum des Valenzbandes der  $\text{SnO}_x$  Schichten eine geringere Veränderung von 0,2 eV zu höheren Bindungsenergien verglichen mit reinen  $\text{SnO}_2$ -Oberflächen. Unter Annahme, dass die Informationstiefe bei 9 nm bzw.



**Abbildung 4.7:** Austrittsarbeit der AZO-Schicht vor (blaues Quadrat) und nach Beleuchtung mit AM1.5G für 60 min im Vakuum (Druck:  $10^{-6}$  mbar, anschließender Exposition an Sauerstoff Atmosphäre (rote Quadrate) und wiederholter Beleuchtung mit AM1.5G für 60 min im Vergleich zu einer  $\text{SnO}_x$ -Schicht (grüne Punkte) (Vgl. Kapitel 5) (a). Schematische Darstellung der Bänder an der Oberfläche der  $\text{SnO}_x$ - (b) und der AZO Schichten (c) vor und nach UV-Beleuchtung. Das  $\text{H}_2\text{O}$  der  $\text{SnO}_x$  Darstellung zeigt adsorbiertes Wasser, welches als  $-\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  an der Oberfläche auftritt.

18 nm für die Kernleveldaten und das Valenzbandspektrum liegt, kann von einer Anreicherungsschicht an der  $\text{SnO}_x$  Oberfläche ausgegangen werden. (Schematisch dargestellt in Abbildung 4.7b). In vorangegangenen Berichten wird eine ähnliche nach unten gerichtete Bandverbiegung durch ein Sauerstoffdefizit an der Oberfläche des Zinnoxides erklärt. [153–155]

Zusätzlich wurden Wasseradsorbate an der  $\text{SnO}_x$  Oberfläche als Grund für die Bildung einer Anreicherungsschicht ermittelt. [153;156] Das Auftreten einer angereicherten Schicht wird durch die Beobachtung der ansteigenden Ladungsträgerdichte bei Reduzierung der Schichtdicke bekräftigt. Eine Ladungsträgerdichte von  $(1,4 \pm 0,2) \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  bei 30 nm  $\text{SnO}_x$ -Schichten und von  $3,3 \pm 0,4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  bei 50 nm dicken Schichten konnte ermittelt werden. Die Anreicherungsschicht der Oberfläche der  $\text{SnO}_x$ -Schicht steht im direkten Kontrast zu der elektrischen Oberflächenstruktur von  $\text{ZnO}$ -basierten Schicht-

ten, bei denen chemisorbierter Sauerstoff (z.B.  $O_2^-$ ) zu einer nach oben gerichteten Bandverbiegung an der Oberfläche und somit zu einer Verarmungszone führt. (Abbildung 4.7c)<sup>[148]</sup> Obwohl auf der  $SnO_X$ -Oberfläche auch chemisorbierter Sauerstoff ( $O_2^-$ ) vorliegen kann, dominiert adsorbiertes Wasser die elektronische Struktur an der Oberfläche. Das sehr unterschiedliche Verhalten bezüglich der Austrittsarbeit von  $SnO_X$  und  $AZO$  bei Bestrahlung mit UV-Licht ( $h\nu > E_g$ ) kann der unterschiedlichen elektronischen Oberflächenstruktur, wie sie in Abbildung 4.7b+c beschrieben ist, zugeordnet werden.

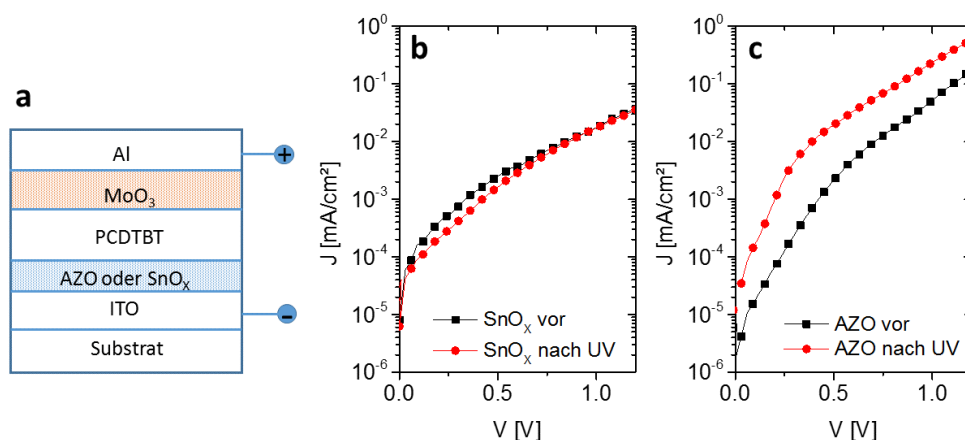
Abschließend kann angenommen werden, dass die unterschiedlichen elektronischen Oberflächenstrukturen auch der Grund sind, warum Solarzellen mit  $SnO_X$  keine UV-Aktivierung benötigen im Gegensatz zu Solarzellen mit  $ZnO$ -Elektronenextraktionsschicht. (Vgl. Kapitel 5)<sup>[103;111]</sup>

## 4.6 Unipolare Bauelemente

Für ein besseres Verständnis der unterschiedlichen Verhaltensweisen von Solarzellen mit  $SnO_X$  Extraktionsschicht und Solarzellen mit  $AZO$  Extraktionsschicht wurden löcherdominierte unipolare Bauelemente angefertigt. (Abbildung 4.8). Dabei wird die aktive Schicht, welche bei den Solarzellen aus einer Polymer-Fulleren Mischung ( $PCDTBT : PC_{70}BM$ ) besteht, durch eine reine  $PCDTBT$  (nur Polymer) Schicht ersetzt. Durch die große Energiebarriere ist nun eine Elektroneninjektion ins  $PCDTBT$  über die Kathode mittels  $ITO/AZO(100)$  oder  $SnO_X/ITO$  nicht mehr möglich. Hingegen ist eine Löcherinjektion über den Topkontakt (die Anode) durch das Molybdänoxid besonders effizient.<sup>[157]</sup> Vor der Beleuchtung mit UV-Licht zeigt sowohl das Bauelement mit  $AZO$  als auch das Bauelement mit  $SnO_X$  Extraktionsschicht eine sehr kleine Löcherstromdichte in Vorwärtsrichtung. (Abbildung 4.8b+c)

Der niedrige Löcherstrom resultiert aus den tiefen Valenzbandkanten von  $AZO$  und  $SnO_X$  (7 eV), welche diesen Metalloxiden Löcher-blockenden Charakter verleihen.<sup>[111]</sup> Nach UV-Beleuchtung ändert sich die aufgenommene J/V-Kurve bei den  $SnO_X$ -Bauelementen nicht. (Abbildung 4.8c) Hingegen wird bei  $AZO$ -Bauelementen unter Beleuchtung ein Ansteigen des Löcherstroms beobachtet. (Abbildung 4.8b) Es sei anzumerken, dass bei Bauelementen, bei denen die  $MoO_3$  Löcherextraktionsschicht bewusst weggelassen wurde, die Stromdichte nach UV-Beleuchtung um eine Größenordnung kleiner ist, im Vergleich zu den Bauelementen mit  $MoO_3$ , bei denen eine effizien-





**Abbildung 4.8:** Löcherdominierte unipolare Bauelemente bei denen *PCDTBT* als organische Schicht ohne Fulleren benutzt wird. (a)  $J/V$  Kennlinien im Dunkeln vor und nach UV-Beleuchtung 40 min, ( $\lambda = 369$ ,  $5 \text{ mW/cm}^2$ ) von Bauelementen mit *AZO* (b) und *SnO<sub>x</sub>* (c) Zwischenschicht. Während der Aufnahme der Kennlinie werden die Bauelemente nicht beleuchtet.

te Lochinjektion über die Organik/*MoO<sub>3</sub>* Elektrode impliziert werden kann. Dies bekräftigt die Reduktion der Selektivität und der Eigenschaft zur Blockierung der Löcher an der *AZO*/Organik Grenzfläche nach UV-Exposition. Der Verlust der blockenden Eigenschaften kann mit einer erhöhten Rekombination an der *AZO*/Organik Grenzfläche assoziiert werden. Erhöhte Oberflächen-Rekombination und der damit einhergehende Verlust an Elektroden-selektivität wurde im Detail von Reinhardt et al. diskutiert.<sup>[158]</sup> In dieser Arbeit konnte erhöhte Oberflächenrekombination eindeutig als Ursache für den Verlust von  $V_{OC}$  und  $FF$  identifiziert werden. Die Auswirkungen der Oberflächenrekombination zeigen große Ähnlichkeit mit den erzielten Ergebnissen für *OSCs* mit *ZnO*-basierten *EELs* nach UV-Beleuchtung.

## 4.7 Zusammenfassung

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass Photo-shunting unter UV-Beleuchtung ( $h\nu > E_g$ ) ein generelles Phänomen bei Solarzellen mit reiner und dotierter *ZnO*-Elektronenextraktionsschicht ist. Dies äußert sich in einem massiven Einbruch der Leerlaufspannung und des Füllfaktor unter Beleuchtung mit dem AM1.5G Spektrum. Es wurde ein eindeutiger Zusammenhang zwischen steigender Ladungsträgerdichte der Elektronenextrakti-

onsschicht und dem Verlust der Elektronenselektivität der *EEL* gefunden. Zudem konnte gezeigt werden, dass das Photo-shunting durch Verwendung von *SnO<sub>x</sub>* *EEL* Schichten verhindert werden kann. Durch die Betrachtung der Charakteristika von löcherdominierten unipolaren Bauelementen wurde erkannt, dass *SnO<sub>x</sub>*-Schichten unter UV-Licht ihre Elektronenselektivität behalten können. Durch Analyse der Schichten mittels *XPS* und Kelvin Probe Messungen wurden signifikante Unterschiede der elektronischen Oberflächenstruktur bei *SnO<sub>x</sub>* und *ZnO* bzw. *AZO* herausgearbeitet. Die Oberfläche von *ZnO*-basierten *EELs* wird durch negativ geladenen chemisorbierten Sauerstoff dominiert, sodass eine Verarmungszone entsteht. UV-Beleuchtung ( $h\nu > E_g$ ) aktiviert die Sauerstoffdesorption und führt zum Absenken der Austrittsarbeit und einem deutlichen Anstieg der Ladungsträgerdichte. Als Kathodenzwischenschicht in organischen Solarzellen führt dies zum Verlust der Selektivität für Elektronen. Im Gegensatz dazu zeigt die *SnO<sub>x</sub>* Schicht eine Anreicherungsschicht an ihrer Oberfläche durch Sauerstoffdefizite und Wasseradsorbate. UV-Beleuchtung lässt die Austrittsarbeit und die Ladungsträgerdichte der *SnO<sub>x</sub>* Schicht unverändert. In Solarzellen besteht die Elektronenselektivität der *SnO<sub>x</sub>* Schicht auch unter UV-Beleuchtung, so dass Photo-shunting nicht beobachtet wird.

# Kapitel 5

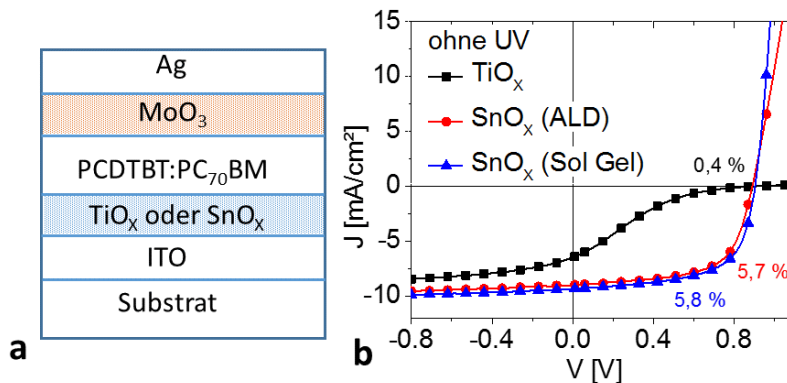
## $SnO_X$ als Elektronenextraktionsschicht

### 5.1 Vorteile einer *EEL* auf Basis von $SnO_X$

In diesem Kapitel wird genauer auf die bereits in Kapitel 4 angesprochene Verwendung von  $SnO_X$  als Elektronenextraktionsschicht in invertierten organischen Solarzellen eingegangen. Das verwendete  $SnO_X$  kann sowohl mittels *ALD* (bei 80°C) oder als Sol-Gel Prozess (Annealing Temperatur maximal 120°C) hergestellt werden und entspricht somit den Anforderungen eines Niedrigtemperaturprozesses. Insbesondere der Ansatz der Flüssigprozessierung könnte für großflächige Beschichtungssysteme (Slot-Die Coating oder Ink-Jet) Verwendung finden. Die Arbeiten in diesem Kapitel schließen direkt an die Erkenntnisse über die elektronische Oberflächenstruktur des Kapitels 4 an.

### 5.2 Aufbau und Zellcharakteristika

Die Schichtstruktur der verwendeten invertierten Solarzellen ist in Abbildung 5.1a dargestellt. Die  $SnO_X$ -Schichten wurden mittels *ALD*-Prozess bei einer Temperatur von 80°C aufgetragen. Zudem wurde ein Sol-Gel Ansatz von  $SnO_X$  untersucht, welcher bei Raumtemperatur erfolgen kann und lediglich Annealing-Temperaturen von 100°C benötigt. Der verwendete Filter (GG 400) blockiert alle einfallenden Wellenlängen kleiner 400 nm. Die resultieren-

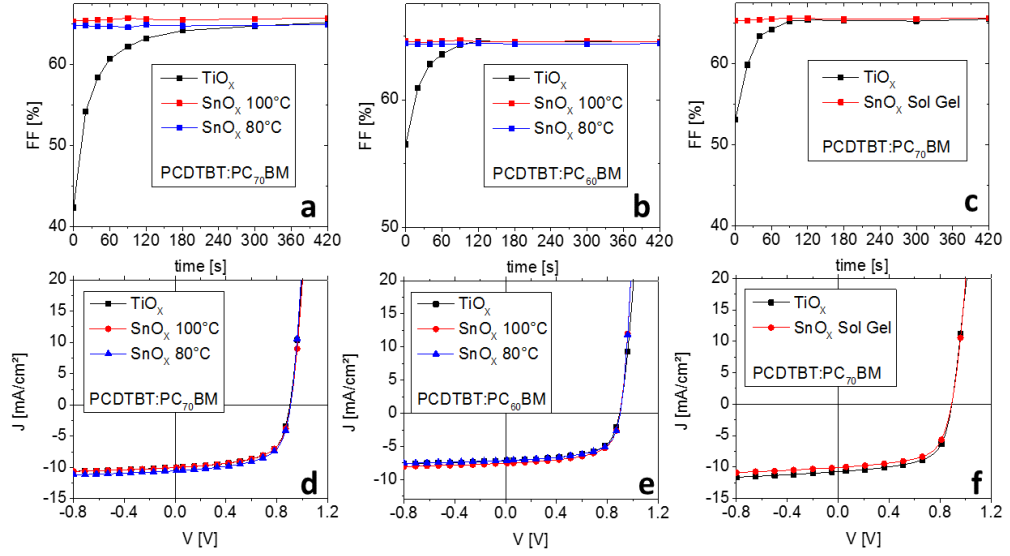


**Abbildung 5.1:** Schichtfolge von invertierten  $\text{OSC}$ s mit  $\text{TiO}_X$  oder  $\text{SnO}_X$  Elektronenextraktionsschicht (a) und  $J/V$  Kennlinien der zugehörigen Solarzellen unter AM1.5G Beleuchtung mit Blocking Filter ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ). (b) Die aktive Schicht ist  $\text{PCDTBT} : \text{PC}_{70}\text{BM}$ .

den  $J/V$ -Charakteristika von invertierten Solarzellen mit  $\text{TiO}_X$  und  $\text{SnO}_X$  EEL unter Beleuchtung mit geblocktem UV Anteil (AM1.5G  $\lambda > 400 \text{ nm}$ ) sind in Abbildung 5.1b dargestellt. Wie erwartet zeigen die Bauelemente mit  $\text{TiO}_X$  s-förmige Kennlinien (vgl. Kapitel 2). UV-Beleuchtung ist in diesem Fall notwendig, um hohe Füllfaktoren und eine hohe Effizienz zu erreichen (Abbildung 5.2). Es ist zu beachten, dass die verwendeten  $\text{TiO}_X$  Schichten zur besseren Vergleichbarkeit auch mittels ALD gefertigt wurden, dass jedoch analog dazu die entsprechenden Sol-Gel  $\text{TiO}_X$  Schichten ein vergleichbares Verhalten bezüglich der UV-Abhängigkeit zeigen.<sup>[111]</sup> Im Gegensatz zu  $\text{TiO}_X$  zeigen die Solarzellen mit  $\text{SnO}_X$ -Zwischenschichten Zellcharakteristika mit hohem Füllfaktor und hoher Effizienz auch ohne Beleuchtung mit UV-Licht, unabhängig davon, ob die  $\text{SnO}_X$  Schichten mittels ALD oder Flüssigphasenprozess aufgetragen wurden (Abbildung 5.1b und 5.2).

Auch unter Verwendung unterschiedlicher Akzeptoren ( $\text{PC}_{60}\text{BM}$  oder  $\text{PC}_{70}\text{BM}$ ) und einer bei  $80^\circ\text{C}$  prozessierten ALD- $\text{SnO}_X$  Schicht in invertierten Solarzellen konnte keine Notwendigkeit zur UV-Aktivierung nachgewiesen werden. Die Charakteristika aller invertierten Solarzellen dieser Versuchsreihe nach UV-Exposition sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Akzeptoren zeigen sowohl die Solarzellen mit  $\text{SnO}_X$  als auch mit  $\text{TiO}_X$  EEL vergleichbare Werte.

Bei den verwendeten flüssigprozessierten  $\text{SnO}_X$  Schichten muss erwähnt werden, dass ein Annealing bei  $100^\circ\text{C}$  nach Auftrag und Hydrolyse der Prä-

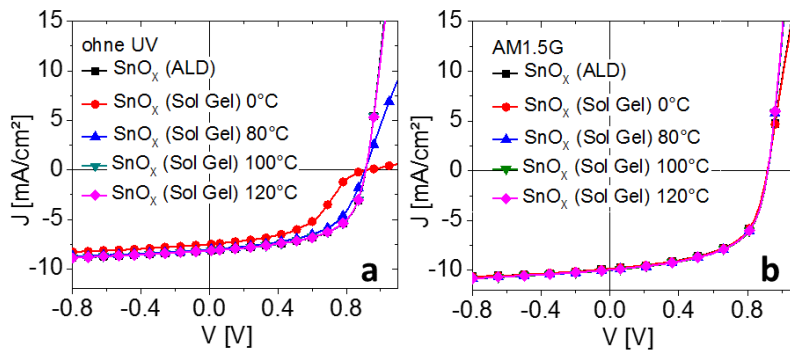


**Abbildung 5.2:** Temporäre Entwicklung des  $FF$ s von invertierten Solarzellen mit  $TiO_x$  und  $SnO_x$  (ALD Prozesstemperatur  $80^\circ\text{C}$  oder  $100^\circ\text{C}$  und Sol-Gel) Zwischenschicht während der Beleuchtung mit  $1/10$  des AM1.5G ( $10\text{ mW}/\text{cm}^{-2}$ ) Spektrums bei Verwendung von  $PCDTBT : PC_{70}BM$  (a+c) und  $PCDTBT : PC_{60}BM$  (b) als aktiver Schicht. Die  $J/V$  Charakteristika unter vollem AM1.5G ( $100\text{ mW}/\text{cm}^{-2}$ ) sind in (d) bis (f) dargestellt. Zusätzliche Informationen sind aus der Tabelle 5.1 zu entnehmen.

**Tabelle 5.1:** Charakteristika von invertierten  $PCDTBT$  basierten Solarzellen mit  $PC_{70}BM$  oder  $PC_{60}BM$  als Akzeptor und unterschiedlichen Elektronenextraktionsschichten. Im Fall von  $TiO_x$  wurde die Zelle vermessen, nachdem der s-förmige  $J/V$ -Kennlinienverlauf verschwunden ist.

	$PCE$	$U_{OC}$	$J_{SC}$	$FF$
	[%]	[V]	$[\text{mA}/\text{cm}^2]$	[%]
$TiO_x PC_{70}BM$	5,6	0,90	10,0	62
$SnO_x (100^\circ\text{C}) PC_{70}BM$	5,6	0,91	10,0	61
$SnO_x (80^\circ\text{C}) PC_{70}BM$	5,9	0,91	10,6	61
$SnO_x \text{ Sol Gel } PC_{70}BM$	5,8	0,89	10,4	62
$TiO_x PC_{60}BM$	4,0	0,90	7,2	61
$SnO_x (100^\circ\text{C}) PC_{60}BM$	4,2	0,90	7,5	61
$SnO_x (80^\circ\text{C}) PC_{60}BM$	4,0	0,90	7,1	62

kursorlösung erforderlich ist, um Bauelemente ohne UV-Aktivierung zu erhalten. Invertierte organische Solarzellen mit flüssigprozessierter  $\text{SnO}_X$  Schicht ohne Annealing oder mit geringer Annealing-Temperatur ( $80^\circ\text{C}$ ) zeigen unter Beleuchtung mit AM1.5G ohne UV-Spektralanteile niedrige  $FF$ s und eine niedrige  $PCE$  (Abbildung 5.3). Die genaue Ursache, warum die flüssigprozessierten  $\text{SnO}_X$ -Schichten diese thermische Nachbehandlung benötigen, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend aufgeklärt werden. Nähere Informationen zum Flüssigprozess von  $\text{SnO}_X$ -Schichten sind in Anhang B einsehbar.

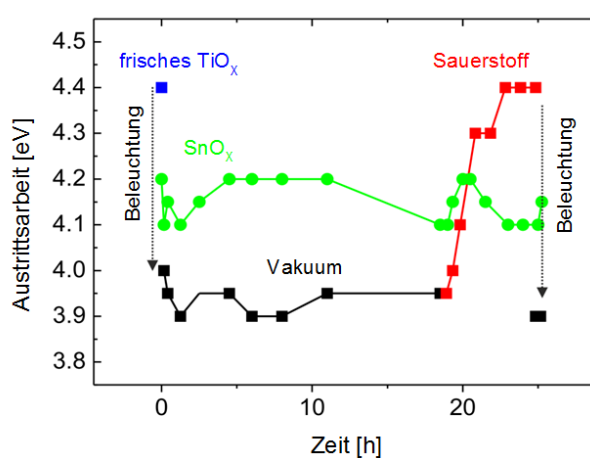


**Abbildung 5.3:**  $J/V$  Kennlinien von invertierten organischen Solarzellen mit flüssigprozessierter (Sol Gel)  $\text{SnO}_X$  EEL, bei denen die  $\text{SnO}_X$  Schichten nach der Hydrolyse für 60 min bei unterschiedlichen Temperaturen annealed wurden, unter AM1.5G Beleuchtung mit Blocking Filter ( $\lambda > 435 \text{ nm}$ ) (a) und  $J/V$  Charakteristika unter vollem AM1.5G ( $100 \text{ mW/cm}^{-2}$ ) (b)

### 5.3 Charakterisierung der $\text{SnO}_X$ -Schichten

Um den Ursprung des unterschiedlichen Verhaltens von  $\text{TiO}_X$  und  $\text{SnO}_X$  basierten Solarzellen herauszufinden, wurde eine Kelvin-Probe Analyse unter kontrollierter Bestrahlung und kontrollierten Umgebungsbedingungen durchgeführt. Im Fall von  $\text{TiO}_X$  zeigt sich ein signifikantes Absinken der Austrittsarbeit von  $4,4 \text{ eV}$  (vor Beleuchtung) auf  $3,9 \text{ eV}$  nach Beleuchtung mit AM1.5G (inklusive UV-Anteile). Wie bereits mehrfach erwähnt, ist die Beleuchtung mit  $h\nu > E_g$  zur Verringerung der Austrittsarbeit erforderlich, während sichtbares Licht keinen Effekt auf die  $WF$  hat.<sup>[103]</sup> Nach Beleuchtung bleibt die Austrittsarbeit niedrig, wenn die Probe innerhalb eines Vakuums frei von

Adsorbanten gelagert wird ( $10^{-6}$  mbar) (Abbildung 5.4). Nachträgliche Exposition an Sauerstoff lässt die Austrittsarbeit wieder ansteigen, so dass sie einen Wert erreicht, der nahezu dem vor der UV-Exposition gleicht. Eine wiederholte Beleuchtung mittels AM1.5G lässt die Austrittsarbeit erneut sinken. Dies bekräftigt, dass der zugrundeliegende Mechanismus reversibel ist, ähnlich den Berichten zur UV-induzierten Sauerstoff Desorption vorangegangener Arbeiten.<sup>[145;159]</sup> Ein ähnlicher Mechanismus lässt sich auch für  $ZnO$  feststellen.<sup>[124]</sup> (Vgl. Kapitel 3)



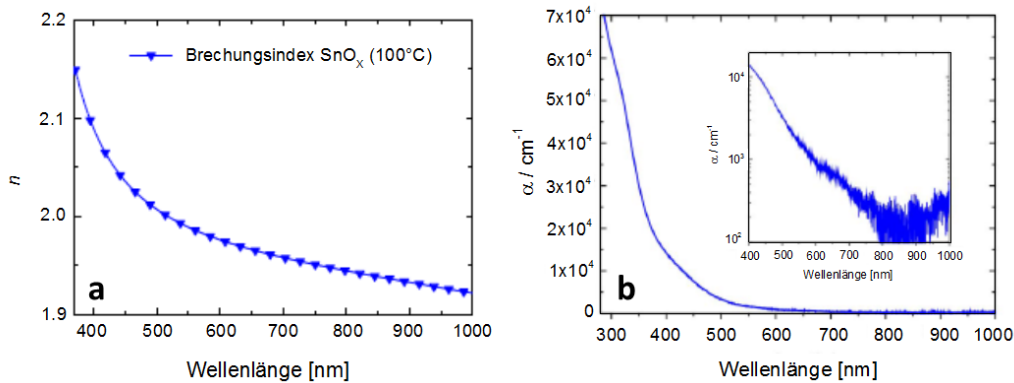
**Abbildung 5.4:** Austrittsarbeit einer  $TiO_x$ -Schicht vor (blaues Quadrat) und nach Beleuchtung mit AM1.5G für 60 min bei Lagerung in Vakuum (Druck  $10^{-6}$  mbar) für mehrerer Stunden (schwarze Quadrate) und nachfolgender Exposition an Sauerstoff (rote Quadrate) und nochmaliger Beleuchtung mit AM1.5G für 60 min, im Vergleich zur Austrittsarbeit einer  $SnO_x$ -Schicht (grüne Kreise)

Im direkten Kontrast dazu ändert sich die Austrittsarbeit von  $ALD SnO_x$  unter Beleuchtung und unterschiedlichen Umgebungsbedingungen nicht. (Vgl. Kapitel 4) Diese Unveränderlichkeit lässt sich auch bei flüssigprozessierten  $SnO_x$ -Schichten feststellen, bei denen die  $WF$  sowohl vor als auch nach UV-Exposition 4,2 eV beträgt. Die Austrittsarbeit des verwendeten  $ALD SnO_x$  ist auffallend niedrig im Vergleich zu kristallinen  $SnO_2$  ( $WF$  5,7 eV).<sup>[149]</sup> Es ist aufschlussreich zu erwähnen, dass eine signifikant niedrigere Austrittsarbeit von 4,7 eV bei reduzierten kristallinen  $SnO_x$  durch Sauerstoff-Defizit an der Oberfläche auftreten kann.<sup>[149;151]</sup>

Um einen Einblick in die Stöchiometrie der verwendeten  $SnO_x$  Schich-

ten zu erhalten, wurde *RBS* angewendet. Dabei wurde ein Verhältnis von  $[\text{O}]/[\text{Sn}]$  von 2,2 ermittelt. Dieses  $[\text{O}]/[\text{Sn}]$  Verhältnis beinhaltet alle Sauerstoff Atome unabhängig von ihrer Bindung zum *Sn*. In vorangegangenen Arbeiten war ein hohes Verhältnis von  $[\text{O}]/[\text{Sn}] > 2$  ein Hinweis auf *OH*-Gruppen, welche durch einen unvollständigen *ALD* Wachstumsprozess oder durch zwischen liegendem Sauerstoff auftreten können<sup>[160]</sup>. Weiterführende Ergebnisse zur Oberflächenanalyse der  $\text{SnO}_X$ -Schichten können aus Kapitel 4 entnommen werden.

Zudem wurde die  $\text{SnO}_X$ -Schicht optisch charakterisiert (Abbildung 5.5). Der aus den Messungen einsehbare relativ hohe Brechungsindex ( $n=1,99$  @ 550 nm) ähnelt annähernd dem von Bulk- $\text{SnO}_2$ .<sup>[161]</sup> Mittels Röntgenbeugungs-Analyse (engl. X-ray diffraction (*XRD*)) konnten jedoch keine kristallinen Strukturen ermittelt werden (Abbildung 5.6). Dies ist in Übereinstimmung mit Berichten über *ALD-SnO<sub>X</sub>*-Schichten, welche bei niedrigen Prozesstemperaturen ( $\leq 200^\circ\text{C}$ ) und mit demselben  $\text{SnO}_X$ -Präkursor hergestellt wurden.<sup>[162;163]</sup> Der relativ hohe Brechungsindex kann auch durch teilweise gebildetes Zinnmonoxid (*SnO*), welches einen Brechungsindex von 2,4 besitzt<sup>[164]</sup>, erklärt werden.

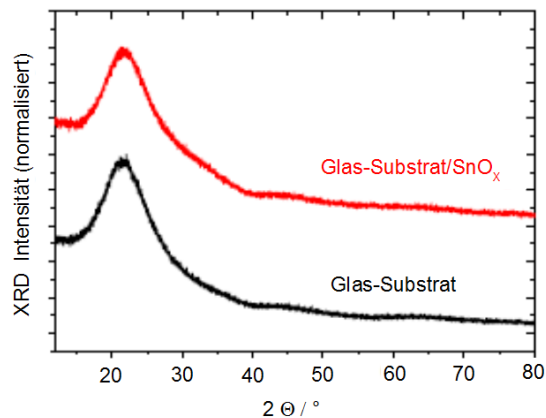


**Abbildung 5.5:** Dispersionsrelation des Brechungsindex  $n$  entlang der Wellenlänge von  $\text{SnO}_2$  hergestellt bei  $100^\circ\text{C}$  (a). Optisches Absorptionsspektrum von  $\text{SnO}_2$ , hergestellt bei  $100^\circ\text{C}$ , gemessen auf Quarzglas. Kleines Bild: Logarithmische Auftragung der Region unterhalb der Bandlücke ( $\lambda > 400$  nm)(b)

Weitere Indikatoren für die Anwesenheit von substöchiometrischem Zinnoxid liefern optische Absorptionsspektren (Abbildung 5.5b). Neben der fundamentalen Absorption beginnend bei 3,8 eV ( $\lambda = 326$  nm), welche mit berichteten Werten für die Bandlückenenergie von  $\text{SnO}_2$  übereinstimmen,



bildet sich eine markante Signatur bis in den sichtbaren Spektralbereich aus ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ).<sup>[165]</sup> Ähnliche optische Absorptionscharakteristika lassen sich bei  $\text{SnO}_2$  Schichten mit Sauerstofffehlstellen beobachten.<sup>[164]</sup>



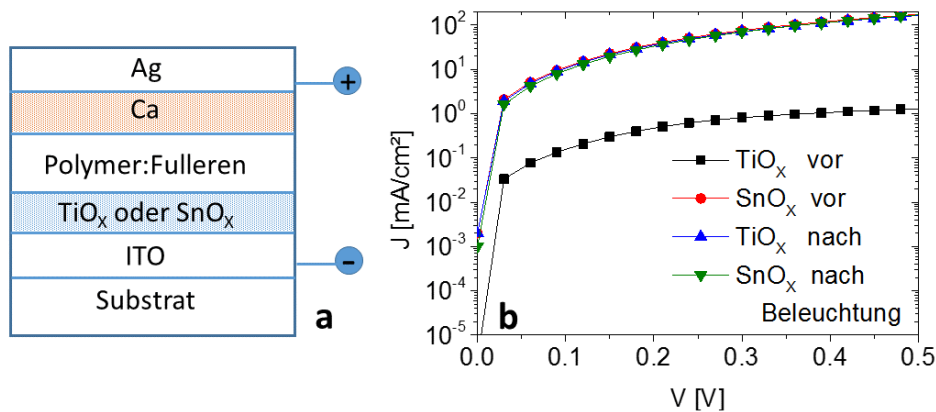
**Abbildung 5.6:** XRD Spektrum der  $\text{SnO}_x$ -Schicht, hergestellt bei  $100^\circ\text{C}$  (Schichtdicke 192 nm). Das Substrat ist Borosilikatglas. Die Spektren wurden normalisiert und höhenversetzt.

Trotz der relativ hohen Absorption auch im Bereich unterhalb der Bandlücke der  $\text{SnO}_x$ -Schichten ( $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$  für  $\lambda > 400 \text{ nm}$ ) ist diese, für den Einsatz als Elektronenextraktionsschicht in organischen Solarzellen, aufgrund der niedrigen Schichtdicke von unter 20 nm zu vernachlässigen. Zudem haben Experimente gezeigt, dass bereits eine 5 nm dicke  $\text{SnO}_x$ -Schicht auf der *ITO* Elektrode ausreicht, um die Austrittsarbeit auf 4,2 eV abzusenken. Das Absenken der Austrittsarbeit von 4,8 eV von *ITO* auf 4,2 eV durch Aufbringen der  $\text{SnO}_x$  Schicht kann im Wesentlichen einem Grenzflächen-Dipol zugeschrieben werden. (Vgl. Kapitel 4)

## 5.4 Unipolare Bauelemente

Um ein tieferes Verständnis zum Verhalten der  $\text{TiO}_x$ -Schichten und der  $\text{SnO}_x$ -Schichten als Elektronenextraktionsschicht in einer organischen Solarzelle zu bekommen, wurden unipolare Bauelemente hergestellt. Dazu wurde das typische Anodenmaterial  $\text{MoO}_3/\text{Ag}$  durch eine Elektrode mit niedriger Austrittsarbeit (*Ca/Al*) ersetzt (Abbildung 5.7a). Diese Elektrode erlaubt die effiziente Injektion von Elektronen von der Oberseite des Bauelements

ähnlich den Bauelementen aus Kapitel 3. Dabei ist deutlich zu sehen, dass die Bauelemente mit  $\text{SnO}_x$ -Schicht gut geeignet sind, um Elektronen zu extrahieren, welche von der  $\text{Ca}/\text{Ag}$ -Elektrode injiziert wurden (Abbildung 5.7b). Ein hoher Elektronenstrom ist bereits ohne eine vorangegangene UV-Exposition des Bauelements ersichtlich. Auch nach UV-Beleuchtung bleibt dieser annähernd gleich. Dies steht im starken Kontrast zu den Bauelementen mit  $\text{TiO}_x$ -Schicht. Hier fließt vor der Beleuchtung nur ein sehr geringer Elektronenstrom, der in etwa zwei Größenordnungen kleiner ist im Vergleich zu den Bauelementen mit  $\text{SnO}_x$ -Schicht (Abbildung 5.7b). Dies kann einer ineffizienten Elektronenextraktion an der  $\text{TiO}_x$ /Organik-Grenzfläche zugeordnet werden. (Vgl. Kapitel 3) Erst nach der Exposition mit UV-Licht besitzen die Bauelemente mit  $\text{TiO}_x$ -Schicht ähnliche  $J/V$  Charakteristika wie die Bauelemente mit  $\text{SnO}_x$  Schicht. Diese Ergebnisse demonstrieren sehr eindringlich, dass die Notwendigkeit der UV-Exposition von  $\text{TiO}_x$  zur Extraktion von Elektronen obligatorisch ist und dass die Fähigkeit zur Elektronenextraktion bei  $\text{SnO}_x$  bereits ohne UV-Beleuchtung gegeben ist. Ein weiterer Vorteil von  $\text{SnO}_x$  im Vergleich zu  $\text{ZnO}$  und  $\text{TiO}_x$  ist die höhere chemische Stabilität.<sup>[106;166]</sup> (Vgl. Anhang A)



**Abbildung 5.7:** Unipolare (Elektronen-Only) Bauelemente, bei denen die Topoelektrode ( $\text{MoO}_3/\text{Ag}$ ) der invertierten OSC durch eine Elektronen injizierende Elektrode ( $\text{Ca}/\text{Ag}$ ) ersetzt wurde (a).  $J/V$  Kennlinien im Dunkeln vor und nach Beleuchtung (7 min, AM1.5G) der Bauelemente mit  $\text{TiO}_x$  oder  $\text{SnO}_x$ -Zwischenschicht (b). Die BHJ dieses Experimentes besteht aus  $\text{PCDTBT} : \text{PC}_{60}\text{BM}$  mit einer Schichtdicke von 60 nm. Während der Messung wurden die Bauelemente nicht beleuchtet.

## 5.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass die UV-Aktivierung, welche typischerweise in organischen Solarzellen mit  $TiO_X$  und  $ZnO$  als Elektronenextraktionsschichten beobachtet wird, durch die Verwendung von  $SnO_X$  verhindert werden kann. Dies ist von genereller Bedeutung für organische Solarzellen, bei denen eine UV-Aktivierung unerwünscht oder nicht möglich ist. Die  $SnO_X$  Schichten können bei Temperaturen kleiner als  $80^\circ\text{C}$  mittels *ALD* prozessiert werden. Zudem ist ein Niedrigtemperaturprozess für  $SnO_X$ -Sol-Gel Schichten ebenfalls möglich. *OSCs* mit  $SnO_X$  Extraktionsschichten zeigen *J/V* Kennlinien mit hohen Füllfaktoren und hoher Effizienz auch ohne UV-Aktivierung. Während für  $ZnO$  und  $TiO_X$  Schichten UV-Licht ( $h\nu > E_g$ ) benötigt wird, um die Austrittsarbeit zu senken, bleibt die Austrittsarbeit von  $SnO_X$  ohne oder mit UV-Exposition in etwa gleich (bei 4,2 eV). In unipolaren Bauelementen können  $SnO_X$ -Schichten auch ohne UV-Aktivierung effektiv Elektronen extrahieren, anders als  $TiO_X$ -Schichten. Die generelle Anwendbarkeit von  $SnO_X$  wird an Solarzellen mit verschiedenen Akzeptoren auf Fullerenbasis demonstriert.

Im Gegensatz zur elektrischen Dotierung der Metalloxide (Kapitel 3) und zu der in nachfolgenden Kapitel beschreibenden plasmonischen Sensibilisierung (Kapitel 6) konnte durch die Verwendung von  $SnO_X$  als Elektronenextraktionsschicht eine einfache Methode gezeigt werden, um eine UV-Aktivierung zu umgehen und gleichzeitig langzeitstabile invertierte Solarzellen zu schaffen.

# Kapitel 6

## Plasmonische Sensibilisierung von Metalloxid-basierten Elektronenextraktionsschichten

### 6.1 Idee und Hintergrund plasmonischer Sensibilisierung von Metalloxiden

Neben der elektrischen Dotierung (Kapitel 3) und der Verwendung von  $SnO_X$  als *EEL* (Kapitel 5) in invertierten organischen Solarzellen soll nachfolgend untersucht werden, welchen Einfluss eine plasmonische Sensibilisierung der *EEL* auf das Verhalten der Solarzelle bei unterschiedlichen Beleuchtungssituationen hat.

Das Konzept einer plasmonischen Sensibilisierung von Metalloxiden mit Hilfe von Silber- und Gold-Nanopartikeln wird zur spektralen Verbreiterung der Aktivität bei der Photokatalyse, bei Photodetektoren und bei Bauelementen im Bereich der Photosynthese bereits eingesetzt. Durch das Hinzufügen von nanostrukturierten Metallpartikeln im Halbleiter ist es möglich, die spektrale Aktivität des Bauelements vom UV in den sichtbaren Bereich auszudehnen.<sup>[167-170]</sup> Neben einem direkten Transfer von plasmonisch angeregten „heißen“ Ladungsträgern vom Metall zum Halbleiter kann auch ein plasmonisch resonanter Energietransfer von den Metallnanopartikeln zum Halbleiter stattfinden.<sup>[171;172]</sup> Bisher gibt es nur wenige Ansätze, diese Konzepte in organischen Solarzellen zur Verbesserung der Ladungsträgerextraktion zu

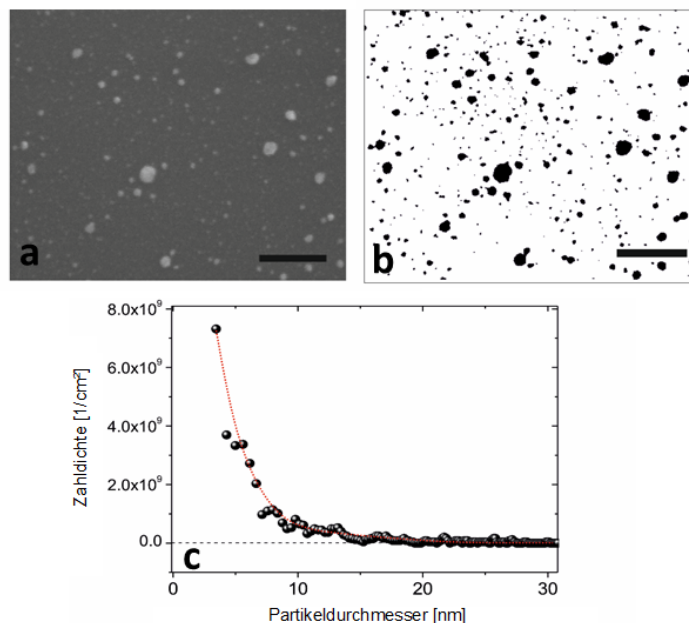
nutzen. Choy et al. konnten zeigen, dass eine Dotierung des Volumens der Elektronenextraktionsschicht ( $TiO_x$ ) mit Gold-Nanopartikeln zu einer Verbesserung der Zellcharakteristika in einer invertierten organischen Solarzelle führt.<sup>[159;173]</sup> Jedoch ist der Funktionsmechanismus dieser mit Metallnanopartikeln dotierten Metalloxidextraktionsschichten unklar.

Wie in Kapitel 3 bereits erwähnt, ist es möglich, durch elektrische Dotierung die UV-Aktivierung bei invertierten organischen Solarzellen zu beseitigen, so dass hohe Füllfaktoren und hohe Effizienz auch ohne die spektralen Anteile des UV-Lichts zu erreichen sind. Es wurde gezeigt, dass die Grenzfläche *EEL*/Organik entscheidend ist, ob eine UV-Aktivierung benötigt wird oder nicht. Nachfolgend sollen Silbernanopartikel genutzt werden, um die verwendeten Metalloxide an der Grenzfläche *EEL*/Organik plasmonisch zu sensibilisieren. Es soll gezeigt werden, dass plasmonisch sensibilisierte Metalloxide die Elektronenextraktion in invertierten organischen Solarzellen begünstigen und somit hohe Füllfaktoren auch ohne Beleuchtung mit UV-Licht erreicht werden können.

## 6.2 Prozessierung und Bauelementaufbau

Zur Herstellung der plasmonisch sensibilisierten Extraktionsschichten wurden in die *EELs* Silbernanopartikel eingebracht. Zugunsten einer optimalen Kontrolle des Schichtauftrages wurden Vakuumtechniken verwendet. Die verwendeten Metalloxide ( $TiO_x$ ,  $ZnO$ ) wurden mittels *ALD* und die Silbernanopartikel mittels thermischen Verdampfens aufgebracht. Es sei anzumerken, dass die verwendeten Metalloxide ( $TiO_x$ ,  $ZnO$ ) als auch die Silbernanopartikel auch mittels Flüssigprozessen abgeschieden werden können und die erzielten Ergebnisse somit eine generelle Relevanz besitzen.<sup>[107]</sup> Zudem ist aus den vorangegangenen Kapiteln (Kapitel 3+4) bekannt, dass sich *ALD*-prozessierte Schichten und Sol-Gel-prozessierte Schichten sehr ähnlich als *EELs* in *OSCs* verhalten.<sup>[111]</sup> Um plasmonisch-sensibilisierte *EELs* zu realisieren, wird das Massenäquivalent einer 0,5-0,6 nm dicken geschlossenen Silberschicht thermisch auf einer Metalloxidschicht ( $ZnO$ ,  $TiO_x$ ) aufgedampft. (Abbildung 6.7a) Im Rasterelektronenmikroskop (*REM*)-Bild visualisiert bilden sich Nanopartikel (*AgNP*) anstelle einer geschlossenen dünnen Schicht (Abbildung 6.1a).

Abbildung 6.1 zeigt die statistische Verteilung der durch das Aufdampfen von Silber entstandenen *AgNP* auf einer  $TiO_x$  Schicht bei einer nominellen

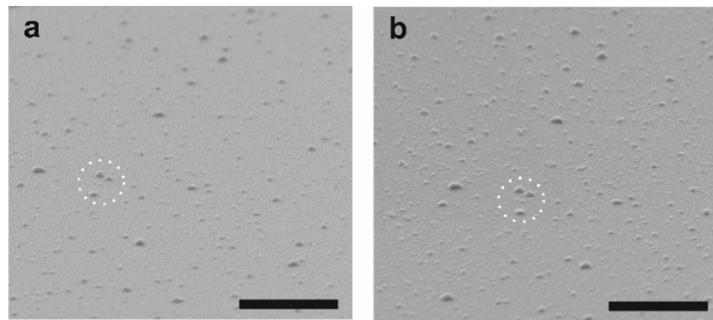


**Abbildung 6.1:** REM-Aufnahme in Draufsicht von  $AgNPs$  auf einer  $TiO_x$ -Schicht. Der Maßstab beträgt 200 nm. (a) Schwarz-Weiß-Aufnahme des Schwellenwertes (b) resultierende Zählrate gegenüber des Partikeldurchmessers der  $AgNPs$  (bei der eine sphärische Partikelform angenommen wurde) (c). Die rote Linie dient zur Orientierung für den Betrachter.

Schichtdicke von 0,5-0,6 nm, gemessen mit einer Schwingquarzwage während der Abscheidung. Für die automatisierte Partikelzählung wurde die Software *ImageJ* (erhältlich von <http://rsbweb.nih.gov/ij/>) benutzt. Dazu wurde aus der REM-Aufnahme (Abbildung 6.1a) zunächst ein Schwarz-Weiß Bild erstellt (Abbildung 6.1b), um die Partikel besser erfassen zu können. Die Größenverteilung der Partikel ist in Abbildung 6.1c zu sehen. Mehr als 89% der Partikel haben einen Durchmesser kleiner 15 nm. Einige wenige Partikel mit einem Durchmesser von 60 nm sind ebenfalls zu erkennen. Eine grobe Abschätzung des Volumens aller  $Ag$  Partikel im Bild und ein Vergleich mit der laut Schwingquarz aufgebrauchten Masse ergibt eine hohe Übereinstimmung. Die durch die Aufnahmen berechnete Masse an Silber entspricht in etwa der angezeigten Masse der in-situ Messung durch den Quarz-Monitor.

Es ist zu beachten, dass Partikelgrößen kleiner als 3 nm durch die Limitierung des Auflösungsvermögens des REMs nicht mehr sichtbar sind. Durch eine RBS-Messung, die die Flächendichte der Atome ermittelt, konnte eine

Oberflächenbedeckung von Silber von  $3,4 - 4 \times 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$  ermittelt werden. Dies entspricht etwa 2,4 - 2,8 Monolagen, wenn angenommen wird, dass eine Silber-Monolage aus  $1,4 \times 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$  besteht.<sup>[174]</sup> Form, Größe und Verteilung von Silber Nanopartikeln, welche auf  $TiO_2$  Einkristallen aufgebracht wurden, konnten bereits durch eine Vielzahl von Forschungsarbeiten ermittelt werden.<sup>[175-181]</sup> Für nominell zwei Monolagen von Silber auf  $TiO_2$  (110) haben Luo et al. Silberanhäufungen mit einer typischen Größe von 3-5 nm gefunden.<sup>[178]</sup> Beim Aufbringen von  $Ag$  auf leicht sauerstoffdefizitäres  $TiO_2$  konnte eine erhebliche Ostwald-Reifung und ein Wachstum von Anhäufungen in Anwesenheit von Sauerstoff beobachtet werden.<sup>[177]</sup> Es ist anzunehmen, dass ein ähnlicher Reifungsprozess auch für größere  $Ag$ -Anhäufungen gilt, wie sie in Abbildung 6.1 ersichtlich sind.



**Abbildung 6.2:** REM-Aufnahme der 0,6 nm dicken aufgedampften Silberschicht auf  $TiO_X$  vor (a) und nach (b) dem umhüllenden Auftrag einer 3 nm dicken  $TiO_X$ -Schicht. Der Maßstab beträgt 500 nm. Zur besseren visuellen Erfassung wurden charakteristische Partikel durch einen Kreis markiert.

Die  $AgNPs$  wurden anschließend mittels des  $ALD$ -Verfahrens mit einer Metalloxidschicht ( $ZnO$  oder  $TiO_X$ ) mit einer Schichtdicke von  $d=1-20$  nm gleichmäßig umhüllt (sogenannte Cap-Dicke), in dieser Arbeit ausgedrückt als  $TiO_X/AgNP/TiO_X(d \text{ nm})$  oder  $ZnO/AgNP/ZnO(d \text{ nm})$ . Abbildung 6.2 a und b zeigen eine REM Aufnahme von  $AgNP$  auf einer  $TiO_X$  Oberfläche vor und nach der Abscheidung der  $TiO_X$  Cap-Schicht. Die Schichtdicke des Caps beträgt 3 nm. Wie man erkennt, lässt die  $ALD$ -Beschichtung die Form der Silberpartikel im Wesentlichen unverändert.

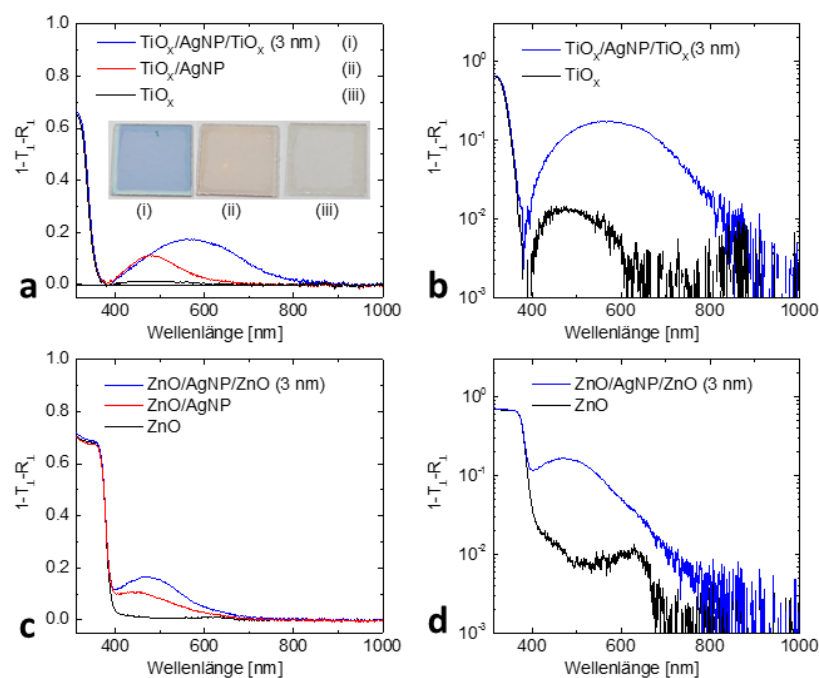
### 6.3 Optische Eigenschaften

Bezüglich der optischen Transmissionseigenschaften besitzen die *AgNP* sensibilisierten *TiO<sub>x</sub>*-Schichten eine ausgeprägte spektrale Signatur bei Energien kleiner als der Bandlückenenergie (längere Wellenlängen) des Metalloxides (Abbildung 6.3). Für die Transmissions-/Reflexionsmessungen wurde *TiO<sub>x</sub>/AgNP/TiO<sub>x</sub>* verwendet. Dabei findet die Transmissionsmessung  $T_{\perp}$  und die Reflektionsmessung  $R_{\perp}$  senkrecht zur Probenoberfläche („Spekular“) statt. In perfekten planaren Proben kann der Anteil des Lichts, welches weder reflektiert noch transmittiert wird, der Absorption in der Probe zugeordnet werden. Bei streuenden Proben jedoch, wie beispielsweise den Proben mit Silbernanopartikeln, können Anteile in spekularer Richtung durch Streuung verloren gehen (Abbildung 6.4b). Daher kann in der spektralen Region der Plasmonenresonanz ein signifikanter Teil von  $1 - T_{\perp} - R_{\perp}$  Streuverlusten zugeordnet werden.<sup>[182]</sup>

Für die Solarzellen mit plasmonisch sensibilisierten Metalloxiden bedeutet diese spektrale Signatur nicht zwangsläufig einen Verlust der einfallenden Strahlung. Dies belegen auch die Zellcharakteristika, bei denen es zu keiner offensichtlichen Abnahme des Kurzschlussstroms bei Zellen mit plasmonisch sensibilisierten Metalloxidschichten im Vergleich zu Zellen mit konventionellen Metalloxiden kommt. Ein besonderes Merkmal der plasmonisch sensibilisierten *EELs* ist eine deutliche Verschiebung der plasmonischen Resonanz in den roten Bereich ( $\lambda_p=570$  nm) des Spektrums verglichen zu den Schichten ohne abschließendes *TiO<sub>x</sub>*-Cap auf den Silberpartikeln ( $\lambda_p=480$  nm). Abbildung 6.3a zeigt Aufnahmen der entsprechenden Schichten auf Glas. Die Farben der Proben mit *TiO<sub>x</sub>*-Cap und ohne *TiO<sub>x</sub>*-Cap sind dabei sehr unterschiedlich. Gemäß der Theorie der Plasmonenresonanz in metallischen Partikeln ist die Resonanzwellenlänge  $\lambda_p$  für lokalisierte Partikel-Plasmonen stark abhängig vom Brechungsindex  $n$  des umgebenden Materials.

Aus den gezeigten Experimenten ist ersichtlich, dass ein Verschieben der Resonanzwellenlänge  $\lambda_p$  ins Rötliche mit dem erhöhten Brechungsindex der umgebenden Matrix einhergeht.<sup>[183]</sup> Durch den kleineren Brechungsindex von *ZnO* im Vergleich zu *TiO<sub>x</sub>* liegt die Plasmonenresonanz im Falle von *ZnO/AgNP/ZnO* bei kleineren Wellenlängen im Vergleich zu *TiO<sub>x</sub>/AgNP/TiO<sub>x</sub>* ( $\lambda_p=470$  nm für *ZnO/AgNP/ZnO* und  $\lambda_p=560$  nm für *TiO<sub>x</sub>/AgNP/TiO<sub>x</sub>*). Für *TiO<sub>x</sub>* wurde ein Brechungsindex von 2,55 und für *ZnO* 2,02 (@450 nm) ermittelt. Theoretisch wäre eine Plasmonenresonanz bei  $\lambda_p=465$  nm für *ZnO*

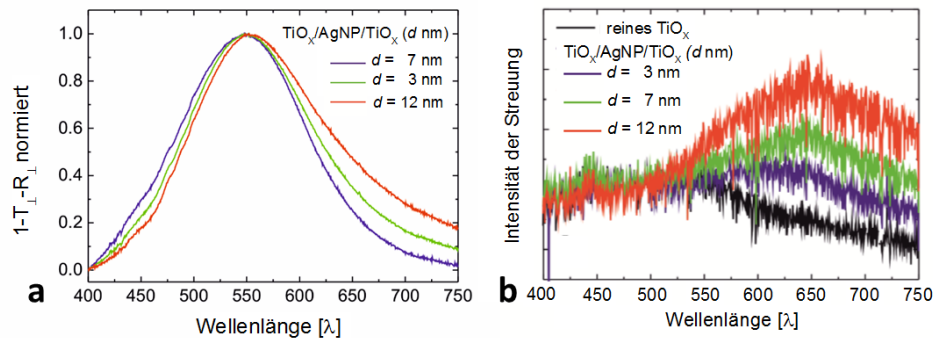




**Abbildung 6.3:** Optische Spektren für  $TiO_x$ ,  $TiO_x$  mit  $AgNP$  und  $TiO_x/AgNP/TiO_x$  in linearer (a) und logarithmischer Auftragung (b) und entsprechende Spektren von  $ZnO$  basierten Schichten (c+d)

und  $\lambda_p=540$  nm für  $TiO_x$  zu erwarten. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung zu den experimentell ermittelten Wellenlängen der Plasmonenresonanz. Um ein besseres Verständnis der Mechanismen der plasmonischen Sensibilisierung zu erlangen, wurde in einem weiteren Experiment die Dicke der Cap-Schicht zwischen 3-12 nm variiert. Die steigende Dicke der Cap-Schicht verursachte eine leichte Verschiebung von  $\lambda_p$  ins Rötliche. Ähnliche Verschiebungen aufgrund von wachsender Cap-Dicke stimmen mit vorangegangenen Veröffentlichungen überein<sup>[184]</sup> (Abbildung 6.4).

Wie in der logarithmischen Darstellung (Abbildung 6.3 a+c) des Absorptionsspektrums ersichtlich, findet man sowohl in  $TiO_x$  als auch in  $ZnO$  spektrale Signaturen unterhalb der Bandkantenabsorption, die auf ein Sauerstoffdefizit in den jeweiligen Schichten zurückzuführen sind.<sup>[185;186]</sup> In undotierten  $TiO_x$ - und  $ZnO$ -Schichten ist eine Absorption unterhalb der Bandlücke Sauerstoffdefiziten zuzuordnen. Durch die verwendeten relativ niedrigen Prozesstemperaturen (maximal  $100^\circ C$ ) und den Verzicht auf eine Nachbehandlung bei hohen Temperaturen in Sauerstoffatmosphäre sind diese Sauerstoff-



**Abbildung 6.4:** Optisches Spektrum ( $1 - T_{\perp} - R_{\perp}$ , normalisiert) von  $TiO_x/AgNP/TiO_x$  ( $d$  nm) in der Region der Plasmonenresonanz. Schichtdicke 100 nm.  $T_{\perp}$  und  $R_{\perp}$  ist die Transmission und Reflexion normal gemessen zur Probenoberfläche. (a) Gestreute Transmissionsmessung im Winkel von  $45^{\circ}$ . (b)

fehlstellen durchaus zu erwarten. In der Literatur wurde die plasmonische Verstärkung der optischen Absorption durch die erwähnten Defektzustände beschrieben.<sup>[171;172]</sup>

## 6.4 Austrittsarbeit und Verhalten unter Beleuchtung

Nachfolgend wird die Austrittsarbeit der plasmonisch sensibilisierten Metalloxide unter Beleuchtung und bei verschiedenen Umgebungsbedingungen betrachtet. Es kann beobachtet werden, dass eine Bestrahlung der plasmonisch sensibilisierten Metalloxide mit Licht im sichtbaren Spektralbereich ( $h\nu < E_g$ ), welches einen spektralen Überlapp mit der plasmonischen Resonanz aufweist, zu einer signifikanten Absenkung der Austrittsarbeit beispielsweise um 0,4 eV für  $TiO_x/AgNP/TiO_x$  (3 nm) (Tabelle 6.1) führt. Im Gegensatz dazu ist für eine ähnliche Absenkung der Austrittsarbeit in konventionellem  $TiO_x$  die Beleuchtung mit UV Licht ( $h\nu > E_g$ ) notwendig. (Tabelle 6.1). Interessanterweise zeigen die Proben mit  $AgNP$  an der Oberfläche aber ohne weiteres  $TiO_x$ -Cap unter Beleuchtung einen kleinen Anstieg der zu Beginn vergleichsweise hohen Austrittsarbeit (4,75 eV). In der Literatur schwankt die Austrittsarbeit von Silber zwischen 4,26 bis 4,74 eV.<sup>[187–189]</sup>

**Tabelle 6.1:** Austrittsarbeit von reinen und plasmonisch sensibilisierten  $TiO_x$  und  $ZnO$  Schichten vor und nach Beleuchtung. Veränderungen der Austrittsarbeit bei AM1.5G gefiltert mit ( $\lambda > 550 \text{ nm}$ ) und nach zusätzlicher Exposition an AM1.5G (mit UV-Anteilen). Die Bestrahlungsdauer war 20 min und fand unter Raumatmosphäre (20°C, 60% rH) statt.

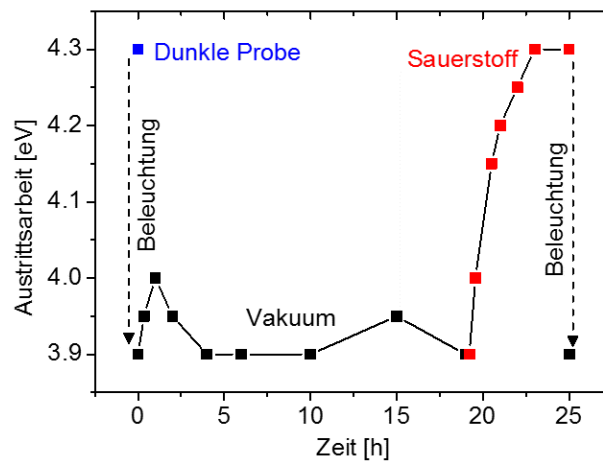
	frische Probe (dunkel) $WF$ [eV]	nach Exposition $\lambda > 550 \text{ nm}$ $\Delta WF$ [eV]	Nachträgliche Exposition an AM1.5G $\Delta WF$ [eV]
$TiO_x$	4,2	0,0	-0,2
$TiO_x / AgNP$	4,8	0,1	0,1
$TiO_x / AgNP / TiO_x$ (3 nm)	4,3	-0,4	0,0
$ZnO$	4,2	0,0	-0,2
$ZnO / AgNP$	4,8	0,0	0,0
$ZnO / AgNP / ZnO$ (3 nm)	4,4	-0,4	-0,1

Das in den Experimenten verwendete amorphe  $TiO_x$  lässt sich in der Regel nicht mit kristallinem  $TiO_2$  vergleichen. Kristallines  $TiO_2$  besitzt eine deutlich höhere Austrittsarbeit (5,5 -5,8 eV)<sup>[190]</sup>. Bei Verwendung von kristallinem  $TiO_2$  würde die Austrittsarbeit durch das Aufbringen von  $AgNP$  deutlich sinken<sup>[191]</sup>.

Zusätzlich zum  $TiO_x$  wurde ebenfalls plasmonisch sensibilisiertes  $ZnO$  untersucht (Tabelle 6.1). Auch hier lässt sich eine signifikante Absenkung der Austrittsarbeit durch die Beleuchtung bereits mit sichtbarem Licht beobachten. Analog zum konventionellen  $TiO_x$  ändert sich ohne plasmonische Sensibilisierung auch im Falle von konventionellem  $ZnO$  die Austrittsarbeit erst bei einer Beleuchtung mit UV-Licht ( $h\nu > E_g$ ). Der Mechanismus, der zur Verminderung der Austrittsarbeit in plasmonisch sensibilisierten Proben unter Beleuchtung mit sichtbarem Licht ( $h\nu < E_g$ ) führt, unterscheidet sich deutlich von vorangegangenen Berichten, in denen eine Verringerung der Austrittsarbeit bei der Verwendung von  $Ag$  und  $Au$  dotierten  $TiO_x$  und  $ZnO$  Schichten nur durch UV-Bestrahlung ( $h\nu > E_g$ ) berichtet wurde. In diesen Berichten wird geschildert, dass Ladungsträger im  $TiO_x$  durch Band-Band-Anregung durch UV-Licht generiert und zu den Metallpartikeln transferiert werden. Es kommt zu einer Ansammlung von Elektronen, welche zu einer

Verringerung der Austrittsarbeit der Hybridschicht führt.<sup>[173]</sup> Andererseits ist bekannt, dass eine Verringerung der Austrittsarbeit auch bei herkömmlichen Metalloxiden ohne Metallpartikel stattfindet, wenn sie mit einer Photonenenergie, welche größer als ihre Bandlücke ist, bestrahlt werden. ( $E_g = 3,40$  eV für  $TiO_X$  und  $3,26$  eV für  $ZnO$ ).<sup>[28;111]</sup>

Die Mechanismen der Verringerung der Austrittsarbeit unter UV-Beleuchtung wurden bereits ausführlich in Kapitel 3 diskutiert.<sup>[28;32;192–195]</sup> Im Fall der plasmonisch sensibilisierten Schichten, z.B.  $TiO_X/AgNP/TiO_X$  (3 nm) findet nun aber eine Verringerung der Austrittsarbeit bereits bei Beleuchtung mit Photonen einer Energie  $h\nu < E_g$  statt.

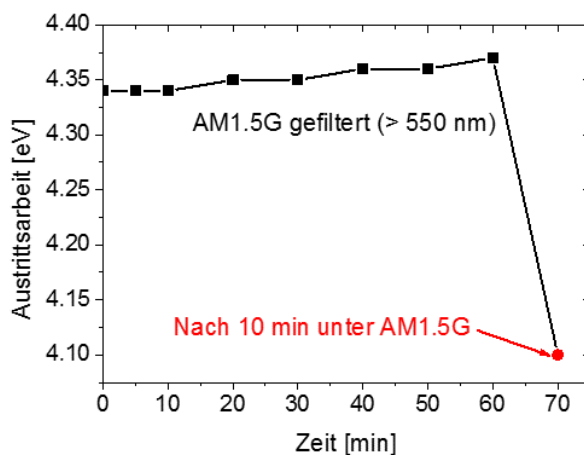


**Abbildung 6.5:** Austrittsarbeit einer  $TiO_X/AgNP/TiO_X$  (3 nm) Schicht unter Beleuchtung mit AM1.5G ( $\lambda > 550$  nm, 1 std.), anschließender Verwahrung in Vakuum ( $10^{-6}$  mbar) und darauffolgender sukzessiver Exposition an Sauerstoff und erneuter Beleuchtung ( $\lambda > 550$  nm, 1 std.)

Um einen Einblick in den Ursprung dieser Beobachtungen zu bekommen, sollte beachtet werden, dass die Austrittsarbeit niedrig bleibt, wenn die Probe nach Beleuchtung im Vakuum gehalten wird. (Abbildung 6.5) Dagegen steigt die Austrittsarbeit an, wenn dieselbe Probe Sauerstoff ausgesetzt wird, und kehrt schließlich zu ihrem ursprünglichen Wert, den sie vor Beleuchtung hatte, zurück. Eine erneute Exposition unter AM1.5G (mit UV-Filter  $\lambda > 550$  nm) führt schließlich zu einer erneuten Absenkung der Austrittsarbeit. Dies demonstriert deutlich die Reversibilität des zugrundeliegenden Phänomens. Daraus kann abgeleitet werden, dass eine Beleuchtung mit sichtbarem Licht und die daraus resultierende Verringerung der Austrittsarbeit durch

die Desorption von adsorbierten Sauerstoff ( $O_2^-$  ads.) hervorgerufen wird. Dies ist analog zu den Prozessen in herkömmlichen Metalloxidschichten zu sehen, bei denen UV-Licht für die Desorption benötigt wird (Kapitel 2 und Abbildung 6.6).

Typischerweise werden für die photoinduzierte Desorption von Sauerstoff photo-generierte Löcher ( $h^+$ ) benötigt, um den negativ geladenen Sauerstoff zu neutralisieren.  $O_2^-$  (ads.) +  $h^+$   $\rightarrow$   $O_2 \uparrow$ .<sup>[196]</sup> Schlussfolgernd können plasmonisch angeregte heiße Elektronen nicht für die Desorption verantwortlich sein. Somit muss ein Transfer von heißen Löchern in Betracht gezogen werden.<sup>[197]</sup>



**Abbildung 6.6:** WF von  $TiO_x$  unter Beleuchtung für 1 std. mit AM1.5G mit UV-Filter ( $\lambda > 550$  nm) und nachträglicher Beleuchtung mit vollem AM1.5G Spektrum für 10 min

Neben einem direkten Transfer von heißen Ladungsträgern vom Metall zum Halbleiter kann das Absinken der Austrittsarbeit auch durch einen plasmoneninduzierten Energietransfer vom Metall zum Halbleiter erfolgen. Im vorliegenden Fall besteht die grundsätzliche Möglichkeit, dass Absorptionsbanden, die von Defekten (z.B. Sauerstofffehlstellen) hervorgerufen werden, plasmonisch verstärkt werden (Abbildung 6.3a+c). Ein ähnlicher Effekt lässt sich für eine effektive Generation von Elektronen-Loch-Paaren unter Beleuchtung unterhalb der Bandlücke beobachten.<sup>[170;171]</sup> Die generierten Löcher, in den beschriebenen Prozessen, ermöglichen die Desorption von Sauerstoff. Wenn letzterer Effekt für eine Absenkung der Austrittsarbeit verantwortlich wäre, würde erwartet werden, dass eine Beleuchtung von konventionellen Me-

taloxiden im spektralen Bereich unterhalb der Bandlücke des Metalloxides ebenfalls zu einer Verschiebung der Austrittsarbeit führen würde. Dies kann jedoch nicht beobachtet werden (Tabelle 6.1 + Abbildung 6.6).

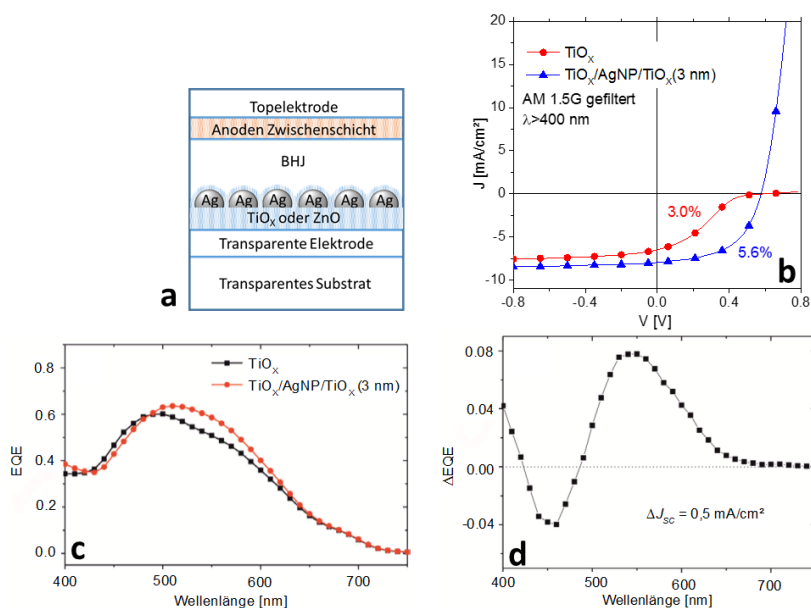
Für ein weiterführendes Verständnis ist es aufschlussreich, die plasmonisch sensibilisierten Metalloxide als Elektronenextraktionsschicht in organischen Solarzellen zu betrachten.

## 6.5 Bauelemente mit plasmonisch sensibilisierten *EELs*

Für die Realisation organischer Solarzellen mit plasmonisch sensibilisierten *EELs* wurde ein invertierter Aufbau verwendet. (Abbildung 6.7a) Im Gegensatz zu Bauelementen, die auf  $TiO_x$  basieren, zeigen Solarzellen mit plasmonisch sensibilisierten *EELs* einen hohen *FF* und eine hohe *PCE* auch ohne die UV Spektralanteile des AM1.5G Spektrums (Abbildung 6.7b). Hingegen zeigen die Bauelemente auf Basis von  $TiO_x$  wie gehabt starke s-förmige Kennlinien mit einem niedrigen *FF*.

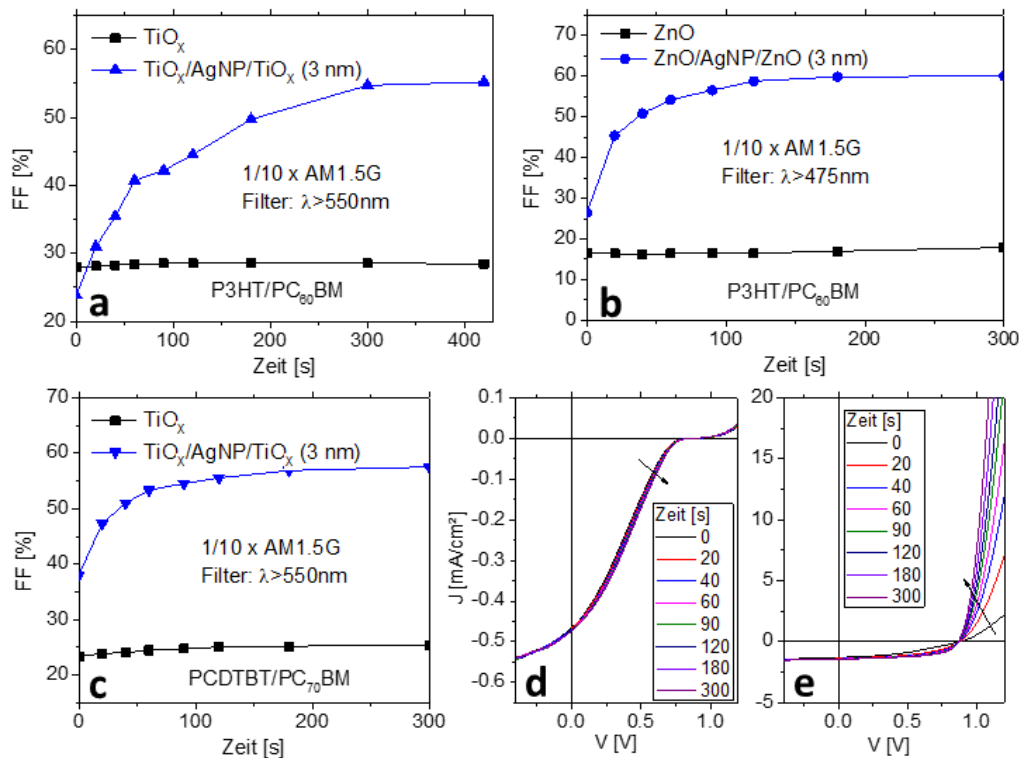
Zudem wurde die externe Quanteneffizienz (*EQE*) einer Solarzelle mit einer plasmonisch sensibilisierten  $TiO_x$  Schicht mit einer Solarzelle mit herkömmlichen  $TiO_x$  Schicht verglichen (Abbildung 6.7c). Die *EQE* der *OSC* mit plasmonisch sensibilisiertem  $TiO_x$  ist im Bereich  $\lambda > 500$  nm etwas erhöht. Dies kann einer plasmonischen Streuung des einfallenden Lichtes zugeordnet werden, die zu einer verbesserten Einkopplung des Lichtes in diesem Spektralbereich führen könnte. Das steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Streuungsmessungen (Abbildung 6.4b). Aus den *EQE* Messungen ergibt sich ein Unterschied im Kurzschlussstrom zwischen den beiden Zellen von  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  (Abbildung 6.7d). Dies entspricht etwa den Ergebnissen in der Tabelle 6.2.

Um weitere Erkenntnisse über die Aktivierung bei Verwendung von plasmonisch sensibilisierten *EELs* in invertierten organischen Solarzellen zu gewinnen, ist es notwendig, die Bauelemente unter dem AM1.5G Sonnenspektrum unter Ausschluss der UV-Spektralanteilen bei verschiedenen Wellenlängen zu betrachten. Dazu wurde der Füllfaktor über der Zeit während der Beleuchtung unter AM1.5G mit geblockten UV-Spektralanteilen aufgetragen (Abbildung 6.8a-c). Bei Solarzellen mit konventionellen Metalloxiden ( $TiO_x$  und  $ZnO$ ) bleiben die Füllfaktoren ( $FF < 40\%$ ) und die Effizienzen auf einem



**Abbildung 6.7:** Schichtaufbau einer invertierten organischen Solarzelle mit plasmonisch sensibilisierter Elektronenextraktionsschicht (a) und die dazugehörigen  $J/V$  Charakteristika einer  $PCDTBT/PC_{70}BM$  Solarzelle unter AM1.5G ohne UV-Anteile verglichen mit einer Solarzelle mit reinem  $TiO_x$  (b)  $EQE$  Spektrum einer invertierten  $OSC$  mit plasmonisch sensibilisierter  $TiO_x/AgNP/TiO_x$  (3 nm) Extraktionsschicht und nicht sensibilisierter  $TiO_x$  Schicht.(c) Unterschiede der  $EQE$  Spektren ( $\Delta EQE = EQE(TiO_x/AgNP/TiO_x(3\text{ nm})) - EQE(TiO_x)$ ). Die Unterschiede in der  $EQE$  resultieren in einem Unterschied des Kurzschlussstroms von  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  (d)

relativ niedrigen Niveau (bedingt durch die bekannte s-förmige  $J/V$  Kennlinie, exemplarisch dargestellt in Abbildung 6.7b). Dies ändert sich nicht, wenn die Beleuchtungsintensität um Größenordnungen erhöht und die Beleuchtungszeit auf 1 Stunde verlängert wird: das AM1.5G Sonnenspektrum besitzt im relevanten Wellenlängenbereich von 550 bis 650 nm eine Leistungsdichte von  $15 \text{ mW/cm}^2$ . Um eine signifikant höhere Leistungsdichte zu erzielen, wurde ein grüner Laser verwendet ( $\lambda=525 \text{ nm}$   $700 \text{ mW/cm}^2$ ). Dennoch blieb der  $FF$  der nicht sensibilisierten Metalloxide unverändert niedrig. Auch ein Ausdehnen der Beleuchtung auf 1 Stunde konnte dies nicht ändern. Daher kann eine Anregung der Defektzustände nicht zu der beobachteten Desorption von Sauerstoff und der damit einhergehenden Absenkung der Austrittsarbeit führen.



**Abbildung 6.8:** *FF* im zeitlichen Verlauf von invertierten *OSC*s mit reinen  $TiO_x$  und sensibilisierten  $TiO_x$  (a,c) und  $ZnO$  Zwischenschichten (b) unter Beleuchtung mit 1/10 AM1.5G (UV Anteile geblockt, Filter bei  $\lambda > 550\text{ nm}$  und  $\lambda > 475\text{ nm}$ ) bei unterschiedlichen aktiven Materialien  $P3HT : PC_{60}BM$  (a,b) und  $PCDTBT : PC_{70}BM$  (c-e). (d) und (e) zeigen die zugehörigen  $J/V$  Kennlinien

Hingegen zeigen die Solarzellen mit plasmonisch sensibilisierten Metalloxiden unter Beleuchtung mit einem auf 1/10 abgeschwächten und gefilterten AM1.5G Spektrum mit UV-Filter einen kontinuierlichen Anstieg des *FF*s. Nach etwa 5 Minuten tritt hierbei eine Sättigung ein; mit hohem *FF* und hoher *PCE* (Abbildung 6.8a-c). Dabei ist es unerheblich, welche Organik ( $P3HT : PC_{60}BM$  oder  $PCDTBT : PC_{70}BM$ ) als aktive Schicht eingesetzt wird. Eine Übersicht aller Solarzellen-Charakteristika unter vollem AM1.5G findet sich in Tabelle 6.2.

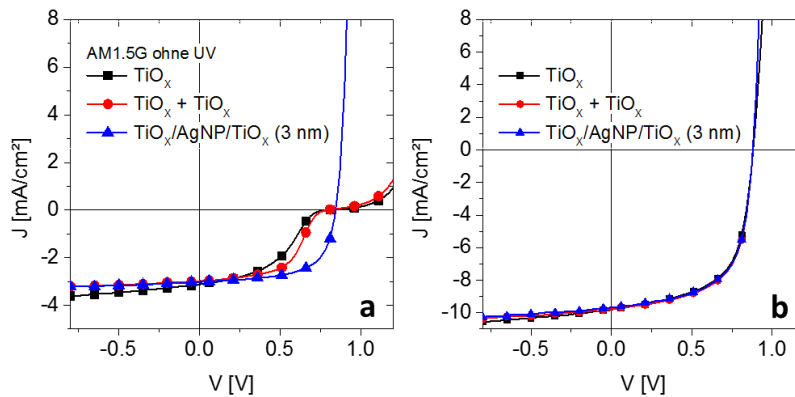
Es ist anzumerken, dass Solarzellen mit  $TiO_x$  Schicht und einem zusätzlichen 3 nm Cap, aber ohne Silberpartikel ( $TiO_x/\text{no AgNP}/TiO_x$  (3 nm)) ein ähnliches Verhalten wie Solarzellen mit herkömmlichen  $TiO_x$ -Extraktions-



**Tabelle 6.2:** Charakteristika der erstellten Solarzellen mit unterschiedlichen Extraktionsschichten bei Beleuchtung mit dem AM1.5G Spektrum

<i>BHJ</i>	Kathoden-Zwischenschicht	<i>PCE</i> [%]	$V_{OC}$ [V]	$J_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	<i>FF</i> [%]
<i>P3HT/</i>	<i>TiO<sub>X</sub></i>	2,8	0,56	9,1	54
<i>PC<sub>60</sub>BM</i>	<i>TiO<sub>X</sub>/AgNP/TiO<sub>X</sub></i> (3 nm)	3,3	0,57	10,8	54
	<i>ZnO</i>	3,1	0,57	10,1	53
	<i>ZnO/AgNP/ZnO</i> (3 nm)	3,1	0,57	10,2	53
<i>PCDTBT/</i>	<i>TiO<sub>X</sub></i>	5,3	0,90	9,5	62
<i>PC<sub>70</sub>BM</i>	<i>TiO<sub>X</sub>/AgNP/TiO<sub>X</sub></i> (3 nm)	5,5	0,90	9,9	62
	<i>TiO<sub>X</sub>/AgNP/TiO<sub>X</sub></i> (5 nm)	5,4	0,90	9,8	61
	<i>TiO<sub>X</sub>/AgNP/TiO<sub>X</sub></i> (7 nm)	5,4	0,90	9,7	62
	<i>TiO<sub>X</sub>/AgNP/TiO<sub>X</sub></i> (10 nm)	5,4	0,90	9,7	61
	<i>TiO<sub>X</sub>/AgNP/TiO<sub>X</sub></i> (12 nm)	5,3	0,90	9,4	63
	<i>TiO<sub>X</sub>/AgNP/TiO<sub>X</sub></i> (20 nm)	5,3	0,90	9,6	61

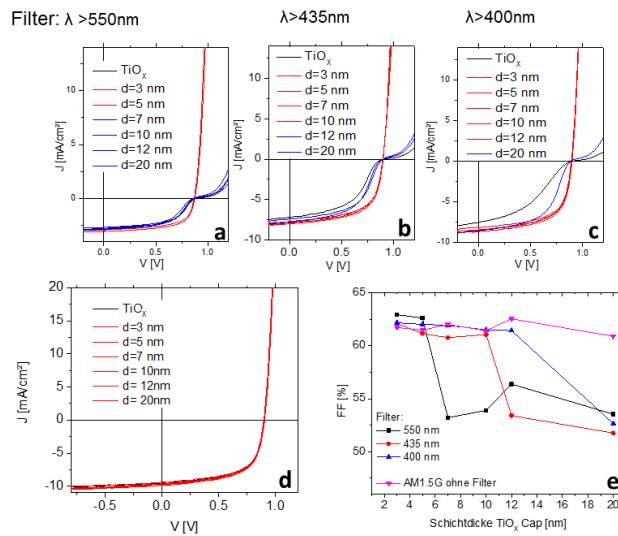
schichten zeigen (Abbildung 6.9).



**Abbildung 6.9:**  $J/V$  Kennlinien von invertierten  $OSC$ s mit sensibilisierten und nicht sensibilisierten Elektronenextraktionsschichten. Als Kontroll-Bauelement wurde eine 3 nm dicke  $TiO_x$ -Schicht auf eine reguläre 30 nm dicke  $TiO_x$  Schicht aufgetragen (allerdings ohne  $AgNPs$  ( $TiO_x + TiO_x$  (3 nm))). Für die Bestrahlung wurde das gefilterte AM1.5G Spektrum benutzt ( $\lambda > 550nm$ ) (b), die  $J/V$  Charakteristik desselben Bauelements unter Beleuchtung mit vollem AM1.5G Spektrum.

## 6.6 Diskussion und Interpretation der Ergebnisse

Angesichts der experimentellen Ergebnisse, welche oben vorgestellt worden sind, liegt folgende Interpretation nahe: In plasmonisch sensibilisierten Metalloxiden, welche als Elektronenextraktionsschicht in organischen Solarzellen eingesetzt werden, findet unter Beleuchtung mit  $h\nu < E_g$  ein Löchertransfer vom Metall zum Halbleiter statt. Dies führt zu einer Desorption von adsorbierten Sauerstoff und einem Absinken der Austrittsarbeit. Der Transfer „heißer“ Löcher vom Metall zum Halbleiter wurde durch Govorov et. al. theoretisch bereits beschrieben.<sup>[198]</sup> Um diese Hypothese zu testen, wurde die Dicke der Cap-Schicht systematisch von 3 nm bis 12 nm variiert. Zudem wurde der Einfluss der Schichtdicke des Caps in  $TiO_x/AgNP/TiO_x$  (d nm)-Schichten in organischen Solarzellen untersucht. Dabei ist der  $ALD$ -Prozess besonders geeignet, da neben einer exzellenten Konformität auch eine monolagengenaue Kontrolle über die Schichtdicke möglich ist. Die Charakteristika der resultierenden invertierten Solarzellen sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Die Zellen wurden mit AM1.5G für 30 Minuten beleuchtet, allerdings unter



**Abbildung 6.10:**  $J/V$  Kennlinien von invertierten organischen Solarzellen mit einer plasmonisch sensibilisierten  $EEL$  auf Basis von  $TiO_x/AgNP/TiO_x$  (d), wobei die Dicke der Cap-Schicht von 3-20 nm variiert wurde. Die Kurven wurden nach 30 minütiger Beleuchtung mit gefilterten AM1.5G ( $\lambda > 550$  nm (a),  $\lambda > 475$  nm (b),  $\lambda > 400$  nm (c)) aufgenommen.  $J/V$  Kennlinien unter Beleuchtung mit AM1.5 (d).  $FF$  der Bauelemente mit unterschiedlichen  $TiO_x$  Cap Schichtdicken entnommen aus den  $J/V$ -Kennlinien (e)

Einsatz von verschiedenen Langpass-Filtern ( $\lambda > 550$  nm,  $\lambda > 435$  nm oder  $\lambda > 400$  nm). Unter Verwendung des  $\lambda > 550$  nm Filters zeigen nur die Proben eine S-Form-freie  $J/V$ -Kennlinie, welche ein Cap mit 3 nm Dicke besitzen. Interessanterweise werden bei dickeren Caps kürzere Wellenlängen benötigt, um die S-Form der  $J/V$  Kennlinie zu beseitigen. Zum Beispiel besitzen die Proben mit einem Cap einer Dicke von  $d \geq 7$  nm Cap eine S-Form in der Kennlinie bei Beleuchtung mit  $\lambda > 550$  nm. Bei Schichtdicken von  $d=7$  nm und  $d=10$  nm wird eine Bestrahlung mit kürzeren Wellenlänge ( $\lambda > 435$  nm) benötigt, um die S-Form zu beseitigen. Letztlich führt bei Schichtdicken von 12 nm erst eine Beleuchtung mit  $\lambda > 400$  nm zu Kennlinien ohne S-Form. Eine Probe mit 20 nm dickem Cap verhält sich hingegen wie eine Solarzelle mit konventionellem  $TiO_x$  ohne Sensibilisierung, sie benötigt eine Beleuchtung mit  $\lambda < 400$  nm, um adäquate Zellcharakteristika mit einem hohen Füllfaktor aufzuweisen. Es ist noch anzumerken, dass unter Beleuchtung mit vollem AM1.5G Spektrum alle Zellen vergleichbare Eigenschaften aufweisen (Abbildung 6.10d und Tabelle 6.2). Eine Zusammenfassung aller Füllfaktoren

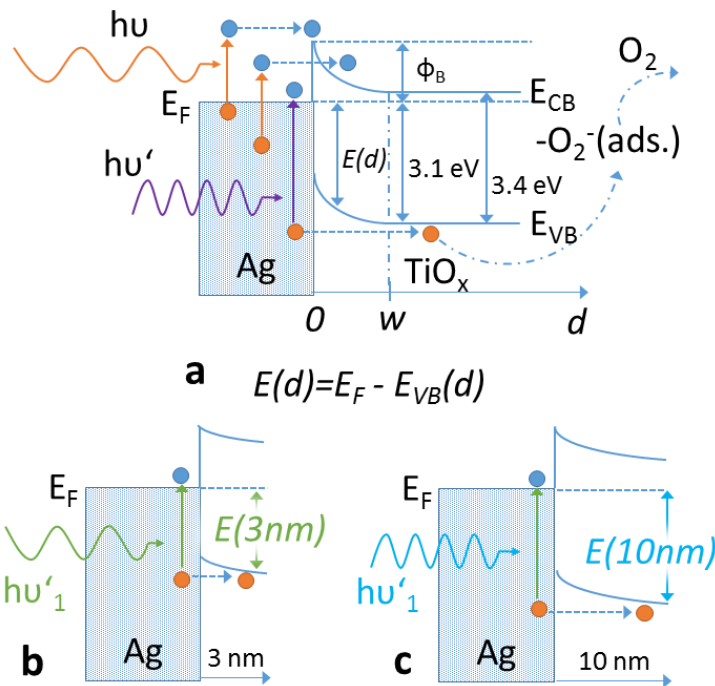
ren unter Beleuchtung mit variiertem Spektralbereich (Filter) und variiert Schichtdicke ist in Abbildung 6.10e dargestellt. Aus der Prozessperspektive ist es von Vorteil, dass eine Variation von 3 bis 12 nm Cap-Dicke möglich ist, um auch ohne UV-Aktivierung ( $\lambda > 400$  nm) einen hohen Füllfaktor und damit eine hohe Effizienz zu erreichen.

Das eben diskutierte experimentelle Ergebnis ermöglicht es nun, ein Modell für die Funktionsweise der plasmonisch sensibilisierten  $TiO_X$  /  $AgNP$  /  $TiO_X$  EELs aufzustellen. Zur Erinnerung: die Plasmonenresonanzspektren bei einer Cap-Schichtdickenvariation von 3 nm bis 12 nm zeigten nur einen geringen Unterschied bezüglich ihrer Form als auch ihrer spektralen Position (Abbildung 6.4). Es ist bekannt, dass sich an der Grenzfläche zwischen Silber und  $TiO_X$  eine Schottky-Barriere  $\Phi_B = E_A(TiO_X) - WF(Ag)$  ausbildet<sup>[199]</sup> (Abbildung 6.11a). Dabei wurde für das  $TiO_X$  eine Elektronenaffinität von 4,0-4,1 eV angenommen und für das Silber eine Austrittsarbeit von 4,7 eV.<sup>[189]</sup> Laut Wood et al. findet man für Silbernanopartikel mit einem Durchmesser von 3-5 nm eine um 0,2-0,4 eV erhöhte Austrittsarbeit im Vergleich zu geschlossenen Silberschichten. Dies führt zu einer Abschätzung der Schottky-Barrierrhöhe ( $\Phi_B$ ) im Bereich von 0,6-1,1 eV. Die Breite der resultierenden Verarmungszone im  $TiO_X$  lässt sich aus der klassischen Halbleitertheorie abschätzen und beruht auf  $\Phi_B$  und der Debye-Länge  $L_D = (\epsilon_r \epsilon_0 kT / e^2 N)^{1/2}$ . Dabei ist  $\epsilon_r$  die relative dielektrische Permittivität und  $N$  die Ladungsträgerdichte im  $TiO_X$ . Leider konnte die Ladungsträgerdichte mit Hilfe einer Hall-Messung an den verwendeten  $TiO_X$ -Schichten aufgrund der geringen Leitfähigkeit nicht bestimmt werden. Allerdings existieren Veröffentlichungen in denen bei ähnlichen  $TiO_X$ -Schichten, welche mittels ALD-Prozess hergestellt wurden, eine Ladungsträgerdichte von  $N = 10^{18} cm^{-3}$ <sup>[131]</sup> und eine relative Permittivität  $\epsilon_r$  von 70<sup>[200]</sup> gemessen wurde. Daher kann abgeschätzt werden, dass die Debye-Länge  $L_D$  etwa 10 nm beträgt. Wenn die Dicke des  $TiO_X$ -Caps  $d$  viel kleiner als die Debye-Länge  $L_D$  ist, so ist die gesamte Bandverbiegung im  $TiO_X$ -Cap nur sehr gering, d.h. die Bänder verlaufen beinahe flach und das Fermi-niveau liegt in der Mitte des  $TiO_X$ . (Abbildung 6.11 b).  $E(d) = E_F - E_{VB}(d)$  ist ein Maß für die Energie, die ein Photon benötigt um ein Loch im Metall zu erzeugen, welches in das Valenzband des  $TiO_X$  transferiert werden kann, um dort die Desorption von adsorbiertem Sauerstoff ( $O_2^-$  (ads.)) herbeizuführen. Es ist anzumerken, dass die räumliche Ausbreitung von lokalisierten Oberflächenplasmonen (engl. localized surface plasmon (LSP)) zentraler Forschungsschwerpunkt einer Reihe von Studien

ist.<sup>[201]</sup> Bei Edelmetallpartikeln wird von einer räumlichen Ausdehnung dieser *LSPs* im Bereich von 10 nm berichtet.<sup>[184;201]</sup>

Bei  $\Phi_B = 1$  eV wäre eine Photonenenergie von 2,14 eV ausreichend (entspricht  $\lambda > 550$  nm), um bei Proben mit einem dünnen *TiO<sub>X</sub>* Cap  $d = 3-5$  nm  $< L_D$ , einen Transfer von Löchern herbeizuführen. (Abbildung 6.11b) Dies stimmt mit den experimentell ermittelten Ergebnissen überein (Abbildung 6.10).  $E(d)$  ist schließlich annähernd  $E_F - E_{VB}(d = \infty) - \Phi_B \approx 2,1$  eV (d.h.  $\lambda < 590$  nm). Steigt die Dicke des *TiO<sub>X</sub>* Caps, wird eine stärker ausgeprägte Bandverbiegung erwartet, und die Photonenenergie, um ein Loch zu erzeugen, welches zum Valenzband des *TiO<sub>X</sub>* transferiert wird, muss folglich ebenfalls ansteigen. (Abbildung 6.11c). Gemäß der experimentell ermittelten Daten (Abbildung 6.10) wird für eine Schichtdicke von  $d=10$  nm eine Beleuchtung von  $\lambda < 550$  nm (eq.  $> 2,25$  eV) und für  $d=12$  nm  $\lambda < 435$  nm (eq.  $> 2,85$  eV) benötigt. Die präzise Variation des *TiO<sub>X</sub>* Caps erlaubt es, die Bandverbiegung an der *Ag/TiO<sub>X</sub>* Heterogrenzfläche nachzuvollziehen.

Desweiteren unterstützen die Experimente anschaulich die Annahme, dass ein Transfer von Löchern vom Metall zum Metalloxid für die Desorption von chemisorbiertem Sauerstoff, die Absenkung der Austrittsarbeit und die verbesserte Zellcharakteristika verantwortlich gemacht werden kann. Angesichts der Tatsache, dass die Silbernanopartikel nur etwa 6% der *TiO<sub>X</sub>* Oberfläche bedecken, müssen die transferierten Löcher fähig sein, zu den nicht bedeckten Bereichen des *TiO<sub>X</sub>* zu diffundieren. Die Diffusionslänge von Minoritätsträgern (Löcher) in Titanoxid wird in der Literatur mit 10-100 nm angegeben.<sup>[204;205]</sup>



**Abbildung 6.11:** Schematische Darstellung des  $Ag/TiO_x$  Übergangs (a). Die Bandlücke von  $TiO_x$  und die Position des Valenzbandes in Bezug auf das Fermi-Niveau wurden aus den Arbeiten des Kapitels 3 entnommen. Die Bandverbiegung an der Oberfläche des  $TiO_x$  durch ionisiertes  $O_2^-(ads.)$  wurde der Einfachheit halber vernachlässigt. Nach Göpel et al. beträgt die energetische Lage von  $O_2^-(ads.)$  (relativ zur Fermi Energie unter Flachbandbedingung)  $-0,7 \text{ eV}$  bei reinen Titanoxidoberflächen<sup>[202;203]</sup>. Rote vertikale Pfeile zeigen die bekannte plasmonische Übertragung heißer Elektronen vom Metall in das Leitungsband (CB) von  $TiO_x$ . Die Erzeugung von Löchern, welche zum Valenzband (VB) des  $TiO_x$  transferiert werden können benötigt Photonen mit einer Energie von  $h\nu' > E(d)$ . Schemata für ein (b) sehr dünnes (3 nm) Cap ( $d < L_D$ ) und ein (c) sehr dickes Cap (10 nm) ( $d \approx L_D$ ).

## 6.7 Zusammenfassung

Zusammenfassend konnten plasmonisch sensibilisierte Elektronenextraktionsschichten auf Basis von Metalloxiden ( $TiO_x$  und  $ZnO$ ) in invertierten organischen Solarzellen gezeigt werden. Mit Hilfe von Silbernanopartikeln, die an der unmittelbaren Grenzfläche der Metalloxid/Organik-Grenzfläche eingebracht wurden, konnte die Elektronenextraktion unter Beleuchtung auch ohne hochenergetische UV-Photonen in invertierten OSCs signifikant verbessert werden. Es konnte nachgewiesen werden, dass in plasmonisch sensibilisierten Metalloxidschichten die Austrittsarbeit schon bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht sinkt und Photonen im sichtbaren Spektrum ausreichen, um die Desorption von zuvor adsorbiertem Sauerstoff von der Oberfläche zu initiieren, analog zu ähnlichen Prozessen, welche bei reinen Metalloxiden nur bei Beleuchtung mit höher-energetischen Photonen auftreten. Der Mechanismus wird durch einen plasmonischen Transfer von „heissen“ Löchern vom Metall zum Metalloxid unter Beleuchtung mit  $h\nu < E_g$  erklärt. Die generelle Gültigkeit dieser Ergebnisse konnte durch Verwendung unterschiedlicher Metalloxide ( $TiO_x$  und  $ZnO$ ) in Kombination mit unterschiedlichen photoaktiven Materialien ( $P3HT : PC_{60}BM$ ,  $PCDTBT : PC_{70}BM$ ) demonstriert werden.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ermittelt werden, dass die bei Solarzellen mit  $TiO_x$  oder  $ZnO$  *EEL* benötigte UV-Aktivierung durch eine Barriere an der Organik/Metalloxid-Grenzfläche hervorgerufen wird. Die Extraktion von Elektronen an der Grenzfläche ist durch die Barriere stark eingeschränkt und kann nur durch UV-Exposition verbessert werden. Es wurde gezeigt, dass durch eine elektrische Dotierung der Metalloxide eine UV-Aktivierung nicht mehr nötig ist. Somit besitzen die Kennlinien der Solarzellen auch ohne UV-Licht hohe Füllfaktoren und die Bauelemente erreichen eine hohe Effizienz. Allerdings konnte bei Verwendung von dotierten und undotierten Metalloxiden auf  $ZnO$ -Basis ein Degradationsprozess unter UV-Beleuchtung beobachtet werden. Auftretende Photo-shunts verringern während der Beleuchtung massiv die  $V_{OC}$  und lassen den  $FF$  sinken, unabhängig ob die Solarzelle an Luft oder in inert Atmosphäre betrieben wird. Dieser Nachteil bei  $ZnO$ -basierten Metalloxiden kann durch die Verwendung von  $SnO_x$  als *EEL* umgangen werden.  $SnO_x$  zeigt keine Degradation unter UV-Licht und benötigt zudem keine UV-Aktivierung. Dabei lässt sich  $SnO_x$  sowohl mittels *ALD* als auch aus flüssiger Phase bei niedrigen Temperaturen  $\leq 100^\circ\text{C}$  aufbringen. Desweiteren wurden *EELs* auf Basis von Metalloxiden plasmonisch sensibilisiert, indem Silbernanopartikel gezielt in die unmittelbare Nähe der Grenzfläche von Metalloxid und Organik eingebracht wurden. Die plasmonische Sensibilisierung hatte zur Folge, dass durch Einstrahlen von sichtbarem Licht ein Ladungstransfer von Metall zu Metalloxid stattfindet. Es entstehen sogenannte heiße Löcher, die mit der negativen Ladung des für die Barriere verantwortlichen, adsorbierten Sauerstoffs ( $O_2^-$ ) an der Metalloxid/Organik Grenzfläche rekombinieren. Der Sauerstoff kann anschließend desorbieren,



wodurch die Barriere verschwindet, sodass die Elektronen ungehindert zu den Elektroden abgeführt werden können. Dies bedeutet, dass invertierte organische Solarzellen mit plasmonisch sensibilisierten Metalloxidschichten auch ohne Beleuchtung mit UV-Licht hohe  $FF$ s und  $PCE$ s erreichen können.

Insgesamt bietet die Arbeit eine detaillierte Übersicht über Elektronenextraktionsschichten und ihr spezielles Verhalten in invertierten organischen Solarzellen unter Einfluss von UV-Licht. Besonders attraktiv ist die Einführung von  $SnO_X$  als Elektronenextraktionsschicht. Es wäre sinnvoll die gezeigte Sol-Gel Prozessierung auf Druckprozesse zu übertragen, um großflächige Beschichtungen zu ermöglichen. Aufgrund der niedrigen Viskosität der Lösung wären Ink-Jet Druck oder Tiefdruck geeignete Verfahren zum Aufbringen der Schichten. Um die Verarbeitbarkeit der Sol-Gel Lösung weiter zu optimieren und den Einsatz hochreaktiver Präkursoren zu vermeiden, wäre das Erstellen einer Nanopartikeldispersion aus  $SnO_X$  sinnvoll. Momentan wird  $SnO_X$  noch nicht standardmäßig als Nanopartikeldispersion angeboten. Zudem können die gewonnenen Erkenntnisse über  $EEL$ s genutzt werden, um  $SnO_X$ -Schichten in Multilagensolarzellen als Teil der Rekombinationsschicht einzusetzen. Auch der Einsatz von  $SnO_X$ -Schichten als  $EEL$ s in Perowskit-solarzellen wäre denkbar.

Wissenschaftlich sollte aufgeklärt werden, warum die flüssigprozessierten  $SnO_X$ -Schichten für invertierte organische Solarzellen nach der Hydrolyse an Luft zusätzlich bei mindestens  $100^\circ\text{C}$  ausgeheizt werden müssen, damit die Bauelemente auch ohne UV-Licht hohe  $FF$  und hohe  $PCE$ s erreichen. Einige Vorarbeiten zeigen, dass sich die nicht annealten  $SnO_X$  und die annealten  $SnO_X$ -Schichten nicht wesentlich in ihren optischen Eigenschaften, ihrer Austrittsarbeit, ihrer Leitfähigkeit und ihrer Ladungsträgerdichte unterscheiden. Hilfreich wäre in diesem Fall eine Defektspektroskopie an den  $SnO_X$ -Schichten durchzuführen um „Trap“-Zustände im Material zu analysieren.

Zudem sollte die genaue Dotierungskonzentration der Aluminium dotierten  $ZnO$  Schichten ermittelt werden, bei der eine UV-Aktivierung nicht mehr stattfindet. Die elektrischen Eigenschaften wurden bereits ermittelt, gaben aber keine Auskünfte darüber, warum eine Dotierungskonzentration von 2% nicht ausreicht, um in invertierten Solarzellen eine UV-Aktivierung zu beseitigen. In diesem Fall wäre es sinnvoll, eine  $PES$  Untersuchung an der Metalloxid/Organik-Grenzfläche bei  $AZO$  Schichten mit unterschiedlicher Dotierungskonzentration durchzuführen.

# Publikationsliste und Konferenzbeiträge der Autorin

## Journalartikel mit Peer-Review

S. Trost, T. Becker, A. Polywka, P. Görrn, M. F. Oszajca, N. A. Lüchinger, D. Rogalla, M. Weidner, P. Reckers, T. Mayer, and T. Riedl: Avoiding photo-induced shunts in organic solar cells by the use of tin oxide ( $SnO_X$ ) as electron extraction material instead of ZnO, *Adv. Energy Mater.* 6, 1600347 (2016).

S. Trost, A. Behrendt, T. Becker, A. Polywka, P. Görrn and T. Riedl: Tin oxide ( $SnO_X$ ) as universal "light-soaking" free electron extraction material for organic solar cells, *Adv. Energy Mater.* 5, 1500277 (2015).

P. Reckers, M. Dimamay, J. Klett, S. Trost, K. Zilberberg, T. Riedl, B. Parkinson, J. Brötz, W. Jaegermann, and T. Mayer: Deep and shallow  $TiO_2$  gap states on cleaved anatase single crystal (101) surfaces, nanocrystalline anatase films, and ALD titania ante and post annealing, *J. Phys. Chem. C* 119, 9890 (2015).

A. Behrendt, C. Friedenberger, T. Gahlmann, S. Trost, T. Becker, K. Zilberberg, A. Polywka, P. Görrn, and T. Riedl: Highly robust transparent and conductive gas diffusion barriers based on tin oxide, *Adv. Mater.* 27, 5961 (2015).

T. Jakob, A. Polywka, L. Stegers, E. Akdeniz, S. Kropp, M. Frorath, S. Trost, T. Schneider, T. Riedl, and P. Görrn: Transfer Printing of Electrodes for Organic Devices - Nanoscale Versus Macroscale Continuity, *Appl. Phys.*

A 120, 503 (2015).

S. Trost, T. Becker, K. Zilberberg, A. Behrendt, A. Polywka, R. Heiderhoff, P. Görrn and T. Riedl: Plasmonically sensitized metal-oxide electron extraction layers for organic solar cells, *Sci. Rep.* 5, 7765 (2015).

K. Zilberberg, F. Gasse, R. Pagui, A. Polywka, P. Görrn, A. Behrendt, S. Trost, R. Heiderhoff, T. Riedl: Highly robust Indium-free transparent conductive electrodes based on composites of silver nanowires and conductive metal oxides, *Adv. Funct. Mater.* 24, 1671-1678 (2014).

S. Trost, K. Zilberberg, A. Behrendt, P. Reckers, T. Mayer, T. Riedl: Overcoming the „light-soaking“ issue in inverted organic solar cells by the use of *Al:ZnO* electron extraction layers, *Adv. Energy Mater.* 3, 11, 1437-1444 (2013).

D. Theirich, R. Müller, K. Zilberberg, S. Trost, A. Behrendt, and T. Riedl: Atmospheric pressure plasma ALD of titanium oxide, *Chem. Vap. Deposition* 19, 167-173 (2013).

H. Marciniak, M. Teicher, U. Scherf, S. Trost, T. Riedl, M. Lehnhardt, T. Rabe, W. Kowalsky, and S. Lochbrunner: Photoexcitation dynamics in polyfluorene-based thin films: Energy transfer and amplified spontaneous emission, *Phys. Rev. B* 85, 214204 (2012).

S. Trost, K. Zilberberg, A. Behrendt, T. Riedl: Room-temperature solution processed *SnO<sub>X</sub>* as electron extraction layer for inverted organic solar cells with improved thermal stability, *J. Mater. Chem.* 22, 16224-16229 (2012).

K. Zilberberg, H. Gharbi, A. Behrendt, S. Trost, T. Riedl: Low-temperature solution-processed *MoO<sub>X</sub>* for efficient and stable organic solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4, 1164-1168 (2012).

K. Zilberberg, S. Trost, J. Meyer, A. Kahn, A. Behrendt, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, T. Riedl: Inverted organic solar cells with sol-gel processed high work-function vanadium oxide hole-extraction layers, *Adv. Funct. Mat.* 21, 4776-4783 (2011).

K. Zilberberg, S. Trost, H. Schmidt and T. Riedl: Solution processed

vanadium pentoxide as charge extraction layer for organic solar cells, *Adv. Energy Mat.* 1, 377-381 (2011).

### Konferenzbeiträge

S. Trost, A. Behrendt, T. Becker, A. Polywka, P. Görrn, and T. Riedl: Tin oxide ( $SnO_x$ ) as universal “light-soaking” free electron extraction material for organic solar cells, MRS Fall Meeting, Boston (USA), AA8.10 (2015).

T. Becker, S. Trost, A. Behrendt, P. Reckers, T. Mayer, D. Di Carlo Rasi, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, and T. Riedl: All-oxide interconnects for inverted organic tandem solar cells, MRS Fall Meeting, Boston (USA), AA1.09 (2015).

S. Trost, P. Reckers, T. Mayer, T. Becker, K. Zilberberg, A. Behrendt, A. Polywka, P. Görrn, R. Heiderhoff, and T. Riedl: Overcoming the "light-soaking" issue in organic solar cells, SPIE Optics and Photonics, San Diego (USA), 9567-70 (2015).

A. Behrendt, T. Gahlmann, S. Trost, A. Polywka, P. Görrn, and T. Riedl: Transparent conductive thin-film encapsulation layers, SPIE Optics and Photonics, San Diego (USA), 9567, 95671C (2015).

A. Behrendt, C. Friedenberger, T. Gahlmann, S. Trost, A. Polywka, P. Görrn, T. Riedl: Transparent conductive gas diffusion barriers, 25th Eur. Symp. on Reliability of Electr. Dev. and Failure Analysis, Berlin (Germany), Tue-C-13:50 (2014).

S. Trost, K. Zilberberg, A. Behrendt, A. Polywka, P. Görrn and T. Riedl: Plasmonically sensitized electron extraction layers for inverted organic solar cells, XXIII Int. Materials Research Congress, Cancun (Mexico), S3B-O019, (2014).

A. Behrendt, T. Gahlmann, M. Fakhri, S. Trost, K. Zilberberg, T. Riedl: Highly robust transparent conductive gas diffusion barriers based on tin oxide prepared by low-temperature atomic layer deposition, MRS Fall Meeting, Boston (USA), M1.06, (2013).

K. Zilberberg, F. Gasse, R. Pagui, A. Behrendt, S. Trost, R. Heiderhoff,

T. Riedl: A hybrid approach for highly conductive and transparent coatings based on composites of silver nanowires and conductive metal oxides, MRS Fall Meeting, Boston (USA), F1.05, (2012).

D. Theirich, R. Müller, K. Zilberberg, S. Trost, A. Behrendt, T. Riedl: Atmospheric pressure plasma ALD of  $TiO_x$  for Organic solar cells, MRS Fall Meeting, Boston (USA), WW1.06, (2012).

K. Zilberberg, F. Gasse, R. Pagui, A. Polywka, A. Behrendt, S. Trost, R. Heiderhoff, P. Görrn and T. Riedl: Hybrid Transparent Conductive Electrodes (Invited Talk), JSAP-MRS Joint Symposia, Kyoto (Japan) 18a-M1-1, (2013).

S. Trost, K. Zilberberg, A. Behrendt, T. Riedl: Room temperature sol-gel processing of  $SnO_x$  as electron extraction layer in inverted OSCs with improved thermal stability, E-MRS Spring Meeting, Strasbourg (France) 14.3, (2012).

K. Zilberberg, H. Gharbi, A. Behrendt, S. Trost, T. Riedl: Low temperature sol-gel processing of  $MoO_x$  as high work function charge extraction layer in stable and efficient organic solar cells, SPIE Photonics Europe, Brussels (Belgium), 8435-17, (2012).

K. Zilberberg, S. Trost, I. Dumsch, S. Allard, U. Scherf, A. Behrendt, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, T. Riedl: Efficiency enhancement of inverted low-bandgap polymer solar cells, MRS Fall Meeting, Boston (USA), H13.39, (2011).

K. Zilberberg, S. Trost, J. Meyer, A. Kahn, and T. Riedl: Inverted organic solar cells with sol-gel processed high work-function transition metal oxide hole-extraction layers, E-MRS Spring Meeting, Nice (France), 11.4, (2011).

K. Zilberberg, S. Trost, H. Schmidt, T. Riedl: Solution processed  $V_2O_5$  as high work function charge extraction layers in organic solar cells, MRS Spring Meeting, San Francisco (USA) C5.7, (2011).

# Anhang A

## Erhöhte thermische Stabilität bei flüssigprozessiertem $SnO_X$ als *EEL* in invertierten organischen Solarzellen

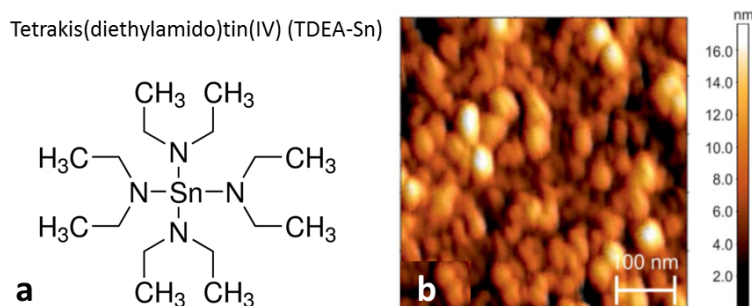
### A.1 Einordnung

Wie in den Kapiteln 4 und 5 bereits erwähnt, wird Zinnoxid als transparenter Halbleiter,<sup>[206]</sup> für Katalyse- und Sensoranwendungen eingesetzt.<sup>[150;156;202]</sup> Zudem konnte es als Kanalmaterial in transparenten Dünnschichttransistoren Verwendung finden.<sup>[207–209]</sup> Neben vakuumbasierenden Auftragungstechniken, wie Kathodenzerstäubung und chemisch gestütztem Aufdampfen (chemische Gasphasenabscheidung (*CVD*, engl.: chemical vapour deposition), *ALD*), ist die Flüssigprozessierung von  $SnO_X$  besonders attraktiv. Die verwendete Sol-Gel-Technik bietet das Potential für eine Rolle-zu-Rolle Fertigung an Atmosphärendruck. Es existieren bereits Veröffentlichungen über Sol-Gel prozessiertes  $SnO_X$ , bei dem Zinn(IV)-chlorid ( $SnCl_4$ ) oder *Sn*-Alkoxid als Präkusoren verwendet werden.<sup>[210]</sup> Bei diesen Prozessen müssen die aufgetragenen Schichten gewöhnlich einer Nachbehandlung unterzogen

werden, welche meist ein Tempern bei hohen Temperaturen beinhaltet, um organische Rückstände zu beseitigen oder Kristallisierung<sup>[211]</sup> zu veranlassen. Dies ist ein Nachteil, wenn temperaturempfindliche Substrate verwendet werden sollen. Zudem sind die verwendeten Chemikalien wie  $SnCl_4$  und das bei der Herstellung entstehende Nebenprodukt Chlorwasserstoffsäure ( $HCl$ ) hoch korrosiv und können bereits aufgebrauchte Elektrodenschichten (z.B.  $ITO$ ) ätzen oder beschädigen.

## A.2 Herstellung und Charakterisierung

In den hier verwendeten Sol-Gel Prozessen wird halogenfreies Tetrakis-(diethylamino)tin(IV) ( $TDEA-Sn$ ) verarbeitet (Abbildung A.1a). Es ist bekannt, dass sich ein ähnlicher Präkursor (Tetrakis(dimethylamino)tin(IV) ( $TDMA-Sn$ )), welcher mittels  $ALD$  abgeschieden wurde, erfolgreich in organischen Solarzellen als  $EEL$  verwenden lässt (Kapitel 5). In dieser Arbeit wird  $TDEA-Sn$  mit Isopropanol vermengt, allerdings unter der Hinzugabe von 5 vol. % Acetylaceton ( $AcAc$ ), das als Stabilisator dient, um das Partikelwachstum und den Vernetzungsprozess in der Lösung zu verlangsamen. Durch dynamische Lichtstreuung konnte eine Partikelgröße von 5 nm in der Lösung ermittelt werden.



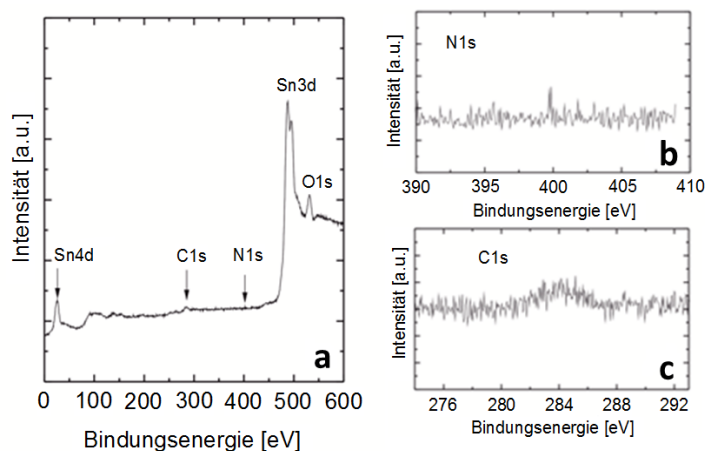
**Abbildung A.1:** Chemische Struktur des  $TDEA-Sn$  Präkursor, welcher für die Sol-Gel Prozesse für  $SnO_X$  verwendet wurde (a)  $AFM$  Topografie ( $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ) für eine 40 nm dicke  $SnO_X$  Schicht auf  $Si$  mit nativem Oxid.

Die auf  $ITO$  abgeschiedene  $SnO_X$  Schicht wurde zudem mittels Raster-

kraftmikroskop (*AFM*, engl.: atomic force microscopy ) analysiert (Abbildung A.1b). Die Oberfläche wirkt sehr glatt mit einer ermittelten Oberflächenrauigkeit von 1,6 nm (rms). Eine niedrige Rauheit ist von Vorteil, um Kurzschlüsse zu vermeiden. Eine vergrößerte *AFM*-Aufnahme zeigt deutlich die Partikel der  $SnO_x$  Schicht, welche eine poröse Struktur bilden (Abbildung A.1b). Dies ist typisch für Schichten, welche mittels Sol-Gel Prozess aufgebracht wurden.<sup>[212–214]</sup> Eine *XRD*-Messung konnte zeigen, dass die Schichten keine kristallinen Strukturen aufweisen. Mittels spektraler Ellipsometrie konnte ein Brechungsindex  $n$  von 1,52 (@ 550 nm) ermittelt werden. Dieser ist wesentlich niedriger als der für dünne gesputterte  $SnO_2$ <sup>[215]</sup> oder Bulk- $SnO_2$  –Schichten<sup>[161]</sup> (2,0–2,2 (@ 550 nm)). Ein niedrigerer Brechungsindex deutet auf eine reduzierte Dichte hin. Dies steht in Übereinstimmung mit den porösen, durch das *AFM* gesehenen Strukturen. Niedrige Brechungsindizes für Sol-Gel prozessiertes  $SnO_x$  von 1,5–1,6 wurden bereits berichtet<sup>[216]</sup>. Auch die  $SnO_x$  Schichten, welche in Kapitel 4 und 5 verwendet wurden, haben einen niedrigen Brechungsindex. Desweiteren konnte ein niedriger Brechungsindex von 1,62 bei *ALD-SnO<sub>x</sub>*, das bei niedrigen Temperaturen abgeschieden wurde (Reaktortemperatur 50°C) gefunden werden. In diesen, bei niedrigen Temperaturen prozessierten *ALD*-Schichten konnte ein beträchtlicher Anteil von Kohlenstoff (10%) und Stickstoff (2%) nachgewiesen werden, welcher auf eine unvollständige Reaktion des Präkursors zurückzuführen ist<sup>[217]</sup>.

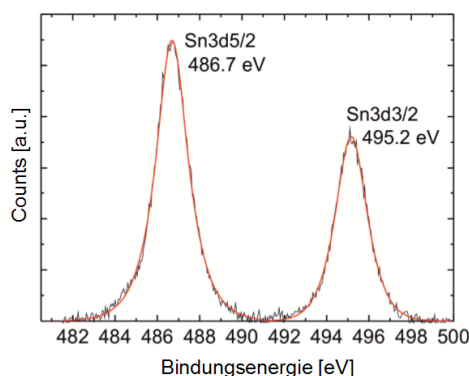
Eine *XPS*-Analyse der verwendeten  $SnO_x$ -Schichten konnte jedoch zeigen, dass keine erwähnenswerten Rückstände von Stickstoff in den Schichten vorhanden sind (Abbildung A.2). Daraus kann geschlossen werden, dass die verwendeten  $SnO_x$  Schichten frei von Diethylamin (welches einen hohen Dampfdruck besitzt) sind, und es somit während der Hydrolyse beseitigt wurde. Jedoch wurde ein auffälliger Anteil an Kohlenstoff ( $C$ ) in den resultierenden  $SnO_x$  Schichten gefunden. Aus den *XPS*-Daten konnte ein Höchstwert der  $C$  Konzentration von 18 at % ermittelt werden. Der entdeckte Kohlenstoff in den Schichten deuten auf Rückständen des verwendeten Stabilisators AcAc hin. Um weiterführende Informationen über die Zusammensetzung der  $SnO_x$ -Schicht zu erhalten, wäre eine Bestimmung des Oxidationszustandes der  $Sn$ -Atome und des  $Sn/O$  Verhältnisses hilfreich. Es ist bekannt, dass die Bestimmung des Oxidationszustandes von  $Sn$  über *XPS* kompliziert ist, da sich die Bindungsenergien der  $Sn3d3/2$  und  $Sn3d5/2$  Linien kaum von  $Sn^{4+}$  zu  $Sn^{2+}$  unterscheiden.<sup>[218]</sup>





**Abbildung A.2:** XPS Analyse von frischen  $SnO_x$ -Schichten. Übersichtsspektrum mit Zuordnung der relevanten Peaks (a), vergrößerte Ansicht des  $N1s$  Peaks (b) und der  $C1s$  Peak Position (c).

Das XPS-Spektrum des  $Sn3d$  Maximums entspricht denen vorheriger XPS Studien über  $Sn-O$  Bindungen<sup>[218]</sup>. Zudem werden keine Anzeichen für metallisches Zinn (Abbildung A.3) gefunden. Andererseits könnte das Verhältnis von  $O$  zu  $Sn$  des XPS-Signales prinzipiell genutzt werden, um die Oberflächenstöchiometrie zu bestimmen. Jedoch ist die Oberfläche der verwendeten Proben durch die notwendige Hydrolyse an Luft mit Adsorbaten bedeckt, die ebenfalls  $C$  und  $O$  enthalten. Diese Adsorbate verhindern die direkte Bestimmung des  $Sn/O$  Verhältnisses an der Oberfläche der Schichten durch XPS.



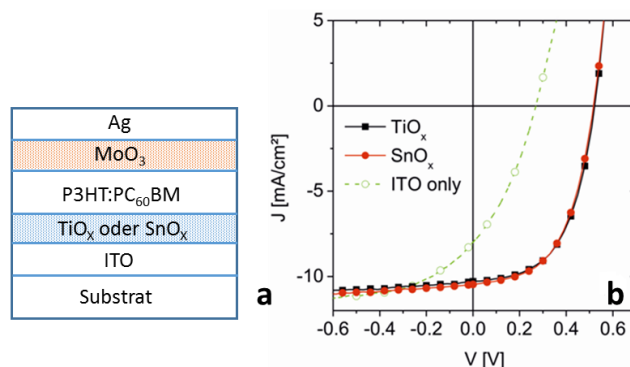
**Abbildung A.3:** XPS Spektrum des  $Sn3d$  Peaks bei frischen  $SnO_x$  Schichten. Die Peaks wurden mittels Gauss-Lorentz angefitet.

Gewöhnlich können solche Oberflächenadsorbate durch die Reinigung mit  $Ar^+$ -Ionenstrahlen beseitigt werden. Leider wurde im Fall von  $SnO_X$  gezeigt, dass ein selektives Sputtern von  $O$ -Atomen gegenüber  $Sn$ -Atomen zur wesentlichen Änderung der Stöchiometrie aufgrund des Reinigungsprozesses mit  $Ar^+$ -Ionen führt<sup>[219]</sup>. Deshalb ist durch *XPS* nicht eindeutig zu klären, welcher Oxidationszustand in der  $Sn$ -Schicht vorherrscht oder wie das  $Sn/O$  Verhältnis ist. In bereits veröffentlichten Berichten wurde ein bedeutender Unterschied in der Austrittsarbeit bei stöchiometrischen  $SnO$  mit 5,7 eV und bei reduzierten kristallinen  $SnO$  mit 4,7 eV gefunden.<sup>[149;151]</sup> Ein ähnliches Verhalten wurde für  $SnO_2$  Schichten, welche mittels Sputterprozess aufgetragen wurden, ersichtlich<sup>[220]</sup>.

Mittels Kelvin-Probe Analyse lässt sich eine Austrittsarbeit der verwendeten Schichten von 4,1 eV ermitteln. Nach Annealing der  $SnO_X$  Schichten an Luft bei 110°C für 60 min steigt die Austrittsarbeit auf 4,3 eV an. Zudem konnte durch Sauerstoffplasmabehandlung der Probe (5 min, 0,05 mbar Sauerstoff,  $0,13 W cm^{-2}$ ) eine weitere Zunahme auf 5,1 eV beobachtet werden. Daraus kann erschlossen werden, dass bei unbehandelten, frischen  $SnO_X$  Schichten die Oberflächenstöchiometrie von  $O/Sn$  wesentlich kleiner als 2 ist. Das Annealing an Luft vergrößert das  $O/Sn$  Verhältnis und die  $WF$  steigt. Die mit Sauerstoffplasma behandelte Probe besitzt schließlich eine hohe Austrittsarbeit, welche näher der Oberflächenstöchiometrie des  $O/Sn$  Verhältnisses von 2 entspricht (annähernd  $SnO_2$ ). Die gemachten Beobachtungen können im direkten Einklang mit den bereits zitierten Berichten über die  $WF$  einer stöchiometrischen oder reduzierten Oberfläche von  $SnO_2$  Monokristallen gesehen werden.

### A.3 OPV-Bauelemente

Die beschriebenen  $SnO_X$  Schichten wurden als *EEL* in invertierten Solarzellen verwendet. Der verwendete Aufbau ist in Abbildung A.4a zu sehen. Die Schichtdicke der  $SnO_X$ -Schicht betrug 40 nm. Für die Referenzzelle wurde als *EEL TiO<sub>X</sub>* mittels Sol-Gel Prozess hergestellt.<sup>[221]</sup> Abbildung A.4b zeigt die Kennlinien von invertierten Solarzellen mit  $TiO_X$  oder  $SnO_X$  *EEL*. Die Charakteristika der Solarzellen sind vergleichbar (Tabelle A.1).



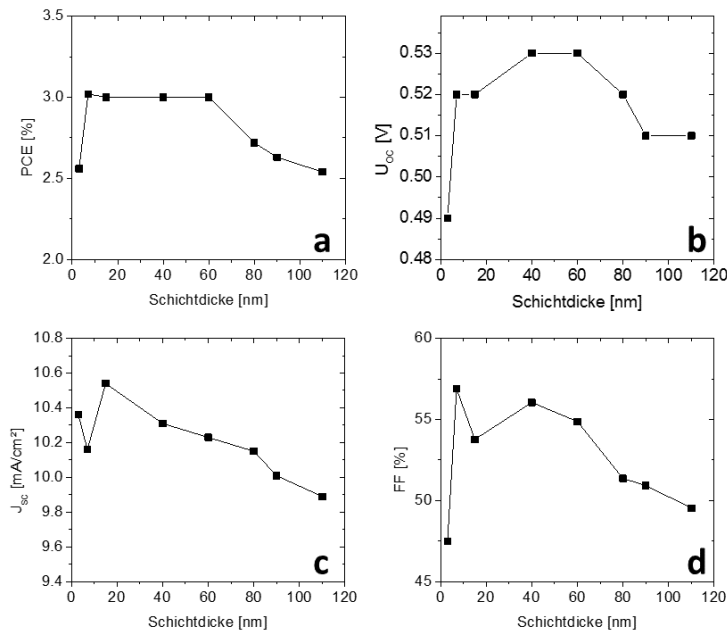
**Abbildung A.4:** Aufbau einer invertierten OSC mit  $TiO_X$  und  $SnO_X$ -Zwischenschicht (a)  $J/V$ -Kennlinien der OSCs mit  $SnO_X$  und  $TiO_X$ -Schicht unter Beleuchtung mit AM1.5G (b).

Zum Vergleich wurde eine Solarzelle ohne Extraktionsschicht vermessen. Die Solarzelle, welche nur  $ITO$  als Kathode besitzt, zeigt eine niedrige  $V_{OC}$  von 0,22 eV und einen niedrigen  $FF$ . Die Bauelemente mit  $SnO_X$  Zwischenschicht besitzen einen hohen  $FF$  und eine hohe  $PCE$ .

**Tabelle A.1:** Charakteristika ( $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $FF$  und  $PCE$ ) von invertierten OSCs mit  $SnO_X$  oder  $TiO_X$  als  $EEL$

	$WF$ [eV]	$PCE$ [%]	$V_{OC}$ [V]	$J_{SC}$ [ $mA/cm^2$ ]	$FF$ [%]
$TiO_X$	4,01	$2,9 \pm 0,1$	$0,522 \pm 0,002$	$10,3 \pm 0,1$	$54 \pm 2$
$SnO_X$	4,13	$3,0 \pm 0,2$	$0,520 \pm 0,001$	$10,4 \pm 0,1$	$55 \pm 3$
$ITO$	4,70	$0,5 \pm 0,3$	$0,22 \pm 0,06$	$7 \pm 2$	$32 \pm 3$

Durch den  $SnO_X$ -Flüssigphasenprozess und den Verzicht auf Nachbehandlung nach Auftrag der Schicht könnte die Fertigung als besonders vorteilhaft bei preisgünstigen Prozessmethoden mit hohem Durchsatz eingesetzt werden. Zudem konnte festgestellt werden, dass eine Variation der Schichtdicke (7 nm bis 60 nm) des  $SnO_X$  die Eigenschaften der Solarzelle kaum beeinflusst und somit eventuelle Fertigungstoleranzen bei Auftrag der Schicht keine Verschlechterung des Bauelementes verursachen. Bei  $SnO_X$  Schichten unter 7 nm Dicke konnte eine unzureichende Bedeckung der  $ITO$  Elektrode für die verschlechterten Bauelementcharakteristika verantwortlich gemacht werden. Bei Verwendung von Schichten mit über 60 nm sinkt die  $PCE$ . So besitzen 110 nm dicke Schichten nur eine  $PCE$  von 2,5% (Abbildung A.5).



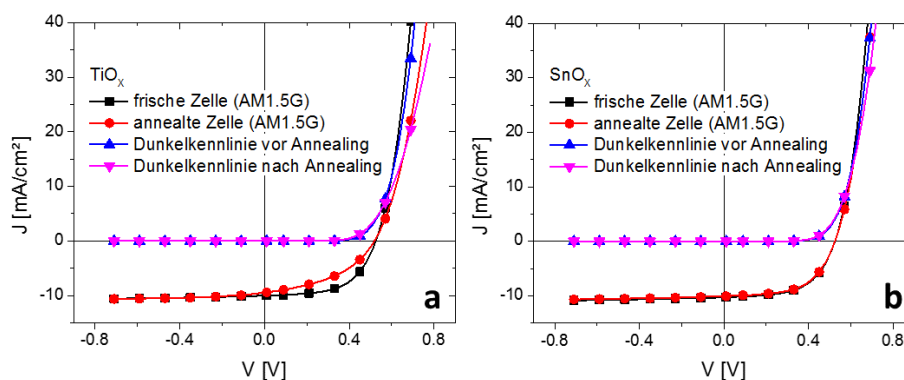
**Abbildung A.5:** Charakteristika von *OSC*s mit variierender Schichtdicke der  $SnO_x$ -Zwischenschicht (a) *PCE*, (b)  $V_{oc}$ , (c)  $J_{sc}$  und (d) *FF*. Jeder Datenpunkt ist ein Mittelwert der 3 Zellen, welche sich auf einem Substrat befinden.

Hauptgrund für die niedrige *PCE* ist ein geringerer Füllfaktor (Absenkung von 57% auf 49%). Der  $J_{sc}$  und die  $V_{oc}$  sinken hingegen weniger massiv. Das Absinken des *FF* wird durch eine bedeutende Zunahme des Serienwiderstands ( $R_s$ ) begleitet, welcher von ca.  $2 \Omega \cdot cm^2$  auf  $8 \Omega \cdot cm^2$  bei Proben mit 40 nm und 110 nm steigt (ermittelt von den  $J/V$  Kennlinie nahe 0,7 V). Dieses Verhalten kann auf die geringe Leitfähigkeit der flüssigprozessierten  $SnO_x$  Schichten von  $1 - 2 \times 10^{-5} S/cm^{-1}$  zurückgeführt werden. Ein ähnlicher Einbruch des *FF* lässt sich bei  $ZnO$  als Elektronenextraktionsschicht in invertierten *OSC*s feststellen, wenn die Schichtdicke erhöht wird<sup>[222]</sup>. Zusätzlich zur  $V_{oc}$  kann in den Bauelementen mit  $SnO_x$  Schicht mit zunehmender Dicke auch ein Einbruch des  $J_{sc}$  beobachtet werden. Durch Simulationen des gesamten Bauelementaufbaus mit verschiedenen Schichtdicken (*SETFOS*<sup>[223]</sup>) von  $SnO_x$  konnte herausgefunden werden, dass eine steigende Schichtdicke von 20 nm-110 nm zu einer Verschlechterung des Überlapps der optischen Moden mit der aktiven Schicht des Bauelements führt, und dass infolge dessen der  $J_{sc}$  sinkt. Für alle Ergebnisse in diesem Kapitel wurde

eine  $SnO_X$  Schichtdicke von 40 nm verwendet.

## A.4 Stabilität der Bauelemente

Während die Charakteristika von invertierten  $OSC$ s mit  $TiO_X$  und  $SnO_X$  unter Raumtemperatur vergleichbar sind, werden die Vorteile der  $SnO_X$  Extraktionsschicht bei Einwirkung von höherer Temperatur und unter Einfluss von erhöhter Luftfeuchte sichtbar. Abbildung A.6a zeigt die entsprechenden  $J/V$  Kennlinien von Bauelementen mit  $TiO_X$   $EEL$ . Zu sehen ist eine Kenn-



**Abbildung A.6:**  $J/V$  Kennlinien von invertierten organischen Solarzellen mit  $TiO_X$ (a) und  $SnO_X$  (b) als  $EEL$  im Dunkeln und unter Beleuchtung (AM1.5G). Die Kennlinien sind für frische, unbehandelte Zellen und Zellen, welche an Luft bei  $80^\circ C$  für 60 min geheizt wurden, angegeben. Die Eigenschaften können aus Tabelle A.2 entnommen werden.

linie der ursprünglichen Solarzelle und nach Ausheizen des Bauelementes bei  $80^\circ C$  auf einer Heizplatte bei Umgebungsluft. Ein bedeutender Einbruch der Zellcharakteristika ist bereits nach 60 Minuten zu erkennen. Der  $FF$  fällt von 55% auf 44% und führt somit zu einem Verlust der Effizienz von 2,9 auf 2,2%. Der Einbruch des  $FF$ s kann durch die Zunahme des  $R_S$  erklärt werden, der sich von ursprünglich  $2,6 \Omega.cm^2$  (unbehandeltes Bauelement) auf  $7 \Omega.cm^2$  (an Luft annealtes Bauelement) erhöht. Hingegen zeigen sich die Bauelemente mit  $SnO_X$ -Zwischenschicht unbeeindruckt von dem Temperatureinfluss und behalten ihre Effizienz (Abbildung A.6b). Entsprechende Charakteristika sind in Tabelle A.2 einsehbar.

**Tabelle A.2:**  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $FF$  und  $PCE$  von invertierten organischen Solarzellen mit  $TiO_X$  oder  $SnO_X$  als Zwischenschicht. Der Serienwiderstand  $R_S$  wurde bei 0,7 V ermittelt. Die Zelleigenschaften sind für frische, unbehandelte Zellen und Zellen, welche an Luft bei 80°C für 60 min annealed wurden, angegeben.

	$PCE$ [%]	$V_{OC}$ [V]	$J_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$FF$ [%]	$R_S$ [Ω cm <sup>2</sup> ]
$TiO_X$	2,9±0,1	0,517±0,001	10,3±0,3	55±2	2,6±0,6
$TiO_X$ annealed Luft	2,2±0,4	0,530±0,02	9,5±0,3	44±7	7±2
$SnO_X$	3,0±0,1	0,524±0,002	10,0±0,3	57±1	1,8±0,3
$SnO_X$ annealed Luft	3,0±0,1	0,525±0,003	10,1±0,3	57±1	2,1±0,6

Es sei zu erwähnen, dass ein Annealing der  $TiO_X$  Schicht vor Aufbringen der  $BHJ$  an Luft für 60 Minuten keinen Einfluss auf die späteren Zellcharakteristika hat. Zudem ist eine Degradation nicht zu beobachten, wenn das Annealing in inerter Atmosphäre stattfindet ( $N_2$ -Glovebox). Andererseits konnte gezeigt werden, dass ein Anstieg der Luftfeuchtigkeit durch Einbringen der Probe in einen Klimaschrank und zusätzliches Annealing bei 80°C die Degradation der Zellen mit  $TiO_X$ -Zwischenschicht erhöht. Auch hier zeigt sich eine starke Zunahme des Serienwiderstands (Tabelle A.3). Solarzellen mit  $SnO_X$  Zwischenschicht zeigen hingegen keine Degradation. Dabei kann ein potenzieller Einfluss der Degradation der  $BHJ$  oder der Anode ( $MoO_3/Ag$ ) ausgeschlossen werden, da diese Schichten sowohl bei den Solarzellen mit  $SnO_X$  als auch bei denen mit  $TiO_X$  Schicht verwendet wurden. Folglich kann der Ursprung der Degradation auf die Grenzfläche von  $TiO_X$  zur organischen  $BHJ$  beschränkt werden.

Titan(IV)-oxid ist ein wohl-bekannter Katalysator und die Oberflächenchemie von Titanoxid ist seit Jahrzehnten Mittelpunkt vieler Forschungen<sup>[224;225]</sup>. Die katalytischen Eigenschaften von  $TiO_2$  werden verwendet, um in verschiedensten Anwendungen Wasser und organische Materialien zu zersetzen<sup>[226]</sup>. Katalytische Reaktionen von organischen Verbindungen an der Oberfläche von (nano-) kristallinem  $TiO_2$  unter Einwirkung von Beleuchtung (Photokatalyse) oder thermischer Aktivierung ist in der Literatur bekannt.<sup>[227–230]</sup> Einige dieser thermisch aktivierten Reaktionen sind sogar bei relativ niedrigen Temperaturen unter 100°C nachweisbar.<sup>[231]</sup> Bei mehreren dieser Reaktionen wird die Anwesenheit von Haftwasser oder Oberflächenhydroxyl-

**Tabelle A.3:**  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $FF$  und  $PCE$  von invertierten organischen Solarzellen mit  $TiO_X$  als Zwischenschicht. Die Zelleigenschaften sind für frische, unbehandelte Zellen und Zellen, welche im Klimaschrank für 60 min aufbewahrt wurden, angegeben. Die Bauelemente sind nicht verkapselt.

	$PCE$ [%]	$V_{OC}$ [V]	$J_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$FF$ [%]	$R_S$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]
$TiO_X$	3,0	0,53	10,0	57	2,7
$TiO_X$ (80°C/30%rh)	2,6	0,53	10,0	50	5,1
$TiO_X$ (80°C/80%rh)	1,4	0,53	8,5	32	12,8

gruppen an der Oberfläche benötigt.<sup>[232;233]</sup> Allerdings unterscheidet sich das verwendete flüssigprozessierte  $TiO_X$  erheblich vom einkristallinen  $TiO_2$ . Eine alleinige photokatalytische Degradation des organischen Materials an der Grenzfläche zum  $TiO_X$  kann die Phänomene, welche in dieser Arbeit gezeigt werden, nicht erklären, da alle Zellen, welche nicht dem Annealingprozess in Umgebungsluft ausgesetzt waren, undegradiert blieben. Es ist zudem zu erwähnen, dass die Degradation auch bei Beleuchtung der Solarzellen mit nur grünem Licht (LED Array @ 535 nm) stattfindet, welches nicht fähig ist, direkt photogenerierte Ladungsträger im  $TiO_X$  zu erzeugen. Neben vielen Berichten, welche die Stabilität von Solarzellen mit  $TiO_X$  Zwischenschicht beweisen<sup>[234]</sup>, existieren auch Berichte, die Probleme hinsichtlich der thermischen Stabilität der Solarzellen bei Verwendung von  $TiO_X$  Zwischenschichten erkennen.<sup>[235;236]</sup> Eine weiterführende Studie ist erforderlich, um den zugrundeliegenden Degradationsmechanismus an der Grenzfläche von  $TiO_X$  zum organischen Material zu ermitteln. Zusätzlich ist zu erwähnen, dass neben den Solarzellen mit sol-gel prozessierten  $TiO_X$  Schichten auch Solarzellen mit ALD-prozessierten  $TiO_X$ -Schichten ähnliche Degradationsmechanismen aufweisen. Im Vergleich zu Titan(IV)-oxid zeigen Berichte, dass eine reduzierte Oberfläche von  $SnO_2$  ( $Sn^{2+}$  reich) im Vergleich zum stöchiometrischen Zinnoxid ( $Sn^{4+}$  reich) wesentlich weniger reaktiv zu sein scheint (z.B. in Anwesenheit von Wasser).<sup>[150]</sup> Zu beachten ist, dass für das verwendete  $SnO_X$  eine sauerstoffdefizitäre Oberfläche gefunden wurde. Es wurde bereits erkannt, dass Wasser nur schwer an Sauerstofffehlstellen von  $SnO_X$ -Schichten adsorbieren kann<sup>[150]</sup>. In den durchgeführten Experimenten wurde zudem die Konzentration des Stabilisators Acetylaceton zwischen 1 und 10 vol% in

der verwendeten  $SnO_X$ -Präkursorlösung variiert. Diese Variation hatte keine Veränderung der Stabilität der fertigen Solarzellen bei Annealing an Luft zur Folge. Aus Anwendersicht konnte gezeigt werden, dass invertierte Solarzellen mit  $TiO_X$  *EEL* eine beschleunigte Degradation an Luft bei moderaten Temperaturen durch die Anwesenheit von (Rest-) Feuchtigkeit erfahren. Diese Degradation kann vermieden werden, wenn  $TiO_X$  durch das vorgestellte  $SnO_X$  ersetzt wird. Diese Erkenntnis gewinnt an Wichtigkeit, wenn invertierte organische Solarzellen durch reale Betriebsbedingungen den Einflüssen von erhöhter Temperatur und Luftfeuchte ausgesetzt sind.<sup>[237]</sup>

## A.5 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass Zinnoxid ( $SnO_X$ ) als Elektronenextraktionsschicht erfolgreich in invertierten organischen Solarzellen eingesetzt werden kann. Dazu wird ein neuer entwickelter Sol-Gel Ansatz verwendet, bei dem aus einer Isopropanol-Lösung eine  $SnO_X$ -Schicht bei Raumtemperatur abgeschieden werden kann. Dies entspricht den Anforderungen eines niedrig Temperaturprozesses, welcher bei temperaturempfindlichen Substraten z.B. Folien gefordert wird. Die  $SnO_X$  Schichten zeigen eine niedrige Austrittsarbeit von 4,1 eV, ähnlichen der von etablierten  $TiO_X$ , und erreichen, wenn sie in invertierten Solarzellen als *EEL* eingesetzt werden, vergleichbare Effizienzen. Im Gegensatz zu Solarzellen mit  $TiO_X$  Zwischenschicht zeigen die Zellen mit  $SnO_X$  Schichten eine erhöhte Stabilität bei moderaten Temperaturen in Umgebungsluft auch ohne Verkapselung. Die durchgeführten Experimente konnten zeigen, dass der Ursprung der Degradation der  $TiO_X$ -Solarzelle auf ein Grenzflächenphänomen zwischen Organik und  $TiO_X$  einzuschränken ist und dass die Einwirkung von Feuchte ebenfalls eine wesentliche Rolle spielt. Aus Anwendersicht ist das Verwenden von flüssigprozessierten  $SnO_X$  als *EEL* der Verwendung von  $TiO_X$  vorzuziehen, da nur so temperaturstabile Bauelemente unter Anwesenheit von Feuchtigkeit hergestellt werden können. Infolgedessen kann auch auf kostenintensive besonders undurchlässige Barrieretechnologien zur Verkapselung verzichtet werden.



# Anhang B

## Experimentelle Details

### B.1 Material und Prozesse

#### B.1.1 Sol-Gel Prozesse

Das Prinzip der Sol-Gel-Synthese beruht auf einer sauer oder basisch katalysierten Hydrolyse und dem anschließenden Gelieren von Silanen, Siloxanen und Organosilanen durch Kondensation. Dabei geht das ursprünglich flüssige Sol über eine stabile flüssige Dispersion nanokristalliner Oxidpartikel in einen gelartigen und schließlich in den festen Zustand über. Das Endprodukt ist glasartig. Unterschiedliche Porosität und Morphologien können durch die Zugabe verschiedener Additive oder über das Trocknungsregime eingestellt werden.<sup>[238]</sup>

- $TiO_x$

Sol-Gel prozessierte Titanoxidschichten wurden aus einer Isopropanol (anhydrous) Titanium(IV)isopropoxide (vol. Verhältnis 1:35) Mischung hergestellt. Die Mischung wurde vor dem Spin-Coating (40 s, 2400 rpm) für 30 Minuten der Umgebungsluft (Luftfeuchtigkeit 60%) ausgesetzt

um eine Vorvernetzung herbeizuführen. Nach Auftrag der Schicht folgte die abschließende Vernetzung (Hydrolyse) der Schicht an Umgebungsluft (60 Minuten) bei Raumtemperatur. Es wurden Schichtdicken von 80 nm erreicht. Die Schichten wurden in Kapitel 3 und im Anhang A verwendet.

- $SnO_x$

Sol-Gel  $SnO_x$  Schichten wurden aus einer Tetrakis(dimethylamino)tin(IV) (TDMA-Sn) und 2-Isopropoxyethanol (vol. Verhältnis: 1:58) Lösung via Spin-Coating an Luft (3000 rpm, 30 s, Schichtdicke 10-20 nm) hergestellt. Nach Auftrag folgte eine Hydrolyse in Umgebungsluft für 60 Minuten und anschließendem Tempern bei 120°C ebenfalls an Luft für 1 Stunde. (Kapitel 4)

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der Sol-Gel  $SnO_x$  Schichten erfolgt durch die Verwendung von einer, mit Acetylaceton stabilisierten (Rühren für 30 Minuten an Luft) Mischung aus Tetrakis(diethylamino)tin(IV) und Isopropanol im Volumenverhältnis von 0,6:0,3:16,16. Vor Auftrag der Schicht via Spin-Coating für 30 Sekunden bei 3000 rpm wurde eine Vorvernetzung der Lösung bei Raumtemperatur unter einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60% rH für 20 Minuten durchgeführt. Die anschließende Hydrolyse der aufgetragenen Schicht erfolgte an Luft bei 60% rH Luftfeuchtigkeit für eine Stunde. (Anhang A)

## B.1.2 Nanopartikel *EEL*

Für die flüssigprozessierten Nanopartikelschichten wurden Dispersionen von  $ZnO$ , Al: $ZnO$  (*AZO*) und Ga: $ZnO$  (*GZO*) verwendet. Vor dem Auftrag wurden alle Dispersionen für 5 Minuten in ein Ultraschallbad gelegt. Die  $ZnO$  (NP) Lösung (2,8% w/v in Aceton von *InfinityPV*) wurde an Luft via Spin-Coating aufgetragen (3000 rpm, 60 s), um eine Schichtdicke von 30 nm zu erreichen. *AZO* (NP) und *GZO* (NP) (beide von *Nanograde Ltd.*, in Isopropanol) wurden ebenso an Luft via Spin-Coating aufgetragen (60 s mit 8000 rpm und 1000 rpm, Schichtdicken: 35 nm).

### B.1.3 Bulk Heterojunction

- *P3HT:PC<sub>60</sub>BM*

Für die Polymer:Fulleren Mischung wurde poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (*P3HT*) (von Honeywell Chemicals Seelze) und *PC<sub>60</sub>BM* (ADS) in einem Verhältnis von 1:1 unter Stickstoffatmosphäre via Spin-Coating aus einer Chlorobenzol und Chloroform (vol. Verhältnis 1:1) Lösung ( $16 \text{ mg ml}^{-1}$ ) unter Gebrauch eines PTFE  $0,2 \text{ }\mu\text{m}$  Filters abgeschieden. Die Schichten wurden anschließend in  $N_2$  bei  $110^\circ\text{C}$  für 8 min annealed, so dass eine Schichtdicke von 200 nm erreicht wurde. Die *P3HT:PC<sub>60</sub>BM* Schichten wurden im Kapitel 3 und im Anhang A verwendet.

- *PCDTBT:PC<sub>70</sub>BM*

- *PCDTBT* von 1-Material oder Ossila Ltd.

Als Polymer:Fulleren Mischung wurde Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (*PCDTBT*) (1-Material) und Fullerene (*PC<sub>70</sub>BM* (SES Research)) im Verhältnis von 1:4 benutzt. Das Polymer wurde in Chlorbenzol gelöst und für 2,5 Stunden in  $N_2$ -Atmosphäre bei  $80^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde das Fulleren hinzugefügt und weitere 1,5 Stunden gerührt. Die noch warme Lösung ( $70^\circ\text{C}$ ) wurde gefiltert ( $5 \text{ }\mu\text{m}$  PTFE Filter) und bei 2100 rpm für 40 s in  $N_2$  via Spin Coating aufgebracht (Schichtdicke 60 nm). Diese Prozessierung fand im Kapitel 3 und 6 Anwendung.

- *PCDTBT* von PCAS

Die Polymer:Fulleren Mischung aus *PCDTBT* (PCAS) und *PC<sub>70</sub>BM* (Solenne BV) im Verhältnis von 1:4 wurde via Spin-Coating in Stickstoff durch Aufbringen der warmen Lösung ( $90^\circ\text{C}$ ) ( $24 \text{ mg/ml}$ ) in 1,2-Dichlorbenzol mittels PTFE  $0,2 \text{ }\mu\text{m}$  Filter und nachfolgendem Annealing ebenfalls in  $N_2$  bei  $70^\circ\text{C}$  für 15 min prozessiert. Die erreichten Schichtdicken betragen 90 nm. Diese Prozessierung wurde im Kapitel 4 und 5 benutzt.

### B.1.4 Verdampfungsprozesse

Alle Verdampfungsprozesse fanden bei einem Basisdruck von  $10^{-7}$  mbar statt.

- *MoO<sub>3</sub>*

Die thermisch aufgedampften *MoO<sub>3</sub>* Schichten (15 nm) wurden aus Metalloxid-Puder (Alfa Aesar) mittels Effusionszelle, ausgestattet mit einem Bor-Nitrid Tiegel, bei einer Verdampfungsrate von 0,04 nm/s hergestellt.

- Metallische Elektroden

Die metallischen Silberelektroden (100 nm Schichtdicke) wurden durch thermisches Verdampfen unter Verwendung einer Schattenmaske und einer Verdampfungsrate von 0,2 nm/s mittels Wolframschiffchen aufgebracht. Ebenso wurden auch die Kalzium und Aluminium-Schichten für die unipolaren Bauelemente der Kapitel 3, 5 und 4 aufgebracht.

- Silbernanoartikel

Um die Silbernanoartikel aus Kapitel 6 herzustellen, wurde Silber mittels thermischen Verdampfens auf die bereits hergestellte Metalloxidschicht aufgetragen. Durch einen Quarz-Kristall-Monitor konnte eine äquivalente Schichtdicke von 0,5-0,6 nm aufgebracht werden. Die Verdampfungsrate betrug 0,02 nm/s.

### B.1.5 ALD Prozesse

Alle *ALD* Prozesse wurden mit Hilfe einer Beneq TFS 200 (Basisdruck 1,5 mbar) durchgeführt.

- *ZnO*

*ZnO* (*ALD*) wurde bei einer Reaktortemperatur von 100°C aus Diethylzinc und *H<sub>2</sub>O* durch abwechselndes Pulsen von 150 Zyklen (Schichtdicke 30 nm) hergestellt.

- *AZO*

Das Aluminium dotierte *ZnO* (*AZO*) wurde durch ein *ALD*-Nanolaminat bei 100°C Reaktortemperatur durch periodisches Pulsen von 50 Zyklen Diethylzinc und *H<sub>2</sub>O* für *ZnO* und 2 Zyklen von Trimethylaluminum (*TMA*) und *H<sub>2</sub>O* für *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* hergestellt. (Kapitel 3, 4)

Weitere *AZO*-Laminare wurden ebenfalls bei 100°C Reaktortemperatur unter Verwendung von 50 Zyklen Diethylzinc und *H<sub>2</sub>O* für *ZnO* prozessiert. Allerdings wurde in Kapitel 4, zur Variation der Dotierungskonzentration, für die *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Schicht Dimethylaluminum Isopropoxid (*DMAI*) und Wasser verwendet. Für 4% Dotierungskonzentration wurde das Verhältnis von Diethylzinc zu *DMAI* von 50/14 Zyklen gewählt. Für 2,86% Dotierung wurden 50/10 Zyklen, für 2% Dotierung wurden 50/7 Zyklen und für 0,86% Dotierung wurden 50/3 Zyklen verwendet.

- *TiO<sub>x</sub>*

Die *ALD-TiO<sub>x</sub>* Schichten des Kapitels 6 wurden mit Titanium(IV)-isopropoxid und *H<sub>2</sub>O* als Reaktant bei 100°C Reaktortemperatur hergestellt. Dabei betrug die Temperatur der Hot Source für das Titanium(IV)isopropoxid 65°C. Eine Schichtdicke von 20 nm wurde verwendet. In Kapitel 3 wurde als *TiO<sub>x</sub>*-Präkursor Tetrakis(dimethylamino)titanium und als Reaktant *H<sub>2</sub>O* benutzt. Die Reaktortemperatur betrug 100°C und die Hot-Source für den Präkursor wurde auf 65°C erhitzt. Die Schichtdicke betrug 30 nm.

- *SnO<sub>x</sub>*

Für die *SnO<sub>x</sub>* (*ALD*) Schicht wurde der Präkursor Tetrakis(dimethylamino)tin(IV) (*TDMA-Sn*) (Hot-Source Temperatur 45 °C) und Wasser (Raumtemperatur) verwendet. Die Substrattemperatur bei Abscheidung der Schicht betrug 80 oder 100 °C. Typischerweise wird 100 °C benutzt, um die Schicht zu prozessieren. Abweichungen sind in dem jeweiligen Kapitel gekennzeichnet.

## B.2 Messung und Charakterisierung

### Solarzellen

Die Solarzellen wurden an Luft mittels eines Keithley 2400-C SMUs Digital Sourcemeters und eines Sonnensimulators (300 W Newport, AM1.5G,  $100 \text{ mW/cm}^{-2}$ ) charakterisiert. Zusätzlich wurden Langpassfilter und Graustufenfilter eingesetzt.

### Elektrische Eigenschaften

Der Flächenwiderstand wurde mittels Van-der-Pauw-Methode ermittelt. Hall-Messungen wurden an Luft, unter Verwendung eines selbstgebauten Messplatzes mittels eines Elektromagneten mit einer magnetischen Flussdichte von 0,75 T durchgeführt. Die Schichten für die Messung wurden auf Glas abgeschieden.

### Austrittsarbeit

Die Messungen des Oberflächenpotenzials wurde mit einem McAllister KP6500 Kelvin-Probe (KP) System unter kontrollierten Bedingungen (Vakuum ( $10^{-6}$  mbar), purer Sauerstoff, Luft) durchgeführt. Hoch-geordnetes pyrolytisches Graphit mit einer Austrittsarbeit von 4,5 eV wurde als Referenz verwendet.

### XPS

Die Photoelektronenspektren wurden mittels UHV System SoLiAS an der BESSY beamline U49/2-PGM2 unter Verwendung des SPECS Phoibos 150 hemispherical analyzer ermittelt.  $C_{60}$  wurde in-situ mit einer Rate von  $0,1 \text{ \AA/s}$  aus einer Effusionszelle bei einem Basisdruck von  $10^{-9}$  mbar auf 40 nm dicke  $TiO_x$  oder AZO Substrate aufgedampft.  $PC_{60}BM$  wurde via Drop Casting auf die  $TiO_x$  Substrate in ultrareinen Argon-Umgebung, welche direkt am UHV System anschließen, aufgebracht. Die Photoelektronen-Bindungsenergien wurden mittels der Fermi-Kante einer Silberreferenz kalibriert. An Kernlevelspektren wurde der Shirley-Background korrigiert. Gauss-Lorentz zusammen mit Voigt Profilen wurden verwendet, um die Kernlevel Bindungsenergien anzufitten. Für die Messung der Austrittsarbeit wurden ein 6 eV bias angelegt. Das Spektrum wurde mit Photonenenergien von 90 und 600 eV auf-

genommen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Kapitel 3 und im Anhang C einzusehen.

### **Optische Eigenschaften**

Optische Parameter wurden mittels spektraler Ellipsometrie ermittelt (M-2000V from J.A. Wollam). Zur Messung des Transmissions- und des Reflexionsspektrums kam eine Deuterium Halogen Lampe (DH-2000-BAL, Ocean-Optics) und ein Spektrometer mit einer Reichweite von 186 nm bis 1041 nm (USB 2000+XR1-ES) zum Einsatz. Für Transmissionsmessungen wurden Quarzglas Substrate verwendet.

### **REM**

Für die in dieser Arbeit verwendeten REM-Aufnahmen wurde ein Philips XL30S FEG Mikroskop mit Feld Emissions Kathode verwendet.

### **XRD**

Die XRD-Mesungen wurden an einem X'Pert Pro MPD Vollschutz-Defraktometer mit einem Röntgenstrahlenemitter aus Kupfer durchgeführt. Das Defraktometer benutzt für die Messung eine Bragg-Bretano-Geometrie. Es wurde mit einem Öffnungswinkel des Strahls von  $6^\circ$  gearbeitet.

## Anhang C

# Photoelektronenspektroskopie an $TiO_x/C_{60}$ und $AZO/C_{60}$ Grenzflächen

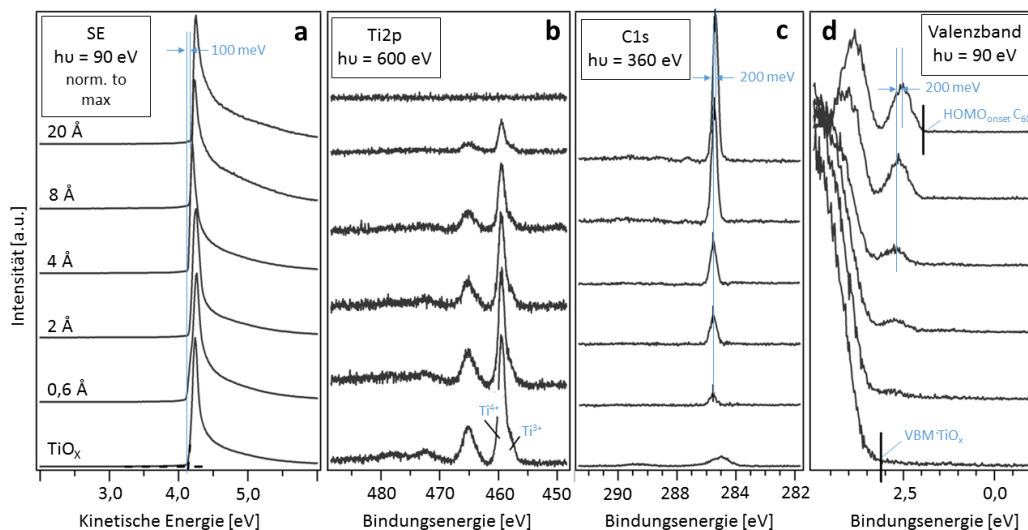
Die nachfolgenden Photoelektronenspektroskopie-Messungen wurden an der Technischen Universität Darmstadt im Fachgebiet Oberflächenforschung in Kooperation unserer DFG-Projektpartner P. Reckers, J. Maibach und Dr. T. Mayer durchgeführt. Die Ergebnisse wurden dem Paper „Overcoming the „Light-Soaking“ Issue in Inverted Organic Solar Cells by the Use of Al:ZnO Electron Extraction Layers“ (Adv. Energy Mater. 2013, 3, 11, 1437-1444) entnommen. Das aus den Messungen resultierende energetische Line Up wurde in Kapitel 3 dieser Arbeit zur Erklärung der UV-Aktivierung bei invertierten organischen Solarzellen mit  $TiO_x$  oder  $AZO$  als *EEL* verwendet.

Die Photoelektronenspektren wurden mittels UHV System SoLiAS an der BESSY beamline U49/2-PGM2 unter Verwendung des SPECS Phoibos 150 hemispherical analyzer ermittelt.  $C_{60}$  wurde in-situ mit einer Rate von 0,1 Å/s aus einer Effusionszelle bei einem Basisdruck von  $10^{-9}$  mbar auf 40 nm dicke  $TiO_x$  oder  $AZO$  Substrate aufgedampft.  $PC_{60}BM$  wurde via Drop Casting auf die  $TiO_x$  Substrate in ultrareiner Argon-Umgebung, welche direkt am UHV System anschießt, aufgebracht. Die Photoelektronen-Bindungsenergien wurden mittels der Fermi-Kante einer Silberreferenz kali-



briert. An Kernlevelspektren wurde der Shirley-Background korrigiert. Gauss-Lorentz zusammen mit Voigt Profilen wurden verwendet, um die Kernlevel Bindungsenergien anzufitten. Für die Messung der Austrittsarbeit wurden ein 6 eV bias angelegt. Das Spektrum wurde mit Photonenenergien von 90 und 600 eV aufgenommen.

Um die energetischen Barrieren, welche in invertierten Solarzellen bei Verwendung von *EELs* entstehen können, genauer zu bestimmen, wurde die elektronische Struktur an der *TiO<sub>x</sub>/Akzeptor-* und der *AZO/Akzeptor-Grenzfläche* mittels synchrotron-induzierter *PES* untersucht. Als Akzeptor wurde *C<sub>60</sub>* verwendet, da dieser in-situ (in Ultrahochvakuum (*UHV*)) schrittweise aufgedampft werden kann. Vergleichsweise ist zudem die elektronische Struktur eines flüssigprozessierten *PC<sub>60</sub>BM* Films charakterisiert worden. Um bei der Untersuchung mögliche quelleninduzierte Artefakte zu minimieren, z.B. die Reduktion des Metalloxids, wurde durch Drosseln der wellenförmigen Strahlenlinie und durch Begrenzen der Expositionsdauer der Probe die Photonenflussdichte so minimiert, dass gerade noch ein *PES* Spektrum aufgenommen werden konnte.



**Abbildung C.1:** Sekundärelektronen Emissionskante (a), *Ti2p* Kernlevel Emissionsspektrum (b), *C1s* Kernlevel Emissionsspektrum (c) und Valenzbandspektrum (d) im Verlauf der Formation der *TiO<sub>x</sub>/C<sub>60</sub>* Zwischenschicht.

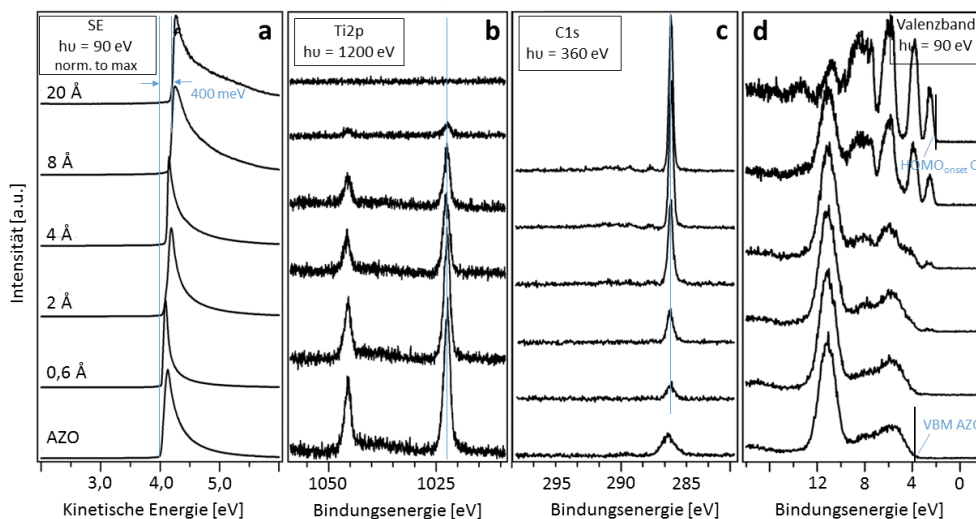
Die Entwicklung der Spektren bei Schichtwachstum des *C<sub>60</sub>* Akzeptors

wird in Abbildung C.1 gezeigt. Diese beinhaltet die Sekundärelektron Emissionskante (Abbildung C.1a), die  $Ti2p$  Kern-Level Emission (Abbildung C.1b), die  $C1s$  Kernemissionen (Abbildung C.1c) und die Valenzbandkante in der  $TiO_x/C_{60}$  Region (Abbildung C.1d). Bei den gezeigten Kernniveaus ist der Shirley-Hintergrund<sup>[239]</sup> abgezogen worden, und Bindungsenergien wurden mittels Lorentz-Gauß angefitet. Die  $Ti2p$  Dublettenemission zeigt eine  $Ti2p^{3/2}$  Hauptemission bei 459,5 eV und eine Teilemission mit einer chemischen Verschiebung von 1,3 eV (Abbildung C.1b). Ähnliche Bindungsenergien sind für nano-poröse anatase  $TiO_2$  Proben<sup>[240]</sup> veröffentlicht worden und wurden  $Ti^{4+}$  aufgrund von stöchiometrischem  $TiO_2$  und  $Ti^{3+}$  aufgrund von Sauerstoff-Oberflächendefekten zugeordnet. Während des Aufwachsens der Schichtdicke von  $C_{60}$  bleibt die  $Ti2p$  Bindungsenergie unverändert. Das bedeutet, dass das Fermi-Niveau konstant bleibt. Auch das  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$  Verhältnis bleibt unverändert. Um die formalen Schichtdicken von  $C_{60}$  0,6; 2; 4; 8 und 20 Å abzuleiten, wurde die  $Ti2p$  Dämpfung hinzugezogen. Die  $C_{60}$   $C1s$  Emission (Abbildung C.1c) verschiebt sich mit zunehmender Dicke um 0,2 eV zur niedrigeren Bindungsenergie beginnend bei 285,5 eV. Die  $C1s$  Emission ohne  $C_{60}$  Auftrag zeigt Reste des organischen Präkursors in der  $TiO_x$ -Schicht.

Spektren zur Valenzbandkante, die im Laufe der zunehmenden  $C_{60}$ -Abscheidung (Anregungsenergie 90 eV) gemessen wurden, werden in der Abbildung C.1d gezeigt. Die  $C_{60}$   $HOMO$  Emission ist bereits nach Auftrag von weniger als ein Ångström ersichtlich. Bei steigender Schichtdicke nimmt die  $HOMO$  Bindungsenergie jedoch kontinuierlich um insgesamt 0,2 eV ab. An der Endposition befindet sich die  $HOMO$  Bandkante bei 2,1 eV. Die Austrittsarbeit wird durch die kinetische Energie der sekundären Elektronenemissionskanten bei einer Anregungsenergie von 90 eV direkt bestimmt (Abbildung C.1a). Die hier ermittelte Austrittsarbeit für  $TiO_x$  beträgt 4,3 eV und stimmt somit mit den Ergebnissen der vorab durchgeführten Kelvin Probe Messung überein. Während des Auftrags von  $C_{60}$  nimmt die Austrittsarbeit bis 4,4 eV zu. Dies entspricht dem Wert des unabsichtlich n-dotierten ursprünglichen  $C_{60}$ s. Werte für die  $C1s$  Emission, der Position der  $C_{60}$   $HOMO$ -Bandkante und der Austrittsarbeit stimmen im Wesentlichen mit früheren Ergebnissen überein.<sup>[241]</sup>

An der Grenzfläche  $TiO_x/C_{60}$  befindet sich das  $C_{60}$   $HOMO$ -Niveau 0,8 eV über dem Valenzbandmaximum des Metalloxids. Die resultierende elektroni-

sche Struktur der  $TiO_x/C_{60}$  Grenzfläche ist im Banddiagramm (Abbildung 3.6a, Kapitel 3) zusammengefasst.



**Abbildung C.2:** Sekundärelektronen Emissionskante (a),  $Zn2p$  Kernlevel Emissionsspektrum (b),  $C1s$  Kernlevel Emissionsspektrum (c) und Valenzbandspektrum (d) im Verlauf der Formation der  $AZO/C_{60}$  Zwischenschicht.

Die entsprechenden Spektren der  $AZO/C_{60}$ -Grenzfläche werden in der Abbildung C.2 gezeigt. Im Laufe des  $C_{60}$  Auftrags zeigt die  $Zn2p^{3/2}$  Emission (Abbildung C.2b) eine unveränderliche Bindungsenergie von 1022,5 eV. Dies entspricht literaturbekannten Werten für  $ALD$  prozessiertes  $AZO$ <sup>[242]</sup>. Auch hier wurde die  $Zn2p$ -Dämpfung verwendet, um den  $C_{60}$  Einschluss zu ermitteln. Die  $C_{60}$   $C1s$  Emissionsbindungsenergie bei 285,3 eV bleibt unverändert im Laufe der  $C_{60}$  Abscheidung (für die Bestimmung der Bindungsenergie ist die Emission des Präkursor  $C1s$  abgezogen worden). Die lineare Extrapolation der ursprünglichen  $AZO$  Valenzbandemission gibt ein Valenzbandmaximum bei 3,2 eV an. Die  $C_{60}$   $HOMO$  Bandkante wird bei 2,1 eV (Abbildung C.2d) gefunden. Gemäß der  $C_{60}$   $C1s$  Kernniveauemission ist die  $HOMO$  Bandkante im Laufe des  $C_{60}$  Auftrags unverändert. Die Austrittsarbeit ändert sich von 4,0 eV für  $AZO$  zu 4,4 eV durch unabsichtliche n-Dotierung des ursprünglichen  $C_{60}$ . Die resultierende elektronische Struktur der  $AZO/C_{60}$ -Grenzfläche ist in Abbildung 3.6b, Kapitel 3 zusammengefasst.

# Literaturverzeichnis

- [1] N. S. Lewis. Powering the Planet. *MRS Bulletin*, 32(10):808–820, 2007.
- [2] BP p.l.c. BP Energy Outlook 2035, 2015.
- [3] A. R. Brandt. Testing Hubbert. *Energy Policy*, 35:3074–3088, 2007.
- [4] I. Lindner. Lasst uns Sonne tanken, 2014.
- [5] N. Jungbluth, R. Dones, and R. Frischknecht. Life Cycle Assessment of Photovoltaics; Update of the ecoinvent Database. *MRS Proceedings*, 1041:1041–R01–03, 2007.
- [6] A. Parretta, H. Yakubu, F. Ferrazza, P.P. Altermatt, M.A. Green, and J. Zhao. Optical loss of photovoltaic modules under diffuse light. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 75(3-4):497–505, 2003.
- [7] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23(1):1–9, 2015.
- [8] J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C. Chen, J. Gao, G. Li, and Y. Yang. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. *Nature communications*, 4:1446, 2013.
- [9] N. Espinosa, R. García-Valverde, A. Urbina, F. Lenzmann, M. Mancaeu, D. Angmo, and F. C. Krebs. Life cycle assessment of ITO-free flexible polymer solar cells prepared by roll-to-roll coating and printing. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 97:3–13, 2012.

- [10] L. Yang, T. Zhang, H. Zhou, S.C. Price, B. J. Wiley, and W. You. Solution-processed flexible polymer solar cells with silver nanowire electrodes. *ACS applied materials & interfaces*, 3(10):4075–84, 2011.
- [11] J. Ajuria, I. Ugarte, W. Cambarau, I. Etxebarria, R. Tena-Zaera, and R. Pacios. Insights on the working principles of flexible and efficient ITO-free organic solar cells based on solution processed Ag nanowire electrodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 102:148–152, 2012.
- [12] D. Angmo and F. C. Krebs. Flexible ITO-free polymer solar cells. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(1):1–14, 2013.
- [13] Z. Duan, S. Fujii, Z. Liu, T. Okukawa, A. Yoshida, Y. Yanagi, H. Kaitaura, G. Zhao, and Y. Nishioka. Flexible Organic Solar Cells Based on Spin-Coated Blend Films of a Phenylene-Thiophene Oligomer Derivative and PCBM. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 578(1):78–87, 2013.
- [14] H.-P. Jen, M.-H. Lin, L.-L. Li, H.-P. Wu, W.-K. Huang, P.-J. Cheng, and E. W.-G. Diau. High-performance large-scale flexible dye-sensitized solar cells based on anodic TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *ACS applied materials & interfaces*, 5(20):10098–104, 2013.
- [15] J. Yun, W. Wang, T. S. Bae, Y. H. Park, Y. C. Kang, D. H. Kim, S. Lee, G. H. Lee, M. Song, and J. W. Kang. Preparation of flexible organic solar cells with highly conductive and transparent metal-oxide multilayer electrodes based on silver oxide. *ACS Appl Mater Interfaces*, 5(20):9933–9941, 2013.
- [16] D. J. Lipomi, B. C.-K. Tee, M. Vosgueritchian, and Z. Bao. Stretchable organic solar cells. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 23(15):1771–5, 2011.
- [17] M. Kaltenbrunner, M.S. White, E. D. Glowacki, T. Sekitani, T. Someya, N. Sariciftci, and S. Bauer. Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility. *Nature Communications*, 3:770, 2012.
- [18] T. Winkler, H. Schmidt, H. Flügge, F. Nikolayzik, I. Baumann, S. Schmale, T. Weimann, P. Hinze, H. H. Johannes, T. Rabe, S. Hamwi, T. Riedl, and W. Kowalsky. Efficient large area semitransparent organic

- solar cells based on highly transparent and conductive ZTO/Ag/ZTO multilayer top electrodes. *Organic Electronics: physics, materials, applications*, 12(10):1612–1618, 2011.
- [19] J. Meiss, K. Leo, M. K. Riede, C. Uhrich, W.-M. Gnehr, S. Sonntag, and M. Pfeiffer. Efficient semitransparent small-molecule organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 95(21):213306, 2009.
- [20] J. Meiss, T. Menke, K. Leo, C. Uhrich, W. M. Gnehr, S. Sonntag, M. Pfeiffer, and M. Riede. Highly efficient semitransparent tandem organic solar cells with complementary absorber materials. *Applied Physics Letters*, 99(4):043301, 2011.
- [21] F. Guo, X. Zhu, K. Forberich, J. Krantz, T. Stubhan, M. Salinas, M. Halik, S. Spallek, B. Butz, E. Spiecker, T. Ameri, N. Li, P. Kubis, D. M. Guldi, G. J. Matt, and C. J. Brabec. ITO-free and fully solution-processed semitransparent organic solar cells with high fill factors. *Advanced Energy Materials*, 3(8):1062–1067, 2013.
- [22] K. Forberich, F. Guo, C. Bronnbauer, and C. J. Brabec. Efficiency Limits and Color of Semitransparent Organic Solar Cells for Application in Building-Integrated Photovoltaics. *Energy Technology*, 3(10):1051–1058, 2015.
- [23] F. R. Zhu. *Semitransparent Organic Solar Cells*. Springer Verlag, 2015.
- [24] P. Cheng and Xi. Zhan. Stability of organic solar cells: challenges and strategies. *Chemical Society Reviews*, 45(9):2544–2582, 2016.
- [25] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, and H. Yan. Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells. *Nature communications*, 5:5293, 2014.
- [26] Z. Liang, Q. Zhang, L. Jiang, and G. Cao. ZnO cathode buffer layers for inverted polymer solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 8(12):3442–3476, 2015.
- [27] L. K. Jagadamma, M. Abdelsamie, A. El Labban, E. Aresu, G. O. Ngongang Ndjawa, D. H. Anjum, D. Cha, P. M. Beaujuge, and A. Amassian. Efficient inverted bulk-heterojunction solar cells from

- low-temperature processing of amorphous ZnO buffer layers. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(33):13321, 2014.
- [28] H. Schmidt, K. Zilberberg, S. Schmale, H. Flugge, T. Riedl, and W. Kowalsky. Transient characteristics of inverted polymer solar cells using titaniumoxide interlayers. *Applied Physics Letters*, 96(24):243305, 2010.
- [29] J. Gilot, I. Barbu, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen. The use of ZnO as optical spacer in polymer solar cells: Theoretical and experimental study. *Applied Physics Letters*, 91(11):113520, 2007.
- [30] S. B. Dkhil, D. Duché, M. Gaceur, A. K. Thakur, F. B. Aboura, L. Escoubas, J.-J. Simon, A. Guerrero, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, Q. Bao, M. Fahlman, C. Videlot-Ackermann, O. Margeat, and J. Ackermann. Interplay of Optical, Morphological, and Electronic Effects of ZnO Optical Spacers in Highly Efficient Polymer Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 4(18):1400805, 2014.
- [31] J. Kim, G. Kim, Y. Choi, J. Lee, S. H. Park, and K. Lee. Light-soaking issue in polymer solar cells: Photoinduced energy level alignment at the sol-gel processed metal oxide and indium tin oxide interface. *Journal of Applied Physics*, 111(11):114511, 2012.
- [32] M. R. Lilliedal, A. J. Medford, M. V. Madsen, K. Norrman, and F. C. Krebs. The effect of post-processing treatments on inflection points in current-voltage curves of roll-to-roll processed polymer photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(12):2018–2031, 2010.
- [33] R. Steim, S. A. Choulis, P. Schilinsky, and C. J. Brabec. Interface modification for highly efficient organic photovoltaics. *Applied Physics Letters*, 92(9):93303, 2008.
- [34] C. S. Kim, S. S. Lee, E. D. Gomez, J. B. Kim, and Y. L. Loo. Transient photovoltaic behavior of air-stable, inverted organic solar cells with solution-processed electron transport layer. *Applied Physics Letters*, 94(11):113302, 2009.
- [35] S. Sista, M.-H. Park, Z. Hong, Y. Wu, J. Hou, W. L. Kwan, G. Li, and Y. Yang. Highly Efficient Tandem Polymer Photovoltaic Cells. *Advanced Materials*, 22(3):380–383, 2010.

- [36] J. Gilot, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen. Double and triple junction polymer solar cells processed from solution. *Applied Physics Letters*, 90(14):143512, 2007.
- [37] F. J. Lim, Y. T. Set, A. Krishnamoorthy, J. Ouyang, J. Luther, and G. W. Ho. Addressing the light-soaking issue in inverted organic solar cells using chemical bath deposited fluorinated TiO<sub>x</sub> electron transport layer. *J. Mater. Chem. A*, 3(1):314–322, 2015.
- [38] K. Leo. Organic semiconductor world, 2016.
- [39] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, and D. Meissner. Optical constants of conjugated polymer/fullerene based bulk-heterojunction organic solar cells. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 385(1):233–239, 2002.
- [40] J. L. Bredas and G. B. Street. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. *Accounts of Chemical Research*, 18(10):309–315, 1985.
- [41] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.-L. Brédas. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chemical Reviews*, 107(4):926–952, 2007.
- [42] J. L. Bredas, J. E. Norton, J. Cornil, and V. Coropceanu. Molecular Understanding of Organic Solar Cells: The Challenges. *Accounts of Chemical Research*, 42(11):1691–1699, 2009.
- [43] H. Sirringhaus. Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials*, 17(20):2411–2425, 2005.
- [44] C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Masearo. Organic thin-film transistors: A review of recent advances. *IBM Journal of Research and Development*, 45(1):11–27, 2001.
- [45] N. Tessler, Y. Preezant, N. Rappaport, and Y. Roichman. Charge Transport in Disordered Organic Materials and Its Relevance to Thin-Film Devices: A Tutorial Review. *Advanced Materials*, 21(27):2741–2761, 2009.
- [46] J. H. Schön, C. Kloc, and B. Batlogg. Universal Crossover from Band to Hopping Conduction in Molecular Organic Semiconductors. *Physical Review Letters*, 86(17):3843–3846, 2001.



- 
- [47] R. N. Marks, J. J. M. Halls, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, and A. B. Holmes. The photovoltaic response in poly(p-phenylene vinylene) thin-film devices. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(7):1379–1394, 1994.
- [48] S. Barth and H. Bässler. Intrinsic Photoconduction in PPV-Type Conjugated Polymers. *Physical Review Letters*, 79(22):4445–4448, 1997.
- [49] B A Gregg. Excitonic solar cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(20):4688–4698, 2003.
- [50] T. J. Savenije, J. M. Warman, and Al. Goossens. Visible light sensitisation of titanium dioxide using a phenylene vinylene polymer. *Chemical Physics Letters*, 287(1-2):148–153, 1998.
- [51] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, and O. Inganäs. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. *Journal of Applied Physics*, 86(1):487–496, 1999.
- [52] M. Stoessel, G. Wittmann, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blässing, W. Roth, H. Klausmann, W. Rogler, J. Simmerer, A. Winnacker, M. Inbasekaran, and E. P. Woo. Cathode-induced luminescence quenching in polyfluorenes. *Journal of Applied Physics*, 87(9):4467, 2000.
- [53] J.-M. Nunzi. Organic photovoltaic materials and devices. *Comptes Rendus Physique*, 3(4):523–542, 2002.
- [54] B. Schweitzer and H. Bassler. Excitons in conjugated polymers. *Synthetic Metals*, 109(1-3):1–6, 2000.
- [55] A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, A. Gugel, and K. Mullen. Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer fullerene blends and heterostructures. *Physical Review B*, 59(23):15346–15351, 1999.
- [56] G. Zerza, C.J. Brabec, G. Cerullo, S. De Silvestri, and N.S. Sariciftci. Ultrafast charge transfer in conjugated polymer-fullerene composites. *Synthetic Metals*, 119(1-3):637–638, 2001.
- [57] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science*, 258(5087):1474–1476, 1992.

- [58] L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger, and F. Wudl. Photoexcitation spectroscopy of conducting-polymer–C 60 composites: Photoinduced electron transfer. *Physical Review B*, 47(20):13835–13842, 1993.
- [59] X. Wei, Z. V. Vardeny, N. S. Sariciftci, and A. J. Heeger. Absorption-detected magnetic-resonance studies of photoexcitations in conjugated-polymer/C-60 composites. *Physical Review B*, 53(5):2187–2190, 1996.
- [60] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, and F. Wudl. Semiconducting polymers (as donors) and buckminsterfullerene (as acceptor): photoinduced electron transfer and heterojunction devices. *Synthetic Metals*, 59(3):333–352, 1993.
- [61] V. Dyakonov, G. Zorinants, M. Scharber, C. J. Brabec, R. A. J. Janssen, J. C. Hummelen, and N. S. Sariciftci. Photoinduced charge carriers in conjugated polymer–fullerene composites studied with light-induced electron-spin resonance. *Physical Review B*, 59(12):8019–8025, 1999.
- [62] J. De Ceuster, E. Goovaerts, A. Bouwen, J. C. Hummelen, and V. Dyakonov. High-frequency (95 GHz) electron paramagnetic resonance study of the photoinduced charge transfer in conjugated polymer-fullerene composites. *Physical Review B*, 64(19):195206, 2001.
- [63] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. Polymer Photovoltaic Cells - Enhanced Efficiencies Via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, 270(5243):1789–1791, 1995.
- [64] R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. S. Liu, and J. M. J. Frechet. Controlling the field-effect mobility of regioregular polythiophene by changing the molecular weight. *Advanced Materials*, 15(18):1519, 2003.
- [65] A. Zen, J. Pflaum, S. Hirschmann, W. Zhuang, F. Jaiser, U. Asawapirrom, J. P. Rabe, U. Scherf, and D. Neher. Effect of Molecular Weight and Annealing of Poly(3-hexylthiophene)s on the Performance of Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Functional Materials*, 14(8):757–764, 2004.

- [66] J. Peet, C. Soci, R. C. Coffin, T. Q. Nguyen, A. Mikhailovsky, D. Moses, and G. C. Bazan. Method for increasing the photoconductive response in conjugated polymer/fullerene composites. *Applied Physics Letters*, 89(25):252105, 2006.
- [67] W. Wang, H. B. Wu, C. Y. Yang, C. Luo, Y. Zhang, J. W. Chen, and Y. Cao. High-efficiency polymer photovoltaic devices from regioregular-poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and [6,6]-phenyl-C[<sub>61</sub>]-butyric acid methyl ester processed with oleic acid surfactant. *Applied Physics Letters*, 90(18):183512, 2007.
- [68] F. Padinger, R.S. Rittberger, and N.S. Sariciftci. Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 13(1):85–88, 2003.
- [69] K. Zilberberg. *Solution-processed charge extraction interlayers and electrodes for organic solar cells*. PhD thesis, Bergische Universität Wuppertal, 2014.
- [70] B. A. Gregg and M. C. Hanna. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation. *Journal of Applied Physics*, 93(6):3605–3614, 2003.
- [71] V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, and M. T. Rispen. Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer : fullerene bulk heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 94(10):6849–6854, 2003.
- [72] B. Kippelen and J.-L. Brédas. Organic photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, 2(3):251, 2009.
- [73] I. Riedel, J. Parisi, V. Dyakonov, L. Lutsen, D. Vanderzande, and J. C. Hummelen. Effect of Temperature and Illumination on the Electrical Characteristics of Polymer–Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 14(1):38–44, 2004.
- [74] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, and J. C. Scott. Photovoltaic measurement of the built-in potential in organic light emitting diodes and photodiodes. *Journal of Applied Physics*, 84(3):1583, 1998.

- [75] J. Liu, J. Liu, Y. Shi, Y. Shi, Y. Yang, and Y. Yang. Solvation Induced Morphology Effects on the Performance of Polymer Based Photovoltaic Devices. *Adv. Funct. Mater.*, 11(6):420, 2001.
- [76] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, and M. G. van Munster. Electric-field and temperature dependence of the hole mobility in poly(p-phenylene vinylene). *Physical Review B*, 55(2):R656–R659, 1997.
- [77] B. Chen, X. Qiao, C. M. Liu, C. Zhao, H. C. Chen, K. H. Wei, and B. Hu. Effects of bulk and interfacial charge accumulation on fill factor in organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 102(19):5–9, 2013.
- [78] G. F. A. Dibb, F. C. Jamieson, A. Maurano, J. Nelson, and J. R. Durrant. Limits on the Fill Factor in Organic Photovoltaics: Distinguishing Nongeminate and Geminate Recombination Mechanisms. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(5):803–808, 2013.
- [79] B. Qi and J. Wang. Fill factor in organic solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(23):8972, 2013.
- [80] W. Tress, A. Merten, M. Furno, M. Hein, K. Leo, and M. Riede. Correlation of Absorption Profile and Fill Factor in Organic Solar Cells: The Role of Mobility Imbalance. *Advanced Energy Materials*, 3(5):631–638, 2013.
- [81] W. Tress, S. Corvers, K. Leo, and M. Riede. Investigation of driving forces for charge extraction in organic solar cells: Transient photocurrent measurements on solar cells showing s-shaped current-voltage characteristics. *Advanced Energy Materials*, 3(7):873–880, 2013.
- [82] V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, and P. W. M. Blom. Effect of metal electrodes on the performance of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 85(6):970, 2004.
- [83] Jonas Hanisch. *Optimierung von Kathoden und Zwischenschichten für Polymersolarzellen*. PhD thesis, Karlsruher Institut für Technologie, 2009.
- [84] I. D. Parker. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 75(3):1656, 1994.

- [85] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki. Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Advanced Materials*, 11(8):605–625, jun 1999.
- [86] Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov, P. Soukiassian, V. Bulovic, and S. R. Forrest. Chemistry and electronic properties of metal-organic semiconductor interfaces: Al, Ti, In, Sn, Ag, and Au on PTCDA. *Physical Review B*, 54(19):13748–13758, 1996.
- [87] L. Yan and Y. Gao. Interfaces in organic semiconductor devices. *Thin Solid Films*, 417(1-2):101–106, 2002.
- [88] N. Koch, A. Kahn, J. Ghijsen, J.-J. Pireaux, J. Schwartz, R. L. Johnson, and A. Elschner. Conjugated organic molecules on metal versus polymer electrodes: Demonstration of a key energy level alignment mechanism. *Applied Physics Letters*, 82(1):70, 2003.
- [89] S. C. Veenstra and H. T. Jonkman. Energy-level alignment at metal-organic and organic-organic interfaces. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(21):2549–2560, 2003.
- [90] F. C. Krebs. Stability, degradation, and operational lifetimes of fully solution R2R processed flexible polymer solar cells. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 238, 2009.
- [91] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, and J. Nelson. Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer: fullerene solar cell blends. *Nature Materials*, 7(2):158–164, 2008.
- [92] Y. Yao, J. H. Hou, Z. Xu, G. Li, and Y. Yang. Effect of solvent mixture on the nanoscale phase separation in polymer solar cells. *Advanced Functional Materials*, 18(12):1783–1789, 2008.
- [93] R. Steim, F. R. Kogler, and C. J. Brabec. Interface materials for organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 20(13):2499–2512, 2010.
- [94] S. Chen, J. R. Manders, S. W. Tsang, and F. So. Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22(46):24202–24212, 2012.

- 
- [95] J. Blochwitz, T. Fritz, M. Pfeiffer, K. Leo, D.M. Alloway, P.A. Lee, and N.R. Armstrong. Interface electronic structure of organic semiconductors with controlled doping levels. *Organic Electronics*, 2(2):97–104, 2001.
- [96] J. Maibach, E. Mankel, T. Mayer, and W. Jaegermann. Synchrotron induced photoelectron spectroscopy on drop casted donor/acceptor bulk heterojunction: Orbital energy line up in DH6T/PCBM blends. *Surface Science*, 612:L9–L11, 2013.
- [97] I. G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz, and A. Kahn. Organic semiconductor interfaces: electronic structure and transport properties. *Applied Surface Science*, 166(1-4):354–362, 2000.
- [98] J. Hwang, A. Wan, and A. Kahn. Energetics of metal-organic interfaces: New experiments and assessment of the field. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 64(1-2):1–31, 2009.
- [99] M. Grätzel, U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, and H. Spreitzer. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature*, 395(6702):583–585, 1998.
- [100] B. O'Regan and M. Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*, 353(6346):737–740, 1991.
- [101] T. Kuwabara, T. Nakayama, K. Uozumi, T. Yamaguchi, and K. Takahashi. Highly durable inverted-type organic solar cell using amorphous titanium oxide as electron collection electrode inserted between ITO and organic layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(11):1476–1482, 2008.
- [102] G. Dennler, Markus C. Scharber, and Christoph J. Brabec. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials*, 21(13):1323–1338, 2009.
- [103] S. Trost, T. Becker, K. Zilberberg, A. Behrendt, A. Polywka, R. Heiderhoff, P. Gorrn, and T. Riedl. Plasmonically sensitized metal-oxide electron extraction layers for organic solar cells. *Scientific reports*, 5:7765, 2015.

- [104] K. Zilberberg, S. Trost, H. Schmidt, and T. Riedl. Solution processed vanadium pentoxide as charge extraction layer for organic solar cells. *Advanced Energy Materials*, 1(3):377–381, 2011.
- [105] K. Zilberberg, S. Trost, J. Meyer, A. Kahn, A. Behrendt, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, and T. Riedl. Inverted organic solar cells with sol-gel processed high work-function vanadium oxide hole-extraction layers. *Advanced Functional Materials*, 21(24):4776–4783, 2011.
- [106] S. Trost, K. Zilberberg, A. Behrendt, and T. Riedl. Room-temperature solution processed SnOx as an electron extraction layer for inverted organic solar cells with superior thermal stability. *Journal of Materials Chemistry*, 22(32):16224, 2012.
- [107] K. Zilberberg, J. Meyer, and T. Riedl. Solution processed metal-oxides for organic electronic devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(32):4796–4815, 2013.
- [108] T. B. Yang, M. Wang, Y. Cao, F. Huang, L. Huang, J. B. Peng, X. Gong, S. Z. D. Cheng, and Y. Cao. Polymer Solar Cells with a Low-Temperature-Annealed Sol-Gel-Derived MoOx Film as a Hole Extraction Layer. *Advanced Energy Materials*, 2(5):523–527, 2012.
- [109] T. Stubhan, J. Krantz, N. Li, F. Guo, I. Litzov, M. Steidl, M. Richter, G. J. Matt, and C. J. Brabec. High fill factor polymer solar cells comprising a transparent, low temperature solution processed doped metal oxide/metal nanowire composite electrode. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 107:248–251, 2012.
- [110] G. Kim, J. Kong, J. Kim, H. Kang, H. Back, H. Kim, and K. Lee. Overcoming the Light-Soaking Problem in Inverted Polymer Solar Cells by Introducing a Heavily Doped Titanium Sub-Oxide Functional Layer. *Advanced Energy Materials*, 5(3):1401298, 2015.
- [111] S. Trost, K. Zilberberg, A. Behrendt, A. Polywka, P. Görrn, P. Reckers, J. Maibach, T. Mayer, and T. Riedl. Overcoming the “Light-Soaking” issue in inverted organic solar cells by the use of Al:Zno electron extraction layers. *Advanced Energy Materials*, 3(11):1437–1444, 2013.

- [112] V. Zardetto, T. M. Brown, A. Reale, and A. Di Carlo. Substrates for flexible electronics: A practical investigation on the electrical, film flexibility, optical, temperature, and solvent resistance properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49(9):638–648, 2011.
- [113] E. Klampaftis, D. Ross, K. R. McIntosh, and B. S. Richards. Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(8):1182–1194, 2009.
- [114] N. Chander, A. F. Khan, P. S. Chandrasekhar, E. Thouti, S. K. Swami, V. Dutta, and V. K. Komarala. Reduced ultraviolet light induced degradation and enhanced light harvesting using YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> down-shifting nano-phosphor layer in organometal halide perovskite solar cells. *Applied Physics Letters*, 105(3):033904, 2014.
- [115] B. Beyer and K. Leo. Efficiency increase of organic solar cells with emissive light-in-coupling layers. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(41):10830–10836, 2015.
- [116] H. Hintz, H. J. Egelhaaf, L. Lüer, J. Hauch, H. Peisert, and T. Chassé. Photodegradation of P3HT—A Systematic Study of Environmental Factors. *Chemistry of Materials*, 23(2):145–154, 2010.
- [117] M. Manceau, S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Guillerez, and N. Lemaître. Effects of long-term UV–visible light irradiation in the absence of oxygen on P3HT and P3HT:PCBM blend. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(10):1572–1577, 2010.
- [118] T. Tromholt, M. V. Madsen, J. E. Carle, M. Helgesen, and F. C. Krebs. Photochemical stability of conjugated polymers, electron acceptors and blends for polymer solar cells resolved in terms of film thickness and absorbance. *Journal of Materials Chemistry*, 22(15):7592–7601, 2012.
- [119] M. Jorgensen, K. Norrman, S. A. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen, and F. C. Krebs. Stability of Polymer Solar Cells. *Advanced Materials*, 24(5):580–612, 2012.
- [120] C. Y. Li, T. C. Wen, T. H. Lee, T. F. Guo, J. C. A. Huang, Y. C. Lin, and Y. J. Hsu. An inverted polymer photovoltaic cell with increased



- air stability obtained by employing novel hole/electron collecting layers. *Journal of Materials Chemistry*, 19(11):1643–1647, 2009.
- [121] B. Ecker, H.-J. Egelhaaf, R. Steim, J. Parisi, and E. von Hauff. Understanding S-Shaped Current–Voltage Characteristics in Organic Solar Cells Containing a TiO<sub>x</sub> Interlayer with Impedance Spectroscopy and Equivalent Circuit Analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(31):16333–16337, 2012.
- [122] Y.-J. Kang, C. S. Kim, D. S. You, S. H. Jung, K. Lim, D.-G. Kim, J.-K. Kim, S. H. Kim, Y.-R. Shin, S.-H. Kwon, and J.-W. Kang. Effect of electron transport layer crystallinity on the transient characteristics of inverted organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 99(7):73308, 2011.
- [123] S. Trost. *Masterthesis: Untersuchung invertierter organischer Solarzellen mit flüssig prozessierten funktionellen Metalloxid-Schichten*. PhD thesis, Bergische Universität Wuppertal, 2011.
- [124] S. R. Cowan, P. Schulz, A. J. Giordano, A. Garcia, B. A. MacLeod, S. R. Marder, A. Kahn, D. S. Ginley, E. L. Ratcliff, and D. C. Olson. Chemically controlled reversible and irreversible extraction barriers via stable interface modification of zinc oxide electron collection layer in polycarbazole-based organic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 24(29):4671–4680, 2014.
- [125] J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, G. Li, and Y. Yang. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. *Nature Communications*, 4:1446, 2013.
- [126] P. Arnou, J. W. Bowers, and J. M. Walls. Aluminium-doped zinc oxide deposited by ultrasonic spray pyrolysis for thin film solar cell applications. In *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, pages 0308–0313. IEEE, 2014.
- [127] K. Vernieuwe, D. Cuypers, and K. De Buysser. Ink-Jet Printing of Aqueous Inks for Single-Layer Deposition of Al-Doped ZnO Thin Films. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(4):1353–1359, 2016.

- [128] R. W. Lof, M. A. van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman, and G. A. Sawatzky. Band gap, excitons, and Coulomb interaction in solid C60. *Physical Review Letters*, 68(26):3924–3927, 1992.
- [129] Z.-L. Guan, J. B. Kim, H. Wang, C. Jaye, D. A. Fischer, Y.-L. Loo, and A. Kahn. Direct determination of the electronic structure of the poly(3-hexylthiophene):phenyl-[6,6]-C61 butyric acid methyl ester blend. *Organic Electronics*, 11(11):1779–1785, 2010.
- [130] Y. He, G. Zhao, B. Peng, and Y. Li. High-Yield Synthesis and Electrochemical and Photovoltaic Properties of Indene-C70 Bisadduct. *Advanced Functional Materials*, 20(19):3383–3389, 2010.
- [131] M. C. K. Sellers and E. G. Seebauer. Measurement method for carrier concentration in TiO<sub>2</sub> via the Mott–Schottky approach. *Thin Solid Films*, 519(7):2103–2110, 2011.
- [132] H. Cheun, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, Y. Fang, Y. Cai, H. Li, A. K. Sigdel, J. Meyer, J. Maibach, A. Dindar, Y. Zhou, J. J. Berry, J.-L. Bredas, A. Kahn, K. H. Sandhage, and B. Kippelen. Oriented Growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZnO Nanolaminates for Use as Electron-Selective Electrodes in Inverted Polymer Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 22(7):1531–1538, 2012.
- [133] D.-J. Lee, H.-M. Kim, J.-Y. Kwon, H. Choi, S.-H. Kim, and K.-B. Kim. Structural and Electrical Properties of Atomic Layer Deposited Al-Doped ZnO Films. *Advanced Functional Materials*, 21(3):448–455, 2011.
- [134] P. Banerjee, W.-J. Lee, K.-R. Bae, S.B. Lee, and G. W. Rubloff. Structural, electrical, and optical properties of atomic layer deposition Al-doped ZnO films. *Journal of Applied Physics*, 108(4):043504, 2010.
- [135] J. Adams, G. D. Spyropoulos, M. Salvador, N. Li, S. Strohm, L. Lucera, S. Langner, F. Machui, H. Zhang, T. Ameri, M. M. Voigt, F. C. Krebs, and C. J. Brabec. Air-processed organic tandem solar cells on glass: toward competitive operating lifetimes. *Energy & Environmental Science*, 8(1):169–176, 2015.

- [136] J. Alstrup, M. Jørgensen, A. J. Medford, and F. C. Krebs. Ultra Fast and Parsimonious Materials Screening for Polymer Solar Cells Using Differentially Pumped Slot-Die Coating. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2(10):2819–2827, 2010.
- [137] T. Stubhan, I. Litzov, N. Li, M. Salinas, M. Steidl, G. Sauer, K. Forberich, G. J. Matt, M. Halik, and C. J. Brabec. Overcoming interface losses in organic solar cells by applying low temperature, solution processed aluminum-doped zinc oxide electron extraction layers. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(19):6004–6009, 2013.
- [138] J. You, C.-C. Chen, L. Dou, S. Murase, H.-S. Duan, S. A. Hawks, T. Xu, H. J. Son, L. Yu, G. Li, and Y. Yang. Metal Oxide Nanoparticles as an Electron-Transport Layer in High-Performance and Stable Inverted Polymer Solar Cells. *Advanced Materials*, 24(38):5267–5272, 2012.
- [139] A. Manor, E. A. Katz, T. Tromholt, and F. C. Krebs. Electrical and Photo-Induced Degradation of ZnO Layers in Organic Photovoltaics. *Advanced Energy Materials*, 1(5):836–843, 2011.
- [140] Z. Kam, X. Wang, J. Zhang, and J. Wu. Elimination of Burn-in Open-Circuit Voltage Degradation by ZnO Surface Modification in Organic Solar Cells. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 7(3):1608–1615, 2015.
- [141] M. Prosa, M. Tassarolo, M. Bolognesi, O. Margeat, D. Gedefaw, M. Gacour, C. Videlot-Ackermann, M. R. Andersson, M. Muccini, M. Seri, and J. Ackermann. Enhanced Ultraviolet Stability of Air-Processed Polymer Solar Cells by Al Doping of the ZnO Interlayer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(3):1635–1643, 2016.
- [142] S. Bai, Y. Jin, X. Liang, Z. Ye, Z. Wu, B. Sun, Z. Ma, Z. Tang, J. Wang, U. Würfel, F. Gao, and F. Zhang. Ethanedithiol treatment of solution-processed zno thin films: Controlling the intragap states of electron transporting interlayers for efficient and stable inverted organic photovoltaics. *Advanced Energy Materials*, 5(5):1401606–n/a, 2015. 1401606.
- [143] F. Verbakel, S. C. J. Meskers, and R. A. J. Janssen. Electronic memory effects in diodes from a zinc oxide nanoparticle-polystyrene hybrid material. *Applied Physics Letters*, 89(10):102103, 2006.

- [144] W. J. Maeng, S.-J. Kim, J.-S. Park, K.-B. Chung, and H. Kim. Low temperature atomic layer deposited Al-doped ZnO thin films and associated semiconducting properties. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 30(3):31210, 2012.
- [145] S. Trost, A. Behrendt, T. Becker, A. Polywka, P. Görrn, and T. Riedl. Tin Oxide (SnO<sub>x</sub>) as Universal “Light-Soaking” Free Electron Extraction Material for Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 5(17):1500277, 2015.
- [146] Q. Bao, X. Liu, Y. Xia, F. Gao, L.-D. Kauffmann, O. Margeat, J. Ackermann, and M. Fahlman. Effects of ultraviolet soaking on surface electronic structures of solution processed ZnO nanoparticle films in polymer solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2(41):17676–17682, 2014.
- [147] D. A. Melnick. Zinc Oxide Photoconduction, an Oxygen Adsorption Process. *The Journal of Chemical Physics*, 26(5):1136–1146, 1957.
- [148] W. H. Hirschwald. Zinc oxide: an outstanding example of a binary compound semiconductor. *Accounts of Chemical Research*, 18(8):228–234, 1985.
- [149] M. Batzill, K. Katsiev, and U. Diebold. Tuning the oxide/organic interface: Benzene on SnO<sub>2</sub>(101). *Applied Physics Letters*, 85(23):5766, 2004.
- [150] M. Batzill and U. Diebold. Surface studies of gas sensing metal oxides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(19):2307–2318, 2007.
- [151] M. Batzill, K. Katsiev, J. M. Burst, Y. Losovyj, W. Bergermayer, I. Tanaka, and U. Diebold. Tuning surface properties of SnO<sub>2</sub>(101) by reduction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(9-10):1923–1929, 2006.
- [152] A. Behrendt, C. Friedenberger, T. Gahlmann, S. Trost, T. Becker, K. Zilberberg, A. Polywka, P. Görrn, and T. Riedl. Highly Robust Transparent and Conductive Gas Diffusion Barriers Based on Tin Oxide. *Advanced Materials*, 27(39):5961–5967, 2015.
- [153] S. Semancik and D. F. Cox. Fundamental characterization of clean and gas-dosed tin oxide. *Sensors and Actuators*, 12(2):101–106, 1987.

- [154] T. Nagata, O. Bierwagen, M. E. White, M.-Y. Tsai, and J. S. Speck. Study of the Au Schottky contact formation on oxygen plasma treated n-type SnO<sub>2</sub> (101) thin films. *Journal of Applied Physics*, 107(3):33707, 2010.
- [155] S. K. Vasheghani Farahani, T. D. Veal, J. J. Mudd, D. O. Scanlon, G. W. Watson, O. Bierwagen, M. E. White, J. S. Speck, and C. F. McConville. Valence-band density of states and surface electron accumulation in epitaxial SnO<sub>2</sub> films. *Physical Review B*, 90(15):155413, 2014.
- [156] M. Batzill and U. Diebold. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 79(2-4):47–154, 2005.
- [157] M. Kroger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, and A. Kahn. Role of the deep-lying electronic states of MoO<sub>3</sub> in the enhancement of hole-injection in organic thin films. *Applied Physics Letters*, 95(12):123301, 2009.
- [158] J. Reinhardt, M. Grein, C. Bühler, M. Schubert, and U. Würfel. Identifying the Impact of Surface Recombination at Electrodes in Organic Solar Cells by Means of Electroluminescence and Modeling. *Advanced Energy Materials*, 4(11):n/a–n/a, 2014.
- [159] D. Zhang, W. C. H. Choy, F. Xie, W.E. I. Sha, X. Li, B. Ding, K. Zhang, F. Huang, and Y. Cao. Plasmonic Electrically Functionalized TiO<sub>2</sub> for High-Performance Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 23(34):4255–4261, 2013.
- [160] J. Heo, A. S. Hock, and R. G. Gordon. Low Temperature Atomic Layer Deposition of Tin Oxide. *Chemistry of Materials*, 22(17):4964–4973, 2010.
- [161] B. Thiel and R. Helbig. Growth of SnO<sub>2</sub> single crystals by a vapour phase reaction method. *Journal of Crystal Growth*, 32(2):259–264, feb 1976.
- [162] M. N. Mullings, C. Hagglund, and S. F. Bent. Tin oxide atomic layer deposition from tetrakis(dimethylamino)tin and water. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 31(6), 2013.

- [163] D. Choi and J. Park. Highly conductive SnO<sub>2</sub> thin films deposited by atomic layer deposition using tetrakis-dimethyl-amine-tin precursor and ozone reactant. *Surface and Coatings Technology*, 259:238–243, 2014.
- [164] J. Isidorsson, C. G. Granqvist, K. von Rottkay, and M. Rubin. Ellipsometry on sputter-deposited tin oxide films: optical constants versus stoichiometry, hydrogen content, and amount of electrochemically intercalated lithium. *Applied Optics*, 37(31):7334–7341, 1998.
- [165] J. L. G Fierro. *Metal Oxides: Chemistry and Applications*. CRC Press, 2005.
- [166] Y. Lee, J. Youn, M. Ryu, J. Kim, H. Moon, and J. Jang. Highly stable inverted poly (3-hexylthiophene):methano-fullerene [6,6]-phenyl C71-butyric acid methyl ester bulk heterojunction solar cell with thin oxide nano particle layer using solution process. *Current Applied Physics*, 12(Supplement 1):e46–e48, 2012.
- [167] S. Mubeen, J. Lee, N. Singh, S. Kramer, G. D. Stucky, and M. Moskovits. An autonomous photosynthetic device in which all charge carriers derive from surface plasmons. *Nat Nano*, 8(4):247–251, 2013.
- [168] H. Chalabi and M. L. Brongersma. Plasmonics: Harvest season for hot electrons. *Nat Nano*, 8(4):229–230, 2013.
- [169] S. Mubeen, G. Hernandez-Sosa, D. Moses, J. Lee, and M. Moskovits. Plasmonic Photosensitization of a Wide Band Gap Semiconductor: Converting Plasmons to Charge Carriers. *Nano Letters*, 11(12):5548–5552, 2011.
- [170] W. Hou and S. B. Cronin. A Review of Surface Plasmon Resonance-Enhanced Photocatalysis. *Advanced Functional Materials*, 23(13):1612–1619, 2013.
- [171] S. K. Cushing, J. Li, F. Meng, T. R. Senty, S. Suri, M. Zhi, M. Li, A. D. Bristow, and N. Wu. Photocatalytic Activity Enhanced by Plasmonic Resonant Energy Transfer from Metal to Semiconductor. *Journal of the American Chemical Society*, 134(36):15033–15041, 2012.

- [172] J. Li, S. K. Cushing, J. Bright, F. Meng, T. R. Senty, P. Zheng, A. D. Bristow, and N. Wu. Ag@Cu<sub>2</sub>O Core-Shell Nanoparticles as Visible-Light Plasmonic Photocatalysts. *ACS Catalysis*, 3(1):47–51, 2012.
- [173] F. Xie, W.C. H. Choy, W. E. I. Sha, D. Zhang, S. Zhang, X. Li, C. Leung, and J. Hou. Enhanced charge extraction in organic solar cells through electron accumulation effects induced by metal nanoparticles. *Energy & Environmental Science*, 6(11):3372–3379, 2013.
- [174] A.R. Canário, E.A. Sanchez, Yu. Bandurin, and V.A. Esaulov. Growth of Ag nanostructures on TiO<sub>2</sub>(110). *Surface Science*, 547(3):L887–L894, 2003.
- [175] N. Nilius, N. Ernst, and H.-J. Freund. Photon Emission Spectroscopy of Individual Oxide-Supported Silver Clusters in a Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review Letters*, 84(17):3994–3997, 2000.
- [176] D.A. Chen, M.C. Bartelt, S.M. Seutter, and K.F. McCarty. Small, uniform, and thermally stable silver particles on TiO<sub>2</sub>(110)-(1×1). *Surface Science*, 464(1):L708–L714, 2000.
- [177] X. Lai and D. W. Goodman. Structure–reactivity correlations for oxide-supported metal catalysts: new perspectives from STM. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 162(1-2):33–50, 2000.
- [178] K. Luo, T. P. St. Clair, X. Lai, and D. W. Goodman. Silver Growth on TiO<sub>2</sub> (110) (1 × 1) and (1 × 2) †. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(14):3050–3057, 2000.
- [179] X. Lai, T.P.St. Clair, M. Valden, and D.W. Goodman. Scanning tunneling microscopy studies of metal clusters supported on TiO<sub>2</sub> (110): Morphology and electronic structure. *Progress in Surface Science*, 59(1-4):25–52, sep 1998.
- [180] H. P. Marques, A. R. Canário, A. M. C. Moutinho, and O. M. N. D. Teodoro. Shaping Ag clusters on Titania. *Journal of Physics: Conference Series*, 61:775–779, 2007.
- [181] S. Sivaramakrishnan, A. P. Tedjasaputra, K. Sato, and J. M. Zuo. Structural evolution, epitaxy, and sublimation of silver nanoclusters on TiO<sub>2</sub> (110). *Journal of Applied Physics*, 107(5):053505, 2010.

- [182] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, 2008.
- [183] P. Mulvaney. Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles. *Langmuir*, 12(3):788–800, 1996.
- [184] A. V. Whitney, J.W. Elam, S. Zou, A. V. Zinovev, P. C. Stair, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne. Localized Surface Plasmon Resonance Nanosensor: A High-Resolution Distance-Dependence Study Using Atomic Layer Deposition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(43):20522–20528, 2005.
- [185] F. Leiter, H. Alves, D. Pfisterer, N. G. Romanov, D. M. Hofmann, and B. K. Meyer. Oxygen vacancies in ZnO. *Physica B: Condensed Matter*, 340–342:201–204, 2003.
- [186] T. Lin, C. Yang, Z. Wang, H. Yin, X. Lu, F. Huang, J. Lin, X. Xie, and M. Jiang. Effective nonmetal incorporation in black titania with enhanced solar energy utilization. *Energy & Environmental Science*, 7:967–972, 2014.
- [187] H. L. Skriver and N. M. Rosengaard. Surface energy and work function of elemental metals. *Physical Review B*, 46(11):7157–7168, 1992.
- [188] J.-P. Hong, A.-Y. Park, S. Lee, J. Kang, N. Shin, and D.Y. Yoon. Tuning of Ag work functions by self-assembled monolayers of aromatic thiols for an efficient hole injection for solution processed triisopropylsilylethynyl pentacene organic thin film transistors. *Applied Physics Letters*, 92(14):143311, 2008.
- [189] A. W. Dweydari and C. H. B. Mee. Oxygen adsorption on the (111) face of silver. *physica status solidi (a)*, 17(1):247–250, 1973.
- [190] K. Onda, B. Li, and H. Petek. Two-photon photoemission spectroscopy of TiO<sub>2</sub> (110) surfaces modified by defects and O<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O adsorbates. *Physical Review B*, 70(4):045415, 2004.
- [191] H. P. Marques, A. R. Canário, A. M. C. Moutinho, and O. M. N. D. Teodoro. Work function changes in the Ag deposition on TiO<sub>2</sub> (110). *Vacuum*, 82(12):1425–1427, 2008.



- [192] Y. Zhou, J. Shim, C. Fuentes-Hernandez, A. Sharma, K. A. Knauer, A. J. Giordano, S. R. Marder, and B. Kippelen. Direct correlation between work function of indium-tin-oxide electrodes and solar cell performance influenced by ultraviolet irradiation and air exposure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(34):12014–12021, 2012.
- [193] F. C. Krebs, T. Tromholt, and M. Jorgensen. Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing. *Nanoscale*, 2(6):873–886, 2010.
- [194] K. S. Yeong, K. H. Maung, and J. T. L. Thong. The effects of gas exposure and UV illumination on field emission from individual ZnO nanowires. *Nanotechnology*, 18(18):185608, 2007.
- [195] W. Sin Hui, T. Tsung Ying, C. Shou Jinn, W. Wen Yin, C. Sheng Po, and H. Cheng Liang. Enhanced Field Emission of TiO<sub>2</sub> Nanowires With UV Illumination. *Electron Device Letters, IEEE*, 35(1):123–125, 2014.
- [196] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, and P. Yang. Nanowire Ultraviolet Photodetectors and Optical Switches. *Advanced Materials*, 14(2):158–160, 2002.
- [197] A. Manjavacas, J. G. Liu, V. Kulkarni, and P. Nordlander. Plasmon-Induced Hot Carriers in Metallic Nanoparticles. *ACS Nano*, 8(8):7630–7638, 2014.
- [198] A. O. Govorov, H. Zhang, and Y. K. Gun'ko. Theory of Photoinjection of Hot Plasmonic Carriers from Metal Nanostructures into Semiconductors and Surface Molecules. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(32):16616–16631, 2013.
- [199] H. Zhang, S. Ruan, H. Li, M. Zhang, K. Lv, C. Feng, and W. Chen. Schottky Diode Ultraviolet Detector Based on TiO<sub>2</sub> Nanowire Array. *IEEE Electron Device Letters*, 33(1):83–85, jan 2012.
- [200] G. Z. Zhang, H. Wu, C. Chen, T. Wang, P. Y. Wang, L. Q. Mai, J. Yue, and C. Liu. Transparent capacitors based on nanolaminate Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with H<sub>2</sub>O and O<sub>3</sub> as oxidizers. *Applied Physics Letters*, 104(16):163503, 2014.

- [201] O. Kedem, A. Vaskevich, and I. Rubinstein. Critical Issues in Localized Plasmon Sensing. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(16):8227–8244, 2014.
- [202] K. D. Schierbaum, U. K. Kirner, J. F. Geiger, and W. Göpel. Schottky-barrier and conductivity gas sensors based upon Pd/SnO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub>. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 4(1–2):87–94, 1991.
- [203] W. Göpel, G. Rocker, and R. Feierabend. Intrinsic defects of TiO<sub>2</sub>(110): Interaction with chemisorbed O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, and CO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 28(6):3427–3438, 1983.
- [204] P. Salvador. Hole diffusion length in n-TiO<sub>2</sub> single crystals and sintered electrodes: Photoelectrochemical determination and comparative analysis. *Journal of Applied Physics*, 55(8):2977–2985, 1984.
- [205] X. Zhang, Y. Liu, S.-T. Lee, S. Yang, and Z. Kang. Coupling surface plasmon resonance of gold nanoparticles with slow-photon-effect of TiO<sub>2</sub> photonic crystals for synergistically enhanced photoelectrochemical water splitting. *Energy & Environmental Science*, 7(4):1409–1419, 2014.
- [206] F. Yang and S. R. Forrest. Organic Solar Cells Using Transparent SnO<sub>2</sub>-F Anodes. *Advanced Materials*, 18(15):2018–2022, 2006.
- [207] P. Görrn, P. Hölzer, T. Riedl, W. Kowalsky, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, and S. Kipp. Stability of transparent zinc tin oxide transistors under bias stress. *Applied Physics Letters*, 90(6):063502, 2007.
- [208] P. Görrn, M. Sander, J. Meyer, M. Kröger, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, and T. Riedl. Towards See-Through Displays: Fully Transparent Thin-Film Transistors Driving Transparent Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, 18(6):738–741, 2006.
- [209] E. Fortunato, R. Barros, P. Barquinha, V. Figueiredo, S. Park, C. Hwang, and R. Martins. Transparent p-type SnO<sub>x</sub> thin film transistors produced by reactive rf magnetron sputtering followed by low temperature annealing. *Applied Physics Letters*, 97(5):052105, 2010.

- [210] A. Wilson, J. D. Wright, J. J. Murphy, M. A.M. Stroud, and S. C. Thorpe. Sol-gel materials for gas-sensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 19(1-3):506–510, 1994.
- [211] C. Cobianu, C. Savaniu, O. Buiu, D. Dascalu, M. Zaharescu, C. Parlog, A. van den Berg, and B. Pecz. Tin dioxide sol-gel derived thin films deposited on porous silicon. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 43(1-3):114–120, 1997.
- [212] K. Zilberberg, H. Gharbi, A. Behrendt, S. Trost, and T. Riedl. Low-Temperature, Solution-Processed MoO(x) for Efficient and Stable Organic Solar Cells. *ACS applied materials & interfaces*, 4(3):1164–1168, 2012.
- [213] X. Orignac, H. C. Vasconcelos, X. M. Du, and R. M. Almeida. Influence of solvent concentration on the microstructure of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sol-gel films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8(1-3):243–248, 1997.
- [214] A. Cappellani, J.L. Keddie, N.P. Barradas, and S.M. Jackson. Processing and characterisation of sol-gel deposited Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dielectric thin films. *Solid-State Electronics*, 43(6):1095–1099, 1999.
- [215] M. Ruske, G. Bräuer, J. Pistner, U. Pfäfflin, and J. Szczyrbowski. Properties of SnO<sub>2</sub> films prepared by DC and MF reactive sputtering. *Thin Solid Films*, 351(1-2):146–150, 1999.
- [216] J. P. Chatelon, C. Terrier, and J. A. Roger. Electrical and optical property enhancement in multilayered sol-gel-deposited SnO<sub>2</sub> films. *Semiconductor Science and Technology*, 14(7):642–647, 1999.
- [217] J. W. Elam, D. A. Baker, A. J. Hryn, A. B. F. Martinson, M. J. Pellin, and J. T. Hupp. Atomic layer deposition of tin oxide films using tetrakis(dimethylamino)tin. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 26(2):244, 2008.
- [218] C. L. Lau. Oxidation of tin: An ESCA study. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 15(2):622, 1978.
- [219] E. De Frésart, J. Darville, and J. M. Gilles. Influence of the surface reconstruction on the work function and surface conductance of (110)SnO<sub>2</sub>. *Applications of Surface Science*, 11-12:637–651, 1982.

- [220] C. Körber, P. Ágoston, and A. Klein. Surface and bulk properties of sputter deposited undoped and Sb-doped SnO<sub>2</sub> thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 139(2):665–672, 2009.
- [221] H. Schmidt, H. Flügge, T. Winkler, T. Bülow, T. Riedl, and W. Kowalsky. Efficient semitransparent inverted organic solar cells with indium tin oxide top electrode. *Applied Physics Letters*, 94(24):243302, 2009.
- [222] T. Stubhan, H. Oh, L. Pinna, J. Krantz, I. Litzov, and C. J. Brabec. Inverted organic solar cells using a solution processed aluminum-doped zinc oxide buffer layer. *Organic Electronics*, 12(9):1539–1543, 2011.
- [223] R. Hausermann, E. Knapp, M. Moos, N. A. Reinke, T. Flatz, and B. Ruhstaller. Coupled optoelectronic simulation of organic bulk-heterojunction solar cells: Parameter extraction and sensitivity analysis. *Journal of Applied Physics*, 106(10):104507, 2009.
- [224] U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48(5-8):53–229, 2003.
- [225] C. Lun Pang, R. Lindsay, and G. Thornton. Chemical reactions on rutile TiO<sub>2</sub>(110). *Chemical Society Reviews*, 37(10):2328, 2008.
- [226] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J.T. Yates. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95(3):735–758, 1995.
- [227] Q. Sun and Y. Xu. Evaluating Intrinsic Photocatalytic Activities of Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> for Organic Degradation in Water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(44):18911–18918, 2010.
- [228] K. A. Connelly and H. Idriss. The photoreaction of TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> single crystal and powder surfaces with organic adsorbates. Emphasis on hydrogen production from renewables. *Green Chem.*, 14(2):260–280, 2012.
- [229] A. B. Sherrill and M. A. Barteau. Principles of reactivity from studies of organic reactions on model oxide surfaces. *ChemInform*, 32(35), 2001.

- [230] M. A. Fox and M. T. Dulay. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, 93(1):341–357, 1993.
- [231] M. Rahimizadeh, Z. Bakhtiarpoor, H. Eshghi, M. Pordel, and G. Rajabzadeh. TiO<sub>2</sub> nanoparticles: an efficient heterogeneous catalyst for synthesis of bis(indolyl)methanes under solvent-free conditions. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 140(12):1465–1469, 2009.
- [232] G. Lu, A. Linsebigler, and J. T. Yates. Photooxidation of CH<sub>3</sub>Cl on TiO<sub>2</sub>(110): A Mechanism Not Involving H<sub>2</sub>O. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(19):7626–7631, 1995.
- [233] Z. Dohnálek, I. Lyubinetsky, and R. Rousseau. Thermally-driven processes on rutile TiO<sub>2</sub>(110)-(1×1): A direct view at the atomic scale. *Progress in Surface Science*, 85(5-8):161–205, 2010.
- [234] K. Lee, J. Y. Kim, S. H. Park, S. H. Kim, S. Cho, and A. J. Heeger. Air-stable polymer electronic devices. *Advanced materials*, 19(18):2445–2449, 2007.
- [235] D. H. Wang, S. H. Im, H. K. Lee, O O. Park, and J. H. Park. Enhanced High-Temperature Long-Term Stability of Polymer Solar Cells with a Thermally Stable TiO<sub>x</sub> Interlayer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(39):17268–17273, 2009.
- [236] T. Salim, Z. Yin, S. Sun, X. Huang, H. Zhang, and Y. M. Lam. Solution-Processed Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Buffer Layer Used for Improving the Performance of Organic Photovoltaics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(4):1063–1067, 2011.
- [237] E. A. Katz, D. Faiman, S. M. Tuladhar, J. M. Kroon, M. M. Wienk, T. Fromherz, F. Padinger, C. J. Brabec, and N. S. Sariciftci. Temperature dependence for the photovoltaic device parameters of polymer-fullerene solar cells under operating conditions. *Journal of Applied Physics*, 90(10):5343, 2001.
- [238] S. Matys. *Strukturelle und funktionelle Untersuchungen an bakteriellen Biokomponenten für schwermetallbindende silikatische Sol-Gel-Keramiken*. PhD thesis, Technischen Universität Dresden, 2005.

- [239] D. A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B*, 5(12):4709–4714, 1972.
- [240] K. Schwanitz, U. Weiler, R. Hunger, T. Mayer, and W. Jaegermann. Synchrotron-Induced Photoelectron Spectroscopy of the Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> /Electrolyte Interface: Band Gap States and Their Interaction with Dye and Solvent Molecules. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(2):849–854, 2007.
- [241] C. Hein, E. Mankel, T. Mayer, and W. Jaegermann. Engineering the electronic structure of the ZnPc/C<sub>60</sub> heterojunction by temperature treatment. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(4):662–667, 2010.
- [242] T. Dhakal, D. Vanhart, R. Christian, A. Nandur, A. Sharma, and C. R. Westgate. Growth morphology and electrical/optical properties of Al-doped ZnO thin films grown by atomic layer deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 30(2):021202, 2012.

