

1. Einleitung

Die organische Elektronik hat in den letzten Jahren und Jahrzehnten mehr und mehr an Bedeutung gewonnen. Displays auf der Basis von organischen Leuchtdioden (OLED) werden heute in vielen Geräten eingesetzt. Im Bereich der Displays für Smartphones und Tablets wird der Technik auch in den nächsten Jahren ein starkes Wachstum prophezeit [1,2].

Organische Solarzellen hingegen spielen im Konsumentenbereich noch keine Rolle. Es gibt zwar bereits Produkte, wie z. B. Taschen mit integrierten Solarzellen zur Handyaufladung, allerdings gibt es bisher nur wenige Anbieter. Dass die Technologie dennoch Potenzial hat, zeigen die Effizienzrekorde, die mit organischen Solarzellen innerhalb kürzester Zeit erreicht wurden. Das National Renewable Energy Laboratory der USA gibt in regelmäßigen Abständen das NREL Efficiency Chart heraus, auf dem die Entwicklung der Effizienz der verschiedenen Solarzellentechnologien dargestellt ist [3] (siehe Abbildung 1.1). Während Solarzellen auf der Basis von Silizium fast 50 Jahre brauchten, um auf die heutigen Werte um 25% zu kommen, wurden mit organischen Solarzellen in etwas über 10 Jahren schon um die 12% im Labor erreicht. Den aktuellen Rekord stellte die deutsche Firma Heliatek im Jahr 2013 auf [4].

Mit der neuen Materialgruppe der Perowskite wurden in noch kürzerer Zeit sogar Werte bis 20% erreicht [3, 5]. Perowskit ist die Bezeichnung einer bestimmten Kristallstruktur. Wenn von Perowskitsolarzellen die Rede ist, sind meist metallorganische Bleiverbindungen mit Halogenen gemeint. Streng genommen sind diese Materialien also nicht rein organisch, lassen sich aber ähnlich wie organische Materialien verarbeiten und bieten ähnliche Vorteile. Zu Beginn dieser Arbeit gab es noch keine Solarzellen auf Perowskitbasis. Sie sind auch nicht Teil der vorliegenden Arbeit und sollen hier nur am Rand erwähnt werden, um zu zeigen, wie dynamisch der Forschungsbereich der neuen Solarzellentechnologien ist. Durch das Finden von neuen Materialarten sind in kürzester Zeit bahnbrechende Entdeckungen möglich.

In der vorliegenden Arbeit werden organische Solarzellen hergestellt und ihr Potenzial als Photodetektor untersucht. Die Bezeichnung „organisch“ bedeutet, dass es sich um elektronische Bauteile auf Basis von Kohlenstoffverbindungen handelt, also Halbleiterbauelemente aus Kunststoff. Im Vergleich zu konventioneller Halbleiterelektronik auf der Basis von Silizium und anderen anorganischen Materialien bietet die organische Elektronik viele Vorteile. So

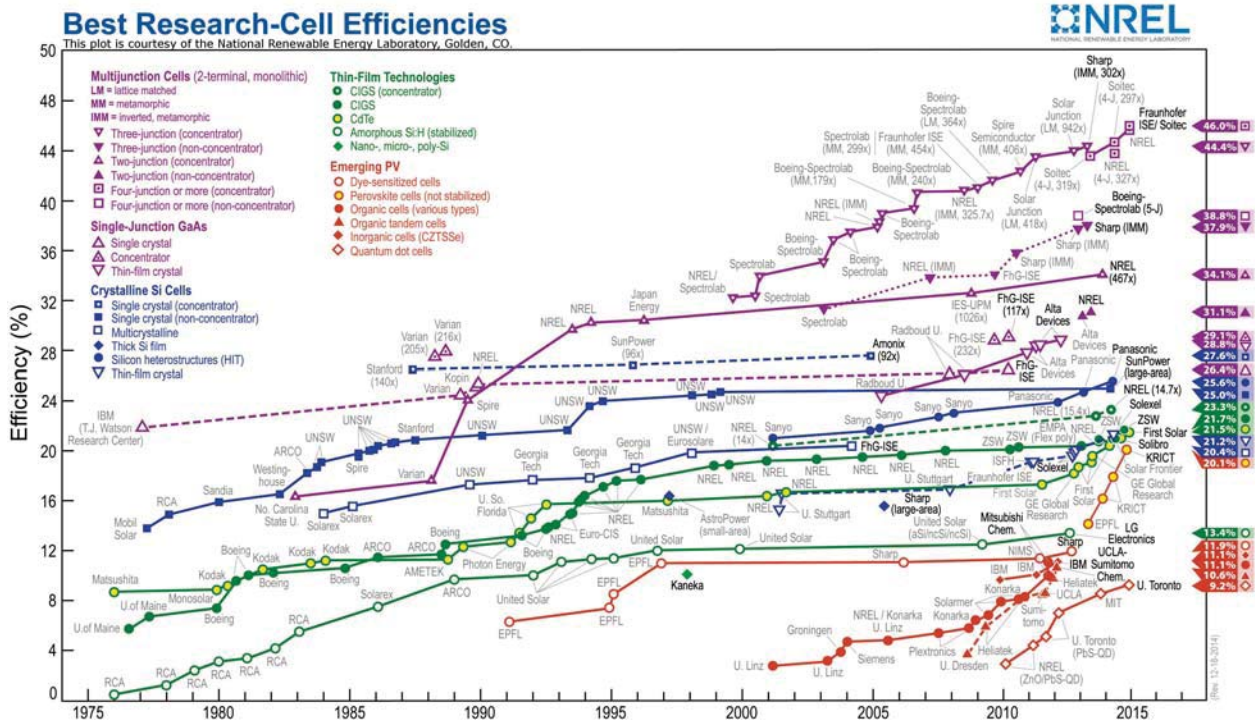


Abbildung 1.1.: Entwicklung der Effizienz verschiedener Solarzellentechnologien [3].

sind flexible und transparente Bauteile möglich, [6–11] die völlig neue Gestaltungsmöglichkeiten sowohl in der Lichttechnik als auch im Bereich der Solarzellen ermöglichen. Es ist zum Beispiel denkbar, transparente Solarzellen und Lichtquellen in Gebäudefenster zu integrieren oder flexible Bauteile in Kleidungsstücke einzubauen [12]. Möglich werden diese Anwendungen auch dadurch, dass organische Materialien nicht auf bestimmte Substrate angewiesen sind. Dagegen benötigen festkörperbasierte Halbleiterbauelemente oftmals Substrate, deren Gitterstruktur zum Kristallgitter des aufgetragenen Halbleiters passt [13].

Ein bedeutender Meilenstein bei der Entwicklung organischer Elektronik war die Forschung von Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa zu leitfähigen Polymeren im Jahr 1977. Im Jahr 2000 erhielten die genannten Wissenschaftler den Nobelpreis für Chemie für ihre Forschung [14–16]. Aufbauend auf ihrer Forschung wurden organische Leuchtdioden, Transistoren und 1986 die erste organische Solarzelle [17, 18] entwickelt.

Neben Anwendungsvorteilen der organischen Elektronik gibt es auch produktionstechnische, die insbesondere bei Solarzellen von größter Bedeutung sind. So benötigen konventionelle Solarzellen auf Siliziumbasis sehr viel Energie zur Herstellung. In unseren Breiten (Mitteleuropa) muss eine Solarzelle dadurch mehrere Jahre betrieben werden, bevor sie so viele Energie

erzeugt hat, wie zu ihrer Produktion nötig war. Diese sogenannte Energierücklaufzeit beträgt bei organischen Solarzellen mitunter nur einige Monate [19–21]. Bei Siliziumsolarzellen wird sehr viel Energie für die Herstellung von sehr reinem Siliziumrohmaterial benötigt. So wird beispielsweise bei monokristallinem Silizium ein Einkristall hergestellt, der in Wafer zerschnitten wird, deren Dicke nicht beliebig niedrig sein kann. So wird ein Teil des aufwendig hergestellten Materials gar nicht für die Solarzelle genutzt.

Bei organischen Solarzellen hingegen kann das aktive Solarzellenmaterial auf verschiedensten Trägermaterialien, wie Folie oder Glas, abgeschieden werden. Für eine funktionierende Solarzelle sind z. T. nur Bauteildicken von 100–200 nm nötig. Durch geeignete Abscheidungsverfahren kann das Material effizient genutzt werden. Dabei sind die gleichen Abscheidungsverfahren einsetzbar, die bereits für Materialien der organischen Chemie verwendet werden. Es ist z. B. denkbar, das Material mit verschiedensten Druckverfahren, wie Tintenstrahldruck, aufzutragen, und auch die schnelle Produktion großer Mengen in Rolle-zu-Rolle-Verfahren ist möglich [22, 23].

Polymerwellenleiter

Die genannten Vorteile der organischen Elektronik kommen auch zum Tragen, wenn die Kombination von Lichtquellen und -detektoren mit Lichtwellenleitern angestrebt wird. Eine solche Kombination wird z. B. für den Bau von optischen integrierten Schaltkreisen benötigt, in denen statt elektrischen optische Signale verwendet werden [24, 25]. Mit Silizium kann aufgrund seiner indirekten Bandlücke keine LED realisiert werden. Daher ist es nicht möglich, mit Glasfasern, also Fasern aus SiO_2 , integrierte Übertragungsstrecken zu realisieren. Zur Lichterzeugung ist stets ein anderes Material nötig, z. B. Galliumarsenid. Zudem ist es zwar möglich, flexible Glasfasern herzustellen, die aktiven elektronischen Bauteile der Übertragungsstrecke wären jedoch starr.

Die Vorteile der Verwendung von optischen Signalen zur Datenübertragung liegen zum einen in der höheren Bandbreite und zum anderen in der geringen Störungsproblematik im Vergleich zu elektrischen Signalen [26]. Glasfasern lassen sich jedoch nicht nur zur Datenübertragung nutzen, sondern es ist mit ihnen auch möglich, optische Sensoren für unterschiedliche Messgrößen zu realisieren. Ein Beispiel dazu ist eine Glasfaser, in die an verschiedenen Stellen optische Gitter eingeschrieben sind. Werden die Stellen erwärmt, ändert sich der Gitterabstand. Wird breitbandiges Licht in eine solche Glasfaser eingekoppelt, wird je nach Gitterperiode in anderer Teil des einfallenden Lichtspektrums reflektiert. Ein solches System wird als Faser-Bragg-Gitter bezeichnet [27]. Der große Vorteil des Systems ist, dass mit einer einzelnen Faser an vielen Stellen die Messgröße aufgenommen werden kann, ohne dass jeder einzelne Messpunkt elektrisch kontaktiert werden muss.

Diese Möglichkeiten bestehen grundsätzlich auch, wenn statt Glas ein Polymermaterial als Basis für Lichtwellenleiter eingesetzt wird. Ein großer Unterschied ist jedoch, dass Polymere eine deutlich höhere optische Dämpfung aufweisen als Glas [28]. Daher sind sie für die Langstreckenübertragung (mehrere km) nicht geeignet. Bei kleineren Abmessungen fällt die Dämpfung weniger ins Gewicht und die Vorteile, die auch für organische Elektronik gelten, spielen wieder eine stärkere Rolle. So können mit Lichtwellenleitern auf Polymerbasis flexible Bauteile mit geringeren Biegeradien als mit Glas realisiert werden, und es stehen günstige Herstellungsverfahren, wie z. B. Drucken, zur Verfügung [29].

Weitere Vorteile ergeben sich, wenn Polymere in integrierten optischen Sensorsystemen eingesetzt werden. Bereits heute gibt es solche Lab-on-a-chip-Systeme, um biologische oder chemische Analysen durchzuführen [30–32]. Bestimmte Polymere können so designt werden, dass sie biokompatibel sind. An ihre Oberflächen lassen sich beispielsweise Moleküle anlagern, die in Stoffwechselprozessen vorkommen. Ein solches Bauteil könnte die direkte Detektion von Proteinen oder Enzymen ermöglichen [33].

Der Sonderforschungsbereich 123: Planare Optronische Systeme (PlanOS)

Mit den Vorteilen der organischen Elektronik und der Polymerwellenleiter ergeben sich also völlig neue Möglichkeiten in der Sensorik. Mit diesem Thema befasst sich der Sonderforschungsbereich 123: Planare Optronische Systeme der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG). Der Sonderforschungsbereich untergliedert sich in Teilprojekte, die alle Aspekte eines integrierten optronischen Systems abdecken. Ein Bereich befasst sich mit der Erforschung der Grundlagen solcher Systeme, also z. B. der Materialentwicklung und dem Bereitstellen oder Anbinden von Lichtquellen und -detektoren. Ein zweiter Bereich befasst sich mit der Entwicklung von Wellenleitern sowie Herstellungsverfahren, um die Sensorsysteme großflächig und kostengünstig herstellen zu können. Der dritte und letzte Projektbereich behandelt die Sensorentwicklung.

Das Teilprojekt des IHF der TU Braunschweig ist im ersten Projektbereich angesiedelt und entwickelt Lichtquellen und -detektoren auf der Basis der organischen Elektronik. Ziel ist es, eine organikbasierte optische Übertragungsstrecke, wie sie in Abb. 1.2 dargestellt ist, zu entwickeln. Licht aus einer organischen Leuchtdiode (OLED) wird in einen Polymerwellenleiter eingekoppelt, möglichst verlustarm übertragen, auf der Detektorseite ausgekoppelt und mittels einer organischen Photodiode detektiert. Für die Herstellung der Photodiode wird dabei auf Wissen und Erfahrung auf dem Gebiet der organischen Photovoltaik zurückgegriffen [10, 11, 34–37]. Neben den benötigten aktiven Bauteilen, also OLED und OPD, muss auch ein Konzept für die Ein- und Auskopplung des Lichts entwickelt werden.

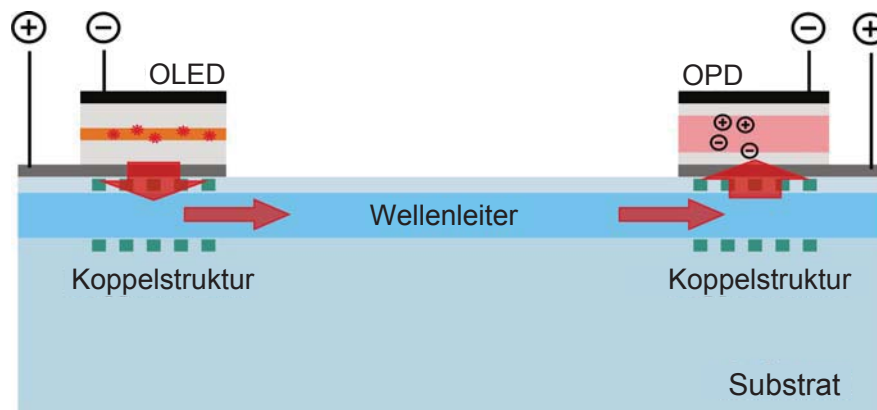


Abbildung 1.2.: Optische Übertragungsstrecke für das Teilprojekt des IHF im Sonderforschungsbereich PlanOS

Zielsetzung und Gliederung dieser Arbeit

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung der Detektorseite der obigen Übertragungsstrecke. Das Ziel ist die Entwicklung eines integrierten organischen Photodetektors auf einem Polymerwellenleiter. Als Basis für den organischen Photodetektor werden zwei Typen von organischen Solarzellen untersucht, die auf unterschiedlichen Materialsystemen basieren. Die Eignung dieser Solarzellen als Photodetektoren wird überprüft. Als Testumgebung müssen geeignete Polymerwellenleiter entwickelt werden, die auf kommerziell erhältlichen Materialien basieren. Für die Integration von OPD und Wellenleiter wird ein Koppelkonzept entwickelt, das flexibel hinsichtlich der Wellenleiter sein muss, um später die Verwendung von anderen Wellenleitern der Projektpartner zu ermöglichen. Zur elektrischen Kontaktierung der OPDs kommen auf einer Seite transparente, leitfähige Schichten aus Metalloxiden zum Einsatz, bei denen untersucht wird, wie sie sich auf dem Polymermaterial abscheiden lassen.

Die vorliegende Arbeit ist dazu wie folgt gegliedert:

In Kapitel 2 werden die Grundlagen der organischen Solarzellen bzw. Photodetektoren erläutert. Es wird gezeigt, welche Prozesse in den organischen Halbleitermaterialien bei der Umwandlung von Licht in elektrischen Strom auftreten. Darüber hinaus werden die charakteristischen Messgrößen von Solarzellen und Photodetektoren beschrieben. Der zweite Teil des Kapitels befasst sich mit der Beschreibung der Lichtwellenleiter. Es wird gezeigt, wie Lichtwellenleiter grundsätzlich funktionieren und welche Verluste bei der Lichtübertragung auftreten.

In Kapitel 3 werden die verwendeten Technologien zur Herstellung der Bauteile beschrieben. Neben den Abscheideverfahren für Dünnschichten wird auch auf die Produktion der Wellenleiter eingegangen. Des Weiteren werden die Messaufbauten beschrieben, die zur Charakterisierung von Solarzellen, OPDs und Wellenleitern verwendet wurden.

Kapitel 4 stellt dann die verwendeten organischen Solarzellen vor. Es wird eine Solarzelle auf der Basis von kleinen Molekülen und eine auf der Basis von Polymermaterial realisiert. Die verwendeten Absorbermaterialien erlauben zusammen die Lichtabsorption über einen breiten Spektralbereich. Jedes Material absorbiert einen bestimmten Spektralbereich besonders effizient. Um dies auszunutzen, werden beide Zellen in einer Tandemzelle zusammengeschaltet. Dazu werden die Einzelzellen optimiert, und es wird gezeigt, wie sich beide Zellen beeinflussen.

In Kapitel 5 wird auf der Basis der Ergebnisse aus Kapitel 4 untersucht, wie sich die Solarzellen verhalten, wenn sie als Photodetektor betrieben werden. Elektrisch betrachtet sind beide Bauteile Photodioden, die in unterschiedlichen Bereichen ihrer Strom-Spannungs-Kennlinie betrieben werden. Im Betrieb als Photodetektor wird das Verhalten der Photodioden bei Bestrahlung mit schmalbandigen Lichtquellen und hochfrequenten Signalen untersucht.

Die Herstellung der Polymerwellenleiter wird in Kapitel 6 beschrieben, und es wird auf ihre optischen Eigenschaften eingegangen. Die Wellenleiter dienen als Basis für das Kapitel 7, in dem die OPDs mit den Wellenleitern zusammengebracht werden. In diesem Kapitel wird zunächst das Koppelkonzept für die optische Kopplung von OPD und Wellenleiter vorgestellt. Danach folgen Untersuchungen zur Abscheidung einer leitfähigen transparenten Schicht aus Indium-Zinn-Oxid (ITO). Darauf folgend wird der Herstellungsprozess des integrierten OPDs vorgestellt. In einem letzten Schritt werden die Messergebnisse des fertigen Bauteils analysiert.

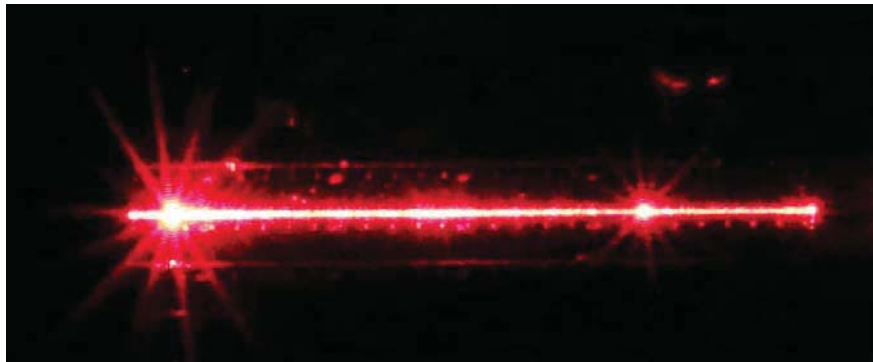


Abbildung 1.3.: Polymerwellenleiter mit eingekoppeltem Licht. (Kamera: Canon EOS 70D, Objektiv: EF-S 15-85, Belichtungszeit: 30s, Blende: F/25)
Auf einem solchen Wellenleiter soll der Photodetektor integriert werden.

2. Grundlagen

Das folgende Kapitel behandelt im ersten Teil die Grundlagen der organischen Solarzellen bzw. Photodetektoren und im zweiten Teil die Grundlagen der Lichtleitung in optischen Wellenleitern. Neben den physikalischen Grundlagen wird auch erläutert, welche Kennwerte zur Charakterisierung von Solarzellen und Wellenleitern bestimmt werden müssen. Als Basis für den ersten Teil des Kapitels werden die Quellen [38–41] verwendet, für den Kapitelteil über Wellenleiter wird Quelle [42] als Basis verwendet. Für weitergehende Informationen werden diese Quellen dem Leser als Ausgangspunkt für eigene Studien empfohlen. Weitere verwendete Quellen sind im Text angegeben.

2.1. Grundlagen der organischen Solarzellen und Photodetektoren

Um organische Solarzellen zu realisieren, sind, analog zu konventionellen anorganischen Solarzellen, Materialien mit Halbleitereigenschaften nötig. Die Basis für organische Halbleiter sind Kohlenstoffmoleküle, bei denen die einzelnen Atome über sich abwechselnde (konjugierte) Doppelbindungen verbunden sind. In solchen Verbindungen ist der Kohlenstoff sp^2 -hybridisiert. Die Valenzelektronen des Kohlenstoffs verteilen sich auf zwei Hybridorbitale, die flach in der Bindungsebene liegen, und ein p-Orbital, das senkrecht aus der Bindungsebene herausragt. Benachbarte Kohlenstoffatome bilden über die Hybridorbitale eine σ -Bindung. Über die p-Orbitale bildet sich eine zweite sogenannte π -Bindung. Die genaue Position der Elektronen in der π -Bindung ist über mehrere Kohlenstoffatome delokalisiert. Anders gesagt können sich die Elektronen auf dem Molekül quasi frei bewegen, wodurch das Molekül leitfähig wird [43] [38].

Um Ladungsträger über mehrere Moleküle zu bewegen, z. B. in der Schicht einer Solarzelle, müssen die Ladungsträger von einem Molekül auf ein benachbartes wechseln. Der Ladungstransport erfolgt also nicht kontinuierlich, sondern schrittweise. Es gibt auch kein Leitungs- oder Valenzband wie im anorganischen Halbleiter. Wird ein Ladungsträger durch Licht angeregt, kann er lokal auf dem Moleküle in energetisch höher liegende Orbitale wechseln. Analog zum Leitungs- und Valenzband werden diese Orbitale als niedrigstes unbesetztes Orbital (engl. Lowest Uncoupled Molecular Orbital, LUMO) und höchstes besetztes Orbital (engl. Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) bezeichnet. Die Absorption und

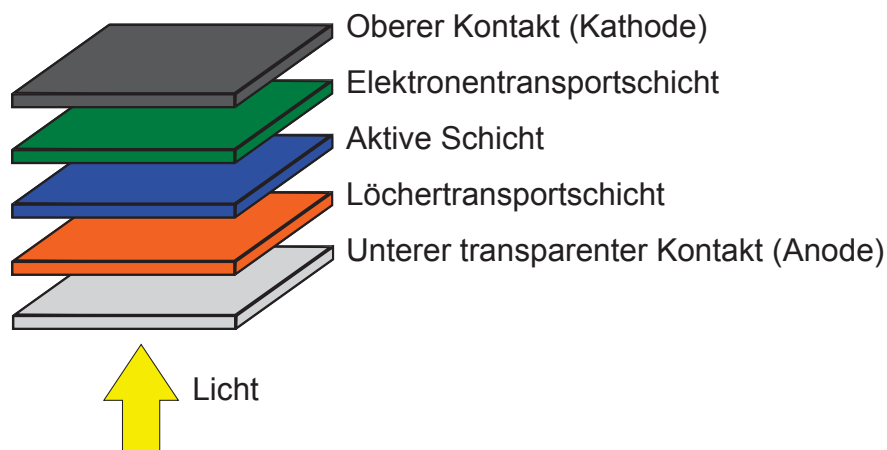


Abbildung 2.1.: Schichtaufbau einer nicht invertierten organischen Solarzelle.
(nach [40])

auch das Aussenden von Licht, basiert auf Übergängen von Ladungsträgern zwischen diesen Energiezuständen. Durch Einfall von Licht kann ein Elektron vom HOMO ins LUMO wechseln. Bei der Relaxation zurück in das HOMO kann die dabei frei werdende Energie wieder als Licht abgegeben werden. Der Abstand von HOMO zu LUMO bestimmt, neben weiteren Faktoren wie der Excitonen-Bindungsenergie oder der Stokes-Verschiebung, bei organischen Leuchtdioden die Wellenlänge des abgestrahlten Lichts und bei Solarzellen die Wellenlänge, die am besten absorbiert werden kann. Licht mit einer niedrigeren Energie (also einer höheren Wellenlänge) als der des HOMO-LUMO-Übergangs, kann von der Solarzelle nicht absorbiert werden. Daher wird bei Solarzellenmaterialien versucht, diesen Abstand möglichst gering zu halten, ohne die Ladungsträgertrennung zu beeinflussen.

2.1.1. Aufbau und Funktionsweise der Solarzelle

Abbildung 2.1 zeigt den grundsätzlichen Aufbau einer organischen Solarzelle. Das Licht wird in der aktiven Schicht absorbiert. Diese Schicht besteht aus einem Donormaterial, in dem die Lichtabsorption stattfindet, und einem Akzeptormaterial, in das die erzeugten Elektronen übertragen werden. In den angrenzenden Ladungsträgertransportschichten wird idealerweise nur ein Typ von Ladungsträgern weitertransportiert. Elektronen werden in der Elektronentransportschicht (engl. electron transport layer, ETL) und Löcher in der Löchertransportschicht (engl. hole transport layer, HTL) zu den äußeren leitfähigen Kontakten (Anode und Kathode) transportiert. Von diesen Kontakten muss mindestens einer transparent sein, damit Licht in die Solarzelle gelangen kann. Bei halbtransparenten Solarzellen können auch beide Kontakte transparent sein. Die gezeigte Schichtfolge aus An-

ode/HTL/aktive Schicht/ETL/Kathode wird als nicht invertierter Aufbau bezeichnet. Bei umgekehrter Schichtfolge bzw. Beleuchtung durch den oberen Kontakt, wird vom invertierten Aufbau gesprochen.

Mechanismus der Lichtumwandlung

Die Abbildung 2.2 zeigt die Abläufe in der organischen Solarzelle vom Lichteinfall bis zur Ladungsträgerextraktion an den äußeren Kontakten. Dargestellt sind die zuvor gezeigten Schichten und ihre Energieniveaus, also im Falle der organischen Materialien die HOMO- und LUMO-Niveaus und im Falle der äußeren Kontakte die Austrittsarbeiten. Der gesamte Vorgang soll hier in fünf Schritte unterteilt werden.

Im ersten Schritt erzeugt einfallendes Licht in der Donorschicht ein Exziton. Dabei handelt es sich um einen angeregten Zustand eines Elektron-Loch-Paars auf einem Molekül. Dabei wird ein Elektron ins LUMO des Donormaterials angehoben, ist aber durch die Coulombkraft noch mit dem entstandenen Loch im HOMO verbunden. Energie, die über den HOMO-LUMO-Abstand hinaus geht, wird durch Umwandlung in Gitterschwingungen (vibronische Relaxation (2)) abgebaut. Das Exziton kann sich durch Diffusion im Donormaterial bewegen. Erst wenn es an eine Grenzfläche zum Akzeptormaterial gelangt (3), kann es über einen Zwischenzustand, den sog. Charge Transfer State, dissoziieren (4). Erst jetzt sind die Ladungsträger getrennt. Das Elektron wird über das ETL zur Kathode geführt (5), das Loch gelangt über Donor und HTL zur Anode. Der letzte Schritt ist die Ladungsträgerextraktion (6) auf die äußeren Kontakte.

Damit dieser Prozess möglichst effizient abläuft, sind bei jedem Teilschritt einige Randbedingungen zu beachten. Wie oben erläutert, bestimmt der HOMO-LUMO-Abstand des Donormaterials, welche Lichtwellenlänge absorbiert werden kann. Für ein breites Absorptionsspektrum sollte der Abstand möglichst klein sein. Er darf allerdings auch nicht zu klein werden, da die Ladungsträger dann nicht mehr effizient extrahiert werden können. Um Solarzellen mit hoher Effizienz zu realisieren, ist außerdem das Solarspektrum zu berücksichtigen. Solarzellen mit Bandlücken um 1,4 eV absorbieren Licht in einem relativ breiten Bereich zwischen 750 und 950 nm, in dem die Intensität des solaren Spektrums relativ hoch ist.

Ein erzeugtes Exziton hat nur eine begrenzte Lebensdauer (wenige Nanosekunden), bevor es wieder zerfällt. In dieser Zeit kann das Exziton durch das Material diffundieren und eine bestimmte Strecke zurücklegen. Diese Exziton-Diffusionslänge bestimmt, wie die Schicht aus Donor und Akzeptor beschaffen sein muss, damit die Solarzelle effizient funktioniert. In Polymersolarzellen beträgt die Exziton-Diffusionslänge bis zu 14 nm [44]. Es muss also ein Weg gefunden werden, um Donor und Akzeptor so zu mischen, dass Bereiche in dieser