

# Poster IV Organische und Injektionssolarzellen

# Bestimmung der effektiven Diffusionskonstanten von $I_3^-$ -Ionen in nanoporösen $TiO_2$ -Netzwerken

K. Taretto  
G. Kron  
U. Rau  
J. H. Werner  
Universität Stuttgart  
kurt\_taretto@  
argentina.com

Farbstoff-sensibilisierte Solarzellen (FSSZ) benutzen ein Netzwerk von nanoporösem, durch eine Monolage Farbstoff bedecktem  $TiO_2$ , um ihre effektive Oberfläche für die Lichtabsorption zu vergrößern [1]. Der Reaktion  $3I^- \leftrightarrow I_3^- + 2e^-$  entsprechend, reduziert das im Elektrolyt gelöste  $I^-$  die Farbstoffmoleküle nach der Photoinjektion, während die oxidierte Spezies zur Platin (Pt)-Rückseitenelektrode diffundiert. Die Konzentration von  $I_3^-$ -Ionen in Standard FSSZ ist eine Größenordnung höher als die von  $I^-$  [2]. Aus diesem Grund spielt die  $I_3^-$ -Diffusion zwischen den  $TiO_2$ -Netzwerk eine wichtige Rolle und könnte eine mögliche Begrenzung für den Wirkungsgrad der FSSZ darstellen.

Zur Bestimmung der durch die Diffusion limitierenden Stromdichte  $j_{lim}$  benutzen wir ein FSSZ-ähnliches Bauelement mit einer ungefärbten nanoporösen  $TiO_2$ -Schicht, die anstatt auf eine  $SnO_2:F$ -Elektrode direkt auf eine Pt-Elektrode gesintert wird [3,4]. Der Elektronentransport in diesem Bauelement ist durch die katalytische Reaktion an der Pt/Elektrolyt-Grenzfläche begrenzt. Die Diffusion von  $I_3^-$  durch das  $TiO_2$ -Netzwerk ist jedoch mit der katalytischen Reaktion in Serie geschaltet. Aus diesem Grund zeigen die Strom-Spannungskennlinien eine Sättigung des Stromes, wenn die Stromdichte den limitierenden Wert  $j_{lim}$  erreicht. Mit noch höheren Spannungen übernimmt ein zweiter Mechanismus, die Injektion von Elektronen in das  $TiO_2$  und die Reduktion von  $I_3^-$  an der  $TiO_2$ /Elektrolyt-Grenzfläche,

den elektrischen Transport, was zu einem neuerlichen Anstieg der Stromdichte bei höheren Spannungen führt [4].

Wir untersuchen das Verhalten der Kennlinien in Bauelementen mit unterschiedlichen  $\text{TiO}_2$ -Dicken  $d$ , und mit Elektrolyten unterschiedlicher  $I_3^-$ -Konzentration  $c_T$ . *Abb. 1 (a)* zeigt den Anstieg von  $j_{lim}$  mit der  $I_2$ -Konzentration  $c_{I_2}$ , die gleich der  $I_3^-$ -Konzentration  $c_T$  ist. *Abb. 1 (b)* stellt die inverse limitierende Stromdichte  $1/j_{lim}$  gegen die Dicke  $d$  dar. Die limitierende Stromdichte durch eine poröse Schicht der Dicke  $d$  ist gegeben durch [4,5]

$$1) \quad j_{lim} = 2qc_T^d D_T^{eff}/d$$

mit der effektiven Diffusionskonstante  $D_T^{eff}$  im porösem Medium und der  $I_3^-$ -Konzentration  $c_T^d$  am Ende der Schicht. In *Abb. 1(a)*, sehen wir einen linearen Anstieg von  $j_{lim}$  mit ansteigender  $c_{I_2}$ . Die lineare Extrapolation zum Punkt  $c_{I_2} = 0$  ergibt  $j_{lim} > 0$ . Die gefundene Mindeststromdichte bei  $c_{I_2} = 0$  entsteht durch die spontane Bildung von  $I_3^-$ . Zur Untersuchung der  $I_3^-$ -Diffusion korrigieren wir deswegen die experimentellen Daten mit der Hilfe einer Referenzmessung an einem Bauelement der gleichen Dicke  $d$  aber ohne  $I_2$ -Zugabe.

*Abb. 1(b)* vergleicht korrigierte mit unkorrigierten Daten. Der Achsenabschnitt der korrigierten Daten (nanoporöse Schicht mit  $d=0$ ) in *Abb. 1(b)* hängt allein von der  $I_3^-$ -Diffusion im freiem Elektrolyt ab, während die Steigung der Geraden die Diffusion durch das poröse Netzwerk beinhaltet und damit die Bestimmung der effektiven Diffusionskonstante  $D_T^{eff}$  erlaubt. Unsere Experimente liefern

Diffusionskonstanten  $D_T = 1.24 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  im freiem Elektrolyt und  $D_T^{\text{eff}} = 4.45 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  im Netzwerk, d. h. die effektive Diffusionskonstante  $D_T^{\text{eff}}$  ist etwa ein Drittel des Volumenwerts.

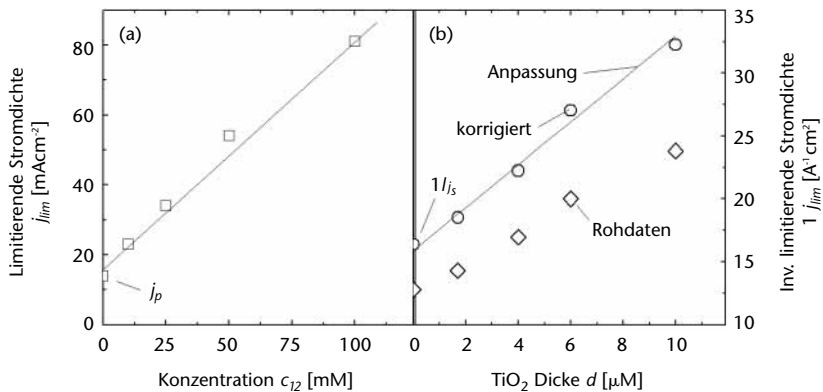


Abbildung 1 (a):

Limitierende Stromdichte  $j_{lim}$  in Bauelementen mit TiO<sub>2</sub>-Dicken  $d = 6 \mu\text{m}$  als Funktion der Iodid-Konzentration  $c_{I_2}$  im Elektrolyt

Abbildung 1 (b):

Inverse limitierende Stromdichte  $1/j_{lim}$  als Funktion der TiO<sub>2</sub>-Dicke  $d$  mit der Standard I<sub>2</sub>-Konzentration  $c_{I_2} = 50 \text{ mM}$ . Die Rauten gehören zu unkorrigierten Werten, während die Kreise die um den Parallelstrom  $j_p$  korrigierten Werte darstellen. Der Achsenabschnitt der korrigierten Daten hängt von der I<sub>2</sub><sup>-</sup>-Diffusionskonstante  $D_T$  im freiem Elektrolyten, während die Steigung der Geraden die effektive Diffusionskonstante  $D_T^{\text{eff}}$  durch das TiO<sub>2</sub>-Netzwerk ergibt.

## Literatur

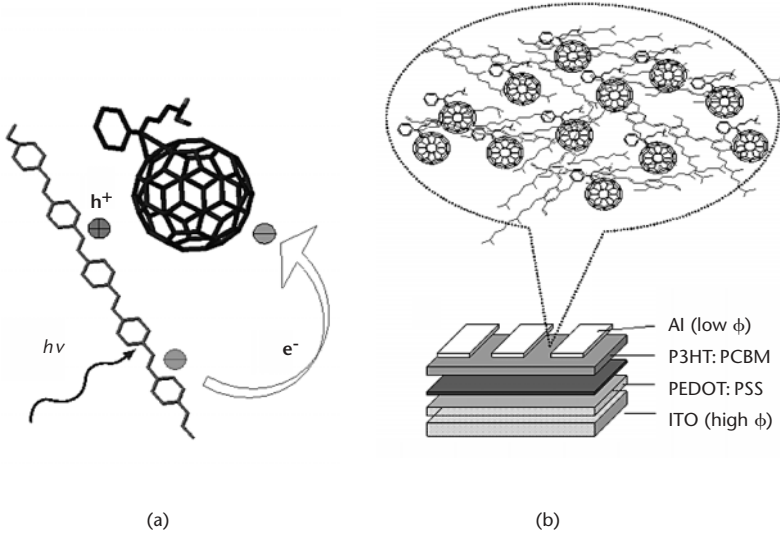
- [1] B. O'Regan und M. Graetzel, *Nature* 353, 737 (1991).
- [2] N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhote, H. Pettersson, A. Azam und M. Graetzel, *J. Electrochem. Soc.* 143, 3099 (1996).
- [3] N. Papageorgiou, C. Barbe und M. Graetzel, *J. Phys. Chem. B* 102, 4156 (1998).
- [4] G. Kron, U. Rau, M. Dürr, T. Miteva, G. Nelles, A. Yasuda und J.H. Werner, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6, E11 (2003).
- [5] A. Hauch und A. Georg, *J. Electrochim. Acta* 46, 3457 (2001).

# Organische Solarzellen auf der Basis von Polymer-Fulleren-Kompositabsorbern

I. Riedel  
J. Parisi  
V. Dyakonov  
Universität Oldenburg  
ingo.riedel@  
uni-oldenburg.de

Flüssigkeitsprozessierbare, halbleitende Polymere stellen für die Photovoltaik ein attraktives Materialsystem zur kostengünstigen Herstellung flexibler Solarzellen dar. Um eine effiziente Ladungstrennung zu erreichen, wird das Polymer mit einem Akzeptormaterial, z. B. Fullerene, zu einem Komposit vermischt. In solchen heterogenen Materialsystemen erfolgt die Generation von Ladungsträgern durch den photoinduzierten Ladungstransfer vom angeregten Polymer zum Akzeptormolekül (*Abb. 1a*). Der Prozess erfolgt auf ultrakurzen ( $< 40$  fs) Zeitskalen und der ladungsseparierte Zustand ist metastabil, so dass die Generationsausbeute nahe bei 100% liegt [1].

Für photovoltaische Anwendungen lässt sich dieser Mechanismus mit Hilfe des "Bulk-Heterojunction" (BHJ)-Konzeptes ausnutzen: Die dünne (ca. 100 nm) Absorberschicht der Solarzelle besteht aus einem homogenen Polymer-Fulleren-Gemisch, welches durch Elektroden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten ( $\Phi$ ) eingefasst ist. Durch diesen Ansatz ist die Grenzfläche zwischen beiden Komponenten über das gesamte Volumen der aktiven Schicht verteilt, so dass die Ladungsgeneration im gesamten Absorbervolumen stattfindet. Nach der Generation befinden sich die getrennten Ladungen in unterschiedlichen molekularen Subsystemen (Löcher im Polymernetzwerk, Elektronen auf perkolierten Fullerenpfaden), in denen der Ladungstransport erfolgt.



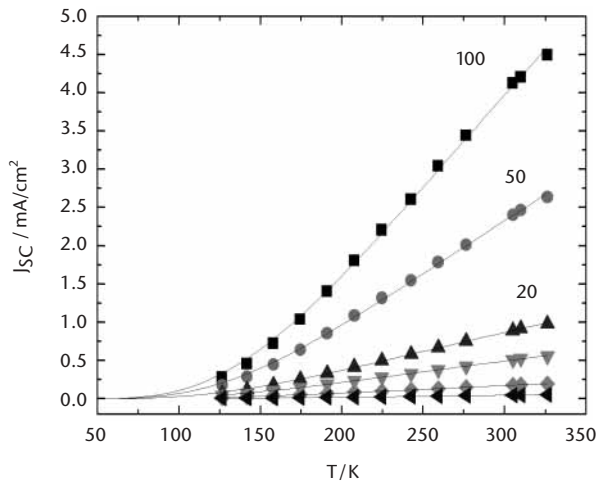
Die unterschiedlichen Elektroden (Anode: ITO/PEDOT:PSS<sup>1</sup>, Kathode: Aluminium) übernehmen die Rolle selektiver Kontakte für Löcher, bzw. Elektronen (Abb. 1b).

Abbildung 1a, b:

In den vergangenen 3 Jahren konnte die Effizienz der Polymer-Fulleren Bulk-Heterojunction Solarzelle von 2.5% auf 5% gesteigert werden [2]. Eine weitere Erhöhung des Wirkungsgrades lässt sich durch die spektrale Anpassung der optischen Absorption der verwendeten Absorbiermaterialien an das Sonnenspektrum sowie durch die Optimierung der elektronischen Transporteigenschaften erhoffen. Insbesondere bestimmen letztere, in welchem Maße der Photostrom der Solarzelle durch Rekombinationsverluste limitiert ist. Dies spiegelt sich insbesondere in der Temperaturabhängigkeit der Photostromdichte ( $J_{SC}$ ) wieder.

<sup>1</sup> Indium-Zinn-Oxid / poly[ethylen dioxthiophen]: poly [styren sulfonsäure]

Abbildung 2a:



In *Abb. 2* werden die Photostrom-Temperaturkurven für Solarzellen mit unterschiedlichen Materialsystemen ( $\text{OC}_1\text{C}_{10}\text{-PPV:PCBM}^2$  (a) und  $\text{P3HT:PCBM}^3$  (b)) für die aktive Schicht verglichen. In Zellen mit  $\text{OC}_1\text{C}_{10}\text{-PPV:PCBM}$ -Absorberschicht folgt die  $J_{\text{sc}}$  einem thermisch aktivierten Verhalten, wobei selbst im Falle höchster Temperaturen keine Sättigung der Kurven zu beobachten ist. Die starke Temperaturabhängigkeit in *Abb. 2a* wird auf ein geringes Beweglichkeits-Lebensdauer-Produkt ( $\mu\tau$ ) einhergehend mit Rekombination photogenerierter Ladungsträger über flache Störstellen im Halbleitermaterial zurückgeführt. In entsprechender Weise muss die Absorberschichtdicke ( $L$ ) in Solarzellen mit  $\text{OC}_1\text{C}_{10}\text{-PPV:PCBM}$  klein ( $L < 100$  nm) gehalten werden, um Rekombinationsverluste zu minimieren. Ein anderes Verhalten weisen Solarzellen mit  $\text{P3HT:PCBM}$ -Absorber auf.

<sup>2</sup> poly [2-Methoxy-5-(3-,7-Dimethyl-Octyloxy)-1,4-Phenylen Vinylen]: Phenyl- $\text{C}_{61}$ -Butylsäure Methylester

<sup>3</sup> poly [3-Hexylthiophen 2,5 Diyl]: Phenyl- $\text{C}_{61}$ -Butylsäure Methylester

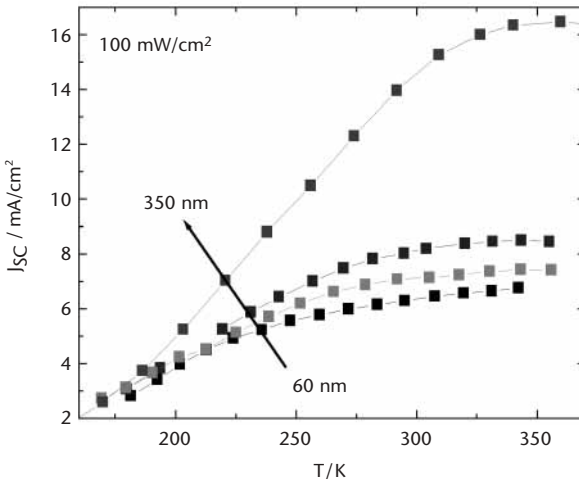


Abbildung 2b:

Abb. 2b zeigt die Variation der Photostromdichte als Funktion der Temperatur für verschiedene Absorberschichtdicken  $L$  (Lichtintensität:  $100 \text{ mW/cm}^2$ ). Ähnlich wie im Fall von  $\text{OC}_1\text{C}_{10}$ -PPV:PCBM-Solarzellen zeigt sich bei tiefen Temperaturen das thermisch aktivierte Verhalten der  $J_{\text{SC}}$ , welches das Auftreten von Transportverlusten widerspiegelt. Allerdings geht der Verlauf bei einer bestimmten Temperatur in eine Sättigung über und nimmt bei höchsten Temperaturen einen konstanten Wert. Wir interpretieren diesen Temperaturbereich als denjenigen, in dem der Ladungstransport nahezu verlustfrei erfolgt. Dies wird durch die für vergleichbare Zellen berichtete interne Quantenausbeute von 96% im Absorptionsmaximum des Komposits bestätigt [4].

Der transportlimitierte Bereich erstreckt sich bei Zellen mit dicker Absorberschicht über einen relativ breiten Temperaturbereich, während das Sättigungsregime erst oberhalb  $T = 300 \text{ K}$  erreicht wird. Für dünne Zellen beginnt die Sättigung bereits deutlich unterhalb der Raumtemperatur, so

dass sich Transportverluste nur bei tiefen Temperaturen bemerkbar machen. Das hier beobachtete Verhalten lässt sich mit Hilfe des temperaturabhängigen  $\mu\tau$ -Produktes erklären: Unter der Annahme eines feldgetriebenen Ladungstransportes ist die treibende Kraft für den Ladungstransport durch das interne Feld  $V_{bi}/L$  der Solarzelle gegeben. Mit dieser Voraussetzung legen die Ladungsträger innerhalb ihrer Lebensdauer eine mittlere freie Driftlänge,  $d_m$ , zurück, welche sich aus Gleichung (1) ergibt.

$$(1) \quad d_m = \mu\tau \cdot \frac{V_{bi}}{L}$$

Als Voraussetzung für den verlustfreien Transport der Ladungsträger muss  $d_m > L$  sein.

Unter Berücksichtigung von Gleichung (1) lässt sich der in *Abb. 2b* dargestellte Kurvenverlauf wie folgt deuten: Im Bereich tiefer Temperaturen ist die dem  $\mu\tau$ -Produkt entsprechende Driftlänge kleiner als die Absorberschichtdicke. Entsprechend geht ein Bruchteil der lichterzeugten Ladungsträger während des Transports durch Rekombination verloren. Im Sättigungsbereich ist das  $\mu\tau$ -Produkt bereits so groß, dass  $d_m \approx L$  ist. Schließlich wird das  $\mu\tau$ -Produkt bei höchsten Temperaturen so groß, dass  $d_m > L$  und somit ein Ladungstransport ohne wesentliche Rekombinationsverluste ermöglicht wird. Tatsächlich liegt die interne Quantenausbeute selbst bei Zellen mit  $L > 300$  nm immer noch nahe bei 100% [3].

Gleichzeitig erklärt (1) die Verschiebung des Sättigungsbereiches zu hohen Temperaturen bei zunehmender Absorberschichtdicke, da für den rekombinationsfreien Ladungstransport in Zellen mit dicker Absorberschicht eine größere Driftlänge erforderlich ist als bei dünnen Zellen. Offenbar ist das  $\mu\tau$ -Produkt im P3HT:PCBM-Komposit hinreichend

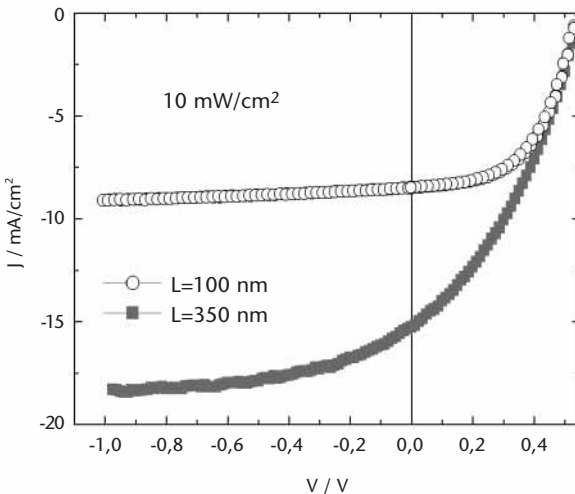


Abbildung 3:

hoch, um durch die Erhöhung der Schichtdicke eine Zunahme absorbiertener Photonen und damit einen größeren Photostrom zu erreichen. Abb. 3 zeigt die Strom-Spannungs Kennlinie zweier Zellen mit  $L = 350 \text{ nm}$  und  $L = 100 \text{ nm}$  unter Beleuchtung. Durch die Erhöhung der Schichtdicke von  $100 \text{ nm}$  auf  $350 \text{ nm}$  ist die Photostromdichte von  $9 \text{ mA/cm}^2$  auf ca.  $15 \text{ mA/cm}^2$  angehoben. Mit einer Leerlaufspannung von  $V_{OC} = 0.55 \text{ V}$  und einem Füllfaktor von  $37\%$  errechnet sich für die hier vorgestellte Solarzelle ein Wirkungsgrad von  $3.1\%$ .

Da diese Solarzelle bei  $T = 300 \text{ K}$  bereits unter Transportverlusten leidet, ist der Füllfaktor entsprechend abgesenkt und spiegelt eine entsprechende Feldabhängigkeit des Photostroms wider. Dies zeigt sich besonders deutlich im negativen Spannungsbereich, in dem das interne Feld verstärkt wird und auf diese Weise zu einer Erhöhung der mittleren freien Driftlänge beiträgt. Für  $V = -1 \text{ V}$  erreicht der Photostrom sein Maximum und wird nahezu feldunabhängig. Diese Eigenschaft verdeutlicht, dass die imma-

zenten Transportverluste in Solarzellen mit dicker Absorberschicht nur durch eine zusätzlich angelegte Rückwärtsspannung überwunden werden können.

Für die zukünftige Generation von Polymer-Fulleren Solarzellen werden Absorbermaterialien mit einem hohen  $\mu$ -Produkt benötigt, um selbst bei dicken Absorberschichten eine möglichst verlustfreie Extraktion der Ladungsträger zu gewährleisten. Die Erhöhung der Schichtdicke beinhaltet darüber hinaus prozesstechnologische Relevanz für ein mögliches Produkt: Großflächige und einfache Halbleiterabscheidungstechniken, wie z. B. Siebdruckverfahren, erfordern zum einen die Flüssigprozessierbarkeit des Halbleiters, zum anderen sind prozessabhängig gewisse Mindestschichtdicken erforderlich, welche zudem die mechanische Stabilität der Absorberschicht garantieren.

## Literatur

- [1] C. J. Brabec, G. Zerza, N. S. Sariciftci, G. Cerullo, S. DeSilvestri, S. Luzatti, J.C. Hummelen, Chem. Phys. Lett. 340, 232 (2001).
- [2] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, N. S. Sariciftci, Appl. Phys. Lett. 78 841 (2001); press release 07/11/2004, Siemens AG, Germany.
- [3] P. Schilinsky, C. Waldauf, C. J. Brabec, Appl. Phys. Lett. 81 3885 (2002).

# Heterogemische aus Polymeren und Halbleiternanopartikeln: Effiziente Ladungstrennung

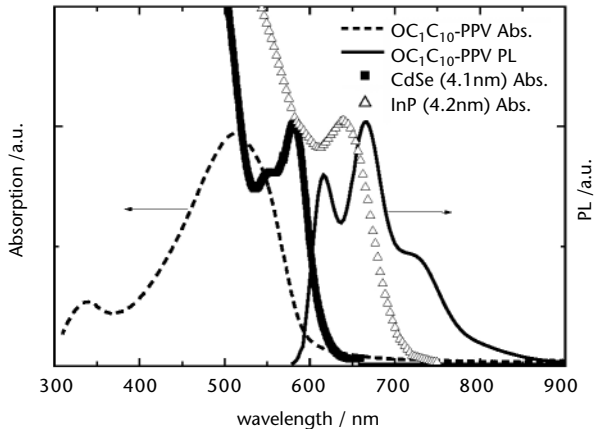
Ein wichtiger Ansatz zur Optimierung von Polymersolarzellen besteht in der Verwendung von Materialien mit Absorptionseigenschaften, die einen großen spektralen Überlapp mit dem Sonnenspektrum zeigen. So wird als konjugiertes Polymer zur Zeit sehr erfolgreich Polyhexylthiophen eingesetzt. Als Fullerenderivat konnte das funktionalisierte  $C_{70}$  eine deutliche Effizienzsteigerung durch seine verbesserten Absorptionseigenschaften im roten Teil des Spektrums erzielen. Halbleiter-Nanokristalle stellen in diesem Zusammenhang ebenfalls interessante Kandidaten dar: Durch eine Variation ihrer Größe, die im Bereich von wenigen Nanometern liegt, kann ihre Bandlücke, und damit verbunden HOMO (highest occupied molecular orbital) und LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) Werte, über einen breiten Bereich variiert und exakt eingestellt werden.

Dies wird bereits bei der Entwicklung von Leuchtdioden, die mit Nanokristallen (auch als Quantendots bezeichnet) als Lichtemitter arbeiten, ausgenutzt. Ihre Einsetzbarkeit zusammen mit einem konjugierten Polymer in einem photovoltaischen Bauelement konnte bereits demonstriert werden. Bisher wurden solche Untersuchungen allerdings überwiegend mit CdSe-Nanokristallen durchgeführt, dessen Absorptionskurve stark mit denen der verwendeten Polymere, beispielsweise  $OC_1C_{10}$ -PPV, überlappt. Im Folgenden demonstrieren wir anhand dreier bei uns etablierter Methoden, dass in einem Gemisch aus konjugiertem Polymer  $OC_1C_{10}$ -PPV und InP, ein Material, dass bereits ab 750 nm beginnt, Licht zu absorbieren (*Abb. 1*),

M. Pientka  
J. Parisi  
V. Dyakonov  
Universität Oldenburg  
michael.pientka@  
mail.uni-oldenburg.de

ein – für die Entwicklung einer photovoltaischen Zelle notwendigen Voraussetzung – photoinduzierter Ladungstransfer stattfindet.

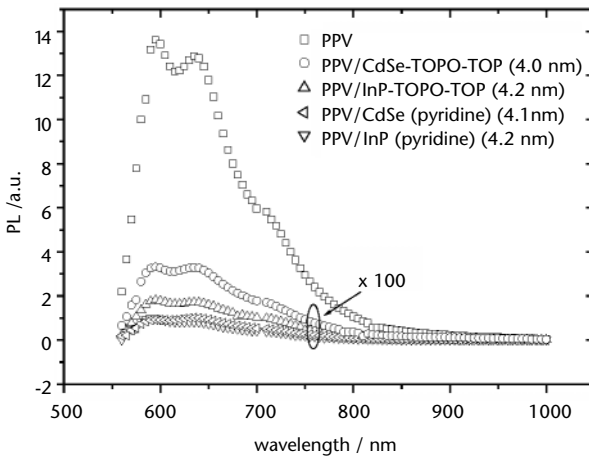
Abbildung 1:  
Gezeigt sind die Nanopartikelabsorptionen von CdSe und InP. Zusätzlich sind die Absorption und Photolumineszenz von OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-PPV dargestellt. Eine deutliche Rotverschiebung in der Absorption ist beim InP zu erkennen.



Der photoinduzierte Ladungstransfer ist im Falle der Polymer-Fulleren-Gemische intensiv untersucht worden: Durch die Absorption von Photonen bilden sich im Polymer Singulett-Exzitonen aus, die - ohne Zugabe eines Akzeptors - strahlend zerfallen und die absorbierte Energie wieder in Form von Photolumineszenz (PL) abgeben. Bei Zugabe eines starken Akzeptors wie Methanofullerenen oder auch Nanokristallen wie CdSe oder InP wird das Singulett-Exziton gequencht, d. h. das Elektron geht auf den Akzeptor über und zurück bleibt ein Loch auf der Polymerkette - eine Ladungstrennung hat stattgefunden, die PL verschwindet.

Ein wichtiges Indiz für einen stattfindenden Ladungstransfer ist daher die Untersuchung der PL-Effizienz in solchen Kompositen. Beispielsweise deutet eine hohe Restphotolumineszenz an, dass es vermutlich Bereiche in der Polymer-

matrix gibt, die keinen ausreichenden Kontakt zu einem Akzeptormolekül haben. Solche Untersuchungen sind in *Abb. 2* gezeigt: Als Referenzkurve dient die PL-Intensität des reinen Polymers; Nanokristalle unterschiedlicher Größe, jeweils ohne Hülle und zusätzlicher sogenannter HDA-TOPO-TOP-Schale, zeigen unterschiedlich starkes Quenching-Verhalten.



*Abbildung 2:*

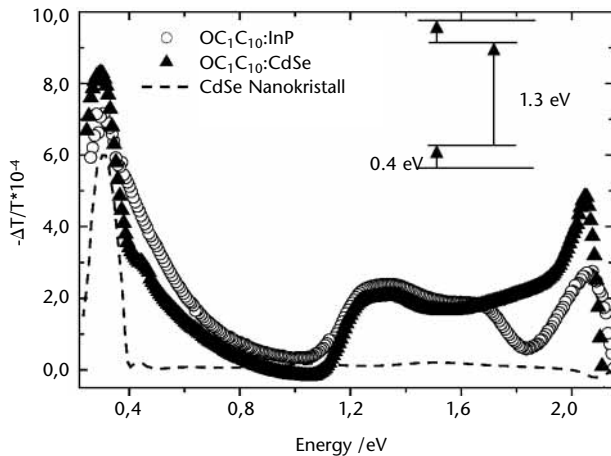
Gezeigt ist das PL-Quenching in verschiedenen Polymer:Nanokristall-Kompositen. Eine Abnahme der PL wird im Wesentlichen für alle Komposite beobachtet. Die Effizienz des Quenchens hängt beispielsweise von der Größe des Partikels und des Materials ab.

Bei einem stattfindenden Ladungstransfer werden Löcher auf der Polymerkette generiert. Aufgrund der starken Elektron-Phonon-Wechselwirkung in diesen quasi-eindimensionalen Halbleitersystemen werden zwei zusätzliche energetische Niveaus in der Bandlücke erzeugt, die den Löchern zuzuordnen sind. Schematisch ist dies in der Einfügung der *Abb. 3* dargestellt. Strahlt man zusätzlich zu dem Anregungslicht (beispielsweise wird das Polymer durch einen Laser angeregt) das Weißlicht einer Halogenlampe ein, können bei entsprechender Wellenlänge Absorptionsübergänge dieser Polaronen in energetisch höher gelegene Niveaus beobachtet werden (Pfeile in Inset *Abb. 3*).

Werden diese - für jedes Polymer charakteristischen - Übergänge beobachtet, kann man also auf einen Ladungstransfer in dem Komposit zurückschließen. Die gezeigten Übergänge bei ca. 0.4 eV und 1.3 eV sind bereits in OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-PPV-Fulleren-Gemischen beobachtet und dort als photogenerierte Ladungsträger interpretiert worden. In unserem System lässt sich in eindeutiger Weise auch das Elektron auf dem Nanokristall identifizieren. Der Nanokristallübergang ist in *Abb. 3* ebenfalls angedeutet, d. h. im infraroten Teil des Spektrums ist für uns nur eine Überlagerung beider Peaks (vom Polymer und Nanokristall) im Komposit zu erkennen.

Abbildung 3:

Gezeigt ist die photoinduzierte Absorption für das OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-PPV: CdSe und OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-PPV: InP-Gemisch. Verschiedene Absorptionen sind zu erkennen. Im Inset sind schematisch die beiden Übergänge für das OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-PPV gezeigt. Das intensive Signal bei 0.3 eV ist einer Ladung auf dem Nanokristall zuzuordnen.



Ein weiteres Verfahren für die Detektion von photogenerierten Ladungsträgern (oder damit verbunden photogenerierten Spins) basiert auf der lichtinduzierten Elektronenspinresonanz: Elektronenspins haben die Eigenschaften, dass ihre energetische Entartung in einem äußeren Magnetfeld aufgrund des Zeeman-Effektes aufgehoben wird. Durch

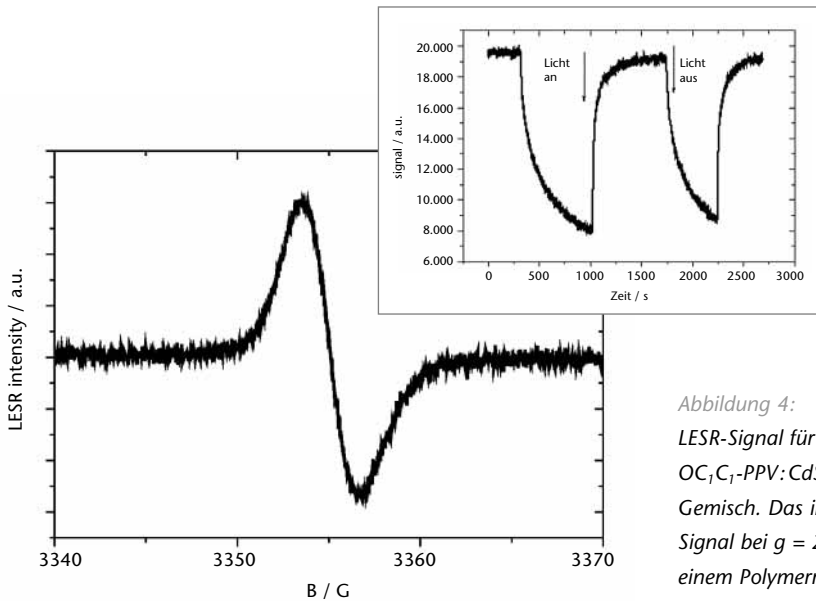


Abbildung 4:  
LESR-Signal für ein  
OC<sub>1</sub>C<sub>1</sub>-PPV: CdSe-  
Gemisch. Das intensive  
Signal bei  $g = 2$  wird  
einem Polymerradikal  
zugeordnet. Im Inset ist  
die zeitliche Entwicklung  
des LESR-Signals nach  
dem Ein- bzw. Aus-  
schalten der Photoan-  
regung gezeigt.

das Einstrahlen einer Mikrowelle passender Energie können zwischen den beiden entstandenen Niveaus Übergänge erzeugt werden. Nachgewiesen wird bei dieser Methode letztlich der  $g$ -Faktor eines Materials, was quasi als dessen Fingerabdruck zu verstehen ist. Das Ergebnis solch einer Messung an einem OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-PPV–CdSe-Gemisch ist in *Abb. 4* dargestellt. Unter Anregung bildet sich ein intensives Signal bei einem  $g$ -Faktor von etwas über 2 aus. Dies ist charakteristisch für Radikale in konjugierten Polymeren.

In der Einfügung zu *Abb. 4* ist gezeigt, dass dieses Signal auch wirklich lichtinduziert ist: Bei dieser Messung wurde das Magnetfeld in der Peakposition fixiert und dann jeweils das Licht ein- bzw. ausgeschaltet. Dargestellt ist der zeitliche Verlauf der Signalamplitude. Zum einen kann hiermit das Schaltverhalten anschaulich demonstriert werden, zum anderen wird auch deutlich, dass langlebige Zustände mit

Lebensdauern im Sekundenbereich involviert sind. Die Auswirkungen solch dispersiven Rekombinationsverhaltens sind noch Gegenstand aktueller Untersuchungen.

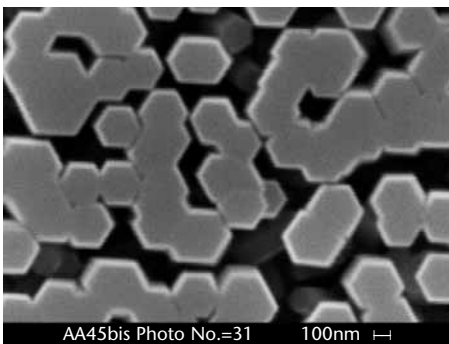
Zusammenfassend sind drei Methoden vorgestellt worden, die es uns ermöglichen, gezielt den photoinduzierten Ladungstransfer in neuartigen Donator-Akzeptorsystemen zu untersuchen. Als neue Materialien sind Nanokristalle mit verbesserten Absorptionseigenschaften im niederenergetischen Teil des Sonnenspektrums zum Einsatz gekommen. Es konnte gezeigt werden, dass Nanokristalle wie beispielsweise InP, die bereits ab 750 nm Licht absorbieren, sich als Elektronenakzeptor in Polymer-Nanokristall-Kompositen eignen. Zukünftige Arbeiten sollen diese Untersuchungen auf Nanokristalle wie PbS (Absorption ab 1.000 nm) ausdehnen, sowie die Einsetzbarkeit in einem photovoltaischen Element demonstrieren.

### Danksagung:

Die Autoren danken A. Rogach (LMU München) sowie D. Talapin und H. Weller (Universität Hamburg) für die Bereitstellung der CdSe- und InP-Nanokristalle.

# Farbstoffsensibilisiertes, nanostrukturiertes ZnO durch "Elektrochemisches Self-Assembly"

ZnO lässt sich in sehr wohldefinierter Struktur mittels elektrochemischer Reaktionen aus wässrigen Lösungen auf leitfähig beschichteten Substraten abscheiden (*Abb. 1*). Es werden ohne die Notwendigkeit weiterer Temperaturbehandlungen kristalline Filme erhalten. Die Morphologie der sich ausbildenden Filme und die Orientierung einzelner kristalliner Domänen lassen sich durch adsorbierende Zusätze im Präparationsbad beeinflussen. Diese Zusätze können auch Farbstoffmoleküle sein, so dass in einem Schritt farbstoffsensibilisierte nanoporöse ZnO-Elektroden erhalten werden können (*Abb. 2*), die auf ihre Eignung in Injektions-Solarzellen hin untersucht und optimiert werden.



D. Schlettwein  
K. Nonomura  
Universität Oldenburg  
schlettwein@uni-giessen.de

E. Michaelis  
D. Wöhrle  
Universität Bremen

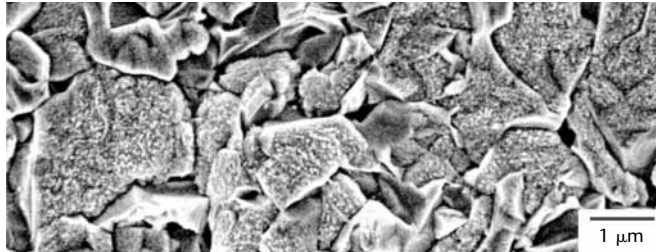
T. Oekermann  
T. Yoshida  
Gifu University, Japan

D. Lincot  
Ecole National Supérieure  
de Chimie, Paris

*Abbildung 1:*  
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von elektrochemisch auf GaN (0001) abgeschiedenem, epitaktisch gewachsenem ZnO

Aufgrund des Präparationsverfahrens können simultan oder sequenziell verschiedene Farbstoffmoleküle mit unterschiedlichem spektralen Absorptionsverhalten eingebracht werden,

Abbildung 2:  
Rasterelektronenmi-  
kroskopische Aufnahme  
von elektrochemisch auf  
leitfähig beschichtetem  
Glas abgeschiedenem  
ZnO in Gegenwart von  
gelöstem Eosin in der  
Depositionslösung



die es erlauben, die Farbe der erhaltenen Schicht gezielt vorgeben zu können oder eine optimale Ausnutzung des solaren Spektrums zu ermöglichen. Dies wird für verschiedene Porphyrine, Phthalocyanine und Xanthin-Farbstoffe gezeigt. Bei all diesen Farbstoffen handelt es sich um leicht zugängliche, toxikologisch weitgehend unbedenkliche und dennoch mit hohem Absorptionsvermögen behaftete Materialgruppen, die z. B. in ähnlichen Formen in der Natur vorkommen, als Lebensmittelfarbstoffe eingesetzt werden oder als organisches Pigment weite Verbreitung gefunden haben.

In einer Reihe von Untersuchungen hat sich gezeigt, dass eine zweistufige Präparation Elektroden liefert, die in ihren photovoltaischen Charakteristika denen aus einstufiger Präparation überlegen sind. Im zweistufigen Prozess wird das während der ZnO zugesetzte strukturdirigierende und Poren bildende Adsorbat in einem sanften nasschemischen Ätzschritt aus dem Elektrodenmaterial desorbiert und anschließend durch ein dann frei wählbares Sensibilisator-molekül ersetzt. Auf diese Weise werden schon im jetzigen Projektstadium Elektroden erhalten, die im Absorptionsmaximum des jeweiligen Farbstoffs bereits monochromatische Effizienzen (IPCE = Incident Photon Conversion Efficiency) von 20 bis 60% für die untersuchten Farbstoffgruppen erreichen (Abb. 3).

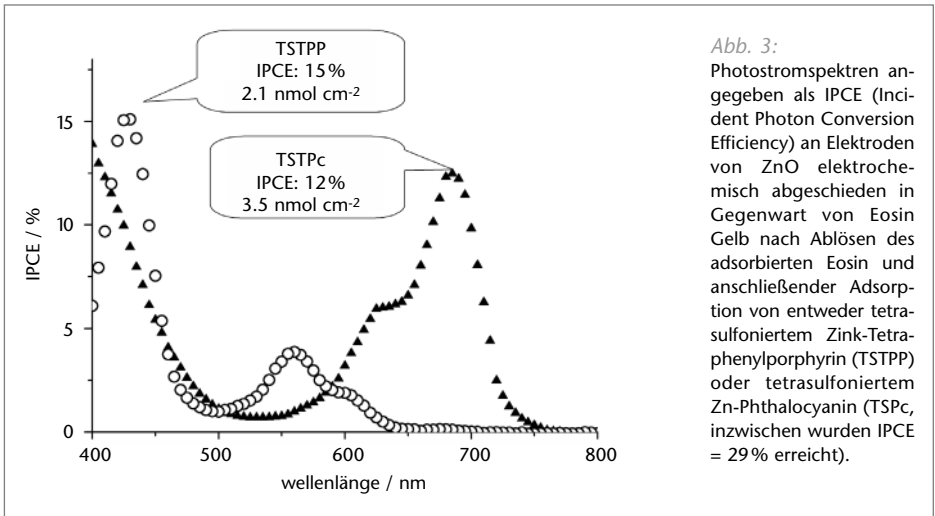


Abb. 3:  
Photoströmspektren angegeben als IPCE (Incident Photon Conversion Efficiency) an Elektroden von ZnO elektrochemisch abgeschieden in Gegenwart von Eosin Gelb nach Ablösen des adsorbierten Eosin und anschließender Adsorption von entweder tetrasulfoniertem Zink-Tetra-phenylporphyrin (TSTPP) oder tetrasulfoniertem Zn-Phthalocyanin (TSPc, inzwischen wurden IPCE = 29% erreicht).

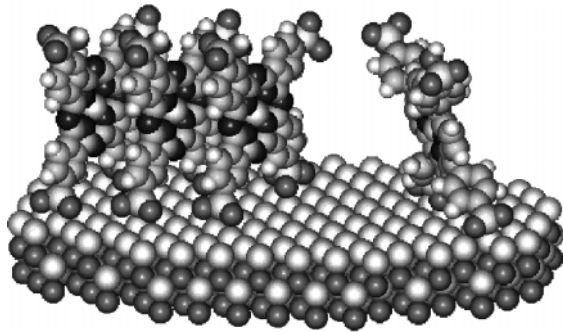
In einem von der VolkswagenStiftung geförderten Verbundvorhaben, an dem neben den Autoren noch zwei weitere Gruppen der Universität Oldenburg (Parisi, EHF und Al-Shamery, Physikalische Chemie 1) beteiligt sind, beschäftigt uns zur Zeit eine

Abbildung 3:

- Synthese neuer Farbstoffmoleküle, die die Nutzung verschiedener Chromophorensysteme durch Verwendung geeigneter Ankergruppen ermöglichen sollen,
- Untersuchung des Filmwachstums und Optimierung der Präparationsbedingungen für unterschiedliche Farbstoffmoleküle,
- Oberflächenanalyse von Farbstoff-ZnO-Modellsystemen unter UHV-Bedingungen,
- elektrische Charakterisierung des aus elektrochemischer Präparation erhaltenen ZnO und
- photoelektrochemische Charakterisierung der photovoltaischen Aktivität und der zugrundeliegenden Reaktionsschritte.

Auf diese Weise erarbeiten wir ein grundlegendes Verständnis der Bedingungen von Farbstoffanbindung und die Abhängigkeit struktureller und photovoltaischer Charakteristika von den Bedingungen der Ankopplung der Farbstoffe an das Oxid (*Abb. 4*). Daran schließt sich eine Optimierung auch in technologischer Hinsicht an.

*Abbildung 4:  
Schematische Darstellung der möglichen Verankerung von Phthalocyaninen und Tetraphenylporphyrinen auf der 0001-Fläche von ZnO mittels esterartiger Bindungen zu Sulfonsäuregruppen der Farbstoffmoleküle*



Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Konzepte, Ergebnisse und sich daraus ergebende technologische Möglichkeiten werden am Poster präsentiert. Gemeinsamkeiten, Unterschiede und Vereinigungsmöglichkeiten mit anderen Konzepten der photovoltaischen Energiewandlung werden diskutiert. Von besonderem Interesse ist der Vergleich mit anderen auf Lichtabsorption in organischen Chromophoren basierenden Konzepten, z. B. Grenzflächen zweier molekularer Halbleiter oder polymer eingebetteter molekularer Halbleiter ("Bulk-Heterojunction").

## Literatur

- [1] T. Yoshida, T. Oekermann, K. Okabe, D. Schlettwein, K. Funabiki, H. Minoura: Cathodic Electrodeposition of ZnO/EosinY Hybrid Thin Films from Dye Added Zinc Nitrate Bath and Their Photoelectrochemical Characterization, *Electrochemistry*, 70, 470 (2002).
- [2] T. Pauporté, T. Yoshida, A. Goux, D. Lincot: One-step electrodeposition of ZnO / eosin Y hybrid films from a hydrogen peroxide oxygen precursor, *J. Electroanal. Chem.* 534, 55 (2002).
- [3] K. Nonomura, T. Yoshida, D. Schlettwein, H. Minoura: One-Step Electrochemical Synthesis of ZnO/Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> Hybrid Thin Films and Their Photoelectrochemical Properties, *Electrochim. Acta*, 48, 3071 (2003).
- [4] T. Yoshida, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, H. Minoura: Cathodic electrodeposition of ZnO/eosin Y hybrid thin films from oxygen-saturated aqueous solution of ZnCl<sub>2</sub> and eosin Y, *J. Electrochem. Soc.*, 150, C608 (2003).
- [5] T. Pauporté, T. Yoshida, R. Cortès, M. Froment, D. Lincot: Electrochemical growth of epitaxial eosin/ZnO hybrid films, *J. Phys. Chem. B* 107, 10077 (2003).
- [6] T. Yoshida, M. Iwaya, H. Ando, T. Oekermann, K. Nonomura, D. Schlettwein, D. Wöhrle, H. Minoura: Improved photoelectrochemical performance of electrodeposited ZnO/EosinY hybrid thin films by dye re-adsorption, *Chem. Commun.* 2004, 400.

- [7] T. Oekermann, S. Karuppuchamy, T. Yoshida, D. Schlettwein, D. Wöhrle, H. Minoura: Electrochemical self-assembly of ZnO/SO<sub>3</sub>EtPTCDI hybrid photoelectrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 151, C62 (2004).
- [8] T. Oekermann, T. Yoshida, H. Minoura, K.G.U. Wijayantha, L.M.Peter: Electron transport and back reaction in electrochemically self-assembled nanoporous ZnO/dye hybrid films, *J. Phys. Chem. B* 108, 8364 (2004).
- [9] T. Yoshida, D. Schlettwein: Electrochemical Self-Assembly of Oxide/Dye Composites, in: A. Nalwa (editor): *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, 2004.
- [10] E. Michaelis, K. Nonomura, D. Schlettwein, T. Yoshida, H. Minoura, D. Wöhrle: Hybrid Thin Films of ZnO with Porphyrins and Phthalocyanines Prepared by One-Step Electrodeposition, *J. Porph. Phthalocyanin.*, in press.

# Effiziente Solarzellen aus organischen Aufdampfschichten auf Grundlage einer photoaktiven Mischschicht und dotierten wide-gap-Transportschichten

Wir präsentieren effiziente organische Solarzellen auf der Basis von p-i-n-Heteroübergängen mit einer intrinsischen photoaktiven Donor-Akzeptor-Mischschicht eingebettet zwischen zwei dotierte organische Schichten mit hoher Leitfähigkeit und großer Bandlücke. Die Struktur ermöglicht eine signifikante Verbesserung der photovoltaischen Eigenschaften im Vergleich zu organischen Solarzellen, bei denen die photoaktive Mischschicht direkt zwischen zwei Metallkontakte eingefügt ist.

Der Vorteil der dotierten Schichten großer Bandlücke ist, dass man die Dicken der einzelnen Komponenten unabhängig optimieren kann: Die Dicke der photoaktiven Mischschicht wird so optimiert, dass Rekombinations- und Transportverluste minimiert werden. Dann wird die Dicke der dotierten Transportschichten so angepasst, dass die photoaktive Schicht in einem Interferenzmaximum des einfallenden Lichts mit dem am Deckkontakt reflektierten Lichts liegt. Verwendet man einen Volumen-Heteroübergang aus Zink-Phthalocyanin (ZnPc) und Fulleren  $C_{60}$  als photoaktive Schicht, wird eine Effizienz von 2.4% erreicht. Aufgrund ihrer hohen internen Quantenausbeute von ca. 80% und ihrer hohen Transmission sind solche Zellen optimale Bausteine für Tandemzellen.

J. Drechsel  
B. Maennig  
A. Werner  
S. Grundmann  
W. Guo  
F. Kozlowski  
D. Gebeyehu  
A. Petrich  
M. Koch  
K. Leo  
M. Pfeiffer  
Technische Universität  
Dresden  
drechsel@iapp.de

Erste Versuche, solche Tandemzellen aus zwei p-i-n-Zellen zu realisieren, ergeben eine Verdopplung der Leerlaufspannung und eine Effizienz von 3.6% unter simuliertem AM 1.5-Licht. Es zeigt sich, dass verlustfreie Ladungsträgerrekombinationen an der Grenzfläche und damit hohe Füllfaktoren nur erreicht werden, wenn beide angrenzenden Transportschichten hoch dotiert werden. Weiterhin konnten wir zeigen, dass die p-i-n-Architektur eine optimale Umgebung für eine große Anzahl verschiedener photoaktiver Schichten darstellt. Das Konzept ist deswegen sehr flexibel und eröffnet einen direkten Weg zu Tandemzellen mit noch deutlich höheren Effizienzen, wenn es gelingt, weitere photoaktive Schichten mit zu ZnPc komplementärem Absorptionsspektrum zu implementieren.