

Undersökning av dopning i organiska dioder och solceller

Staffan Dahlström

34140

Pro gradu

Fysik

Fakultetsområdet för naturvetenskaper och teknik

Åbo Akademi

Handledare: Mathias Nyman och Oskar Sandberg

Arbetets övervakare: Ronald Österbacka

April 2016

Abstrakt

Organiska solceller har gjort stora framsteg med avseende på effektivitet och stabilitet under det senaste årtiondet. Oavsiktlig dopning är ett ofta förekommande fenomen i organiska halvledare. Orenheter och defekter i halvledarmaterialet kan ge upphov till dopning. Dessutom kan organiska halvledare dopas över tid då de kommer i kontakt med syre eller fukt. I takt med att andra egenskaper optimeras och effektiviteten stiger blir dopningen en allt viktigare förlustprocess att ta i beaktande i organiska solceller. Målet med detta arbete har varit att bättre förstå dopningens inverkan på organiska dioder och solceller. Tanken var att med hjälp av två olika dopningsmolekyler åstadkomma avsiktlig dopning och på så sätt kontrollerat undersöka och skapa en bättre förståelse av hur dopningen påverkar egenskaperna hos organiska halvledare i dioder och solceller.

För att undersöka dopningen har en mätmetod som baserar sig på laddningsextraktion med hjälp av en linjärt ökande spänning, kallad CELIV, använts. Teorin för mätmetoden har utvecklats för att analysera godtyckliga dopningsprofiler och för att ta i beaktande dopningsprofilen vid bestämning av mobiliteten. Metoden har, genom de experiment som utförts, bekräftats fungera väl för undersökning av dopning i organiska tunnfilmsdioder. De två dopningsmolekyler som använts har testats framgångsrikt för dopning av polymererna P3HT och PBTTT.

Under arbetets gång kunde en viktig orsak till oavsiktlig dopning identifieras. Som selektivt håltransportlager vid anoden är molybdtrioxid ett av de mest använda materialen. Det har visat sig att molekyler från ett tunt lager av molybdtrioxid diffunderar in i halvledarlagret och orsakar dopning. Genom att detektera molybden på ytan av prov där halvledarfilmen applicerats ovanpå MoO_3 -lagret kunde diffusionen bekräftas. Detta gjordes med ToF-SIMS-mätningar. Dopningen i P3HT:PCBM till följd av ett MoO_3 -lager visar sig vara så hög att även tunna solceller, kring 100 nm, kommer att påverkas negativt på grund av ökad rekombination.

Dopningen till följd av diffusion av molybdtrioxid är ett resultat som visar på ett behov att hitta nya alternativa material för håltransport. Ett alternativ kunde vara att använda kraftigt dopade organiska halvledare. För detta ändamål kan den avsiktliga dopning som här testats vara relevant. Avsiktlig dopning med låga dopningskoncentrationer har visat sig simulera den oavsiktliga dopningen mycket väl. Detta gör det möjligt att vidare undersöka dopningens inverkan på organiska dioder och solceller på ett kontrollerat sätt. De experimentella resultat som ingår i denna avhandling bekräftar att CELIV-metoden lämpar sig väl för att mäta dopningskoncentration och dopningsprofiler i organiska dioder samtidigt som man kan erhålla information om laddningstransporten i halvledarlagret.

Innehåll

1	Inledning	1
1.1	Solenergi	1
1.2	Organiska solceller	2
1.3	Avhandlingens syfte	5
2	Teori	7
2.1	Bulkgränsytesolceller	7
2.2	MIM-dioden och selektiva kontakter	8
2.3	Dopning av organiska halvledare	11
2.4	Dopning av bulkgränsytesolceller	13
2.5	CELIV-metoden med dopning	15
2.5.1	Konstant dopningskoncentration	15
2.5.2	Linjärt ökande dopningskoncentration	20
2.5.3	Godtycklig dopningsprofil	22
3	Experimentellt	23
3.1	Tillverkning av prov	23
3.2	Mätupställningar	24
4	Resultat och diskussion	27
4.1	Bestämning av mobilitet med hjälp av CELIV-metoden	27
4.2	Oavsiktlig dopning orsakad av ett selektivt molybdtrioxidlager vid anoden	29
4.3	Avsiktlig dopning	37
4.4	Analys av olika dopningsprofiler	38
4.4.1	Konstant dopningskoncentration	39
4.4.2	Linjärt ökande dopningskoncentration	42
5	Slutsatser och sammanfattning	47
	Litteraturförteckning	51

Kapitel 1

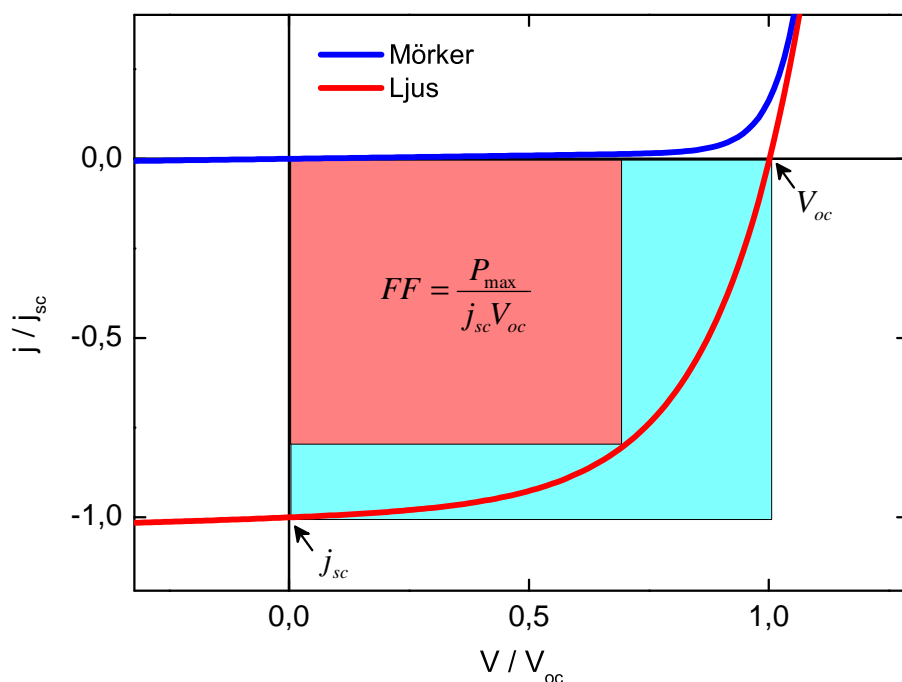
Inledning

1.1 Solenergi

Solenergi ligger som grund till de flesta olika energikällorna som används i dag. Hit hör bland annat fossila bränslen och biobränslen samt vatten-, vind- och solkraft. Den främsta energikällan som i allmänhet inte anses härstamma från solenergi är kärnkraft. Det som oftast avses med solenergi är det som utvinns ur den direkta energi som når jorden i form av ljus och värme. Direkt solenergi utvinns med hjälp av solfångare eller solpaneler, bestående av solceller, för att producera värme respektive el. Här läggs tyngdpunkten på solkraft där solceller används för produktion av el.

Solkraft är en väldigt lovande förnybar energikälla med en enorm potential. År 2014 installerades globalt ungefär 40 GW solkraft vilket är mer än något år tidigare och en ökning av den totala kapaciteten med nästan 30 % [1]. Den totala installerade kapaciteten uppgår år 2014 till 178 GW [1]. Solkraftens kapacitet utgör därmed över 1 % av världens totala elkonsumention [1]. Både Asien, med Kina och Japan i spetsen, och USA gick kraftigt framåt i installerad kapacitet medan Europa installerade mindre än år 2013 [1]. Europa är ännu ledande sett till total installerad kapacitet, men dessa siffror visar att marknaden för solkraft nu har tagit fart också i övriga delar av världen. En viktig orsak till dess framfart är att solkraften har gjorts mer attraktiv genom att kostnaden per installerad effekt enhet har sjunkit under en längre tid [2, 3]. Detta kan åstadkommas genom att sänka produktionskostnaderna eller genom att höja effektiviteten. Samtidigt är det viktigt att bibehålla solcellernas livslängd.

En solcells effektivitet, η , är definierad som den maximala effekten som cellen kan producera, P_{max} , delat med den inkommande effekten, P_{in} , från solljuset. Effektiviteten kan beräknas genom att mäta strömtätheten som funktion av applicerad spänning under belysning. För jämförbara mätningar används ett standardspektrum betecknat AM1.5 för att simulera solljus. Tre viktiga parametrar som används för att



Figur 1.1: Strömtätheten som funktion av applicerad spänning för en solcell i mörker och i ljus. I grafen har j_{sc} , V_{oc} och FF , som behövs för att beräkna effektiviteten, markerats.

jämföra och beskriva en solcells prestanda finns illustrerade i figur 1.1. Kortslutningsströmtätheten, j_{sc} , är definierad som strömtätheten genom cellen under belysning med applicerad spänning $V = 0$. Spänningen över den öppna kretsen, V_{oc} , definieras som spänningen som måste appliceras över kretsen för att den totala strömtätheten under belysning ska vara lika med noll. Fyllnadsfaktorn, FF , definieras som förhållandet mellan den inre och den yttre rektangeln i figur 1.1. Den blåa arean anger effekten som ges av produkten av j_{sc} och V_{oc} . Den röda arean ges av P_{max} . Den maximala effekten P_{max} kan följaktligen skrivas som produkten av j_{sc} , V_{oc} och FF . Effektiviteten kan uttryckas som

$$\eta = \frac{j_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}}. \quad (1.1)$$

1.2 Organiska solceller

Organiska halvledare har under det senaste årtiondet stigit fram som ett allt starkare alternativ till de konventionella oorganiska halvledare som dominerar halvledarindustrin i dag. Organiska halvledare är kolbaserade molekylära material som kombinerar fördelarna med de elektroniska egenskaperna hos halvledare och de kemiska och mekaniska egenskaperna hos organiska material, som plaster. Intresset för utvecklingen av organiska solceller bygger på att kunna göra billiga, miljövänliga,

tunna, böjbara och lätta celler [4]. Dessa egenskaper möjliggör utöver att ersätta de konventionella solcellerna i dagens användningsområden också nya marknadsmöjligheter genom integration av organiska solceller i olika produkter. Utmaningen för organiska solceller jämfört med konventionella oorganiska solceller är betydligt lägre effektivitet och stabilitet i normala användningsförhållanden.

När det kommer till effektivitet har organiska solceller trots allt gjort stora framsteg under 2000-talet. I laboratorieförhållanden rapporterades år 2001 en rekordeffektivitet på 2,5 % [5] och tolv år senare, år 2013, var rekordet uppe i 11 % [6] som än i dag är den högsta rapporterade effektiviteten för organiska tunnfilmssolceller. År 2015 rapporterades 11,5 % effektivitet för en organisk solcell med en mycket liten cellarea [6]. Detta kan jämföras med 25,6 % effektivitet som rapporterats för konventionella kiselceller i laboratorieförhållanden [6].

Den kanske största utmaningen för kommersialisering av organiska solceller är att utveckla stabilitet över lång tid [7]. För drygt tio år sedan kunde man ännu mäta organiska solcellers stabilitet i minuter medan man i dagens läge kan prata om månader eller till och med år under rätta förhållanden. Framsteg har gjorts genom flera olika åtgärder. För att göra kontakterna mer stabila kan metallektroder som inte oxideras lika lätt användas genom att göra solceller som en inverterad struktur. Då fungerar den transparenta kontakten på botten av cellen som katod; i standardstruktur är istället anoden transparent. I en inverterad struktur är således katoden, som har en låg arbetsfunktion och lättare oxideras, bättre skyddad mot luft medan anoden med hög arbetsfunktion är mera utsatt som toppkontakt. Samma sak kan åstadkommas genom användning av gränsytmaterial mellan halvledare och metallektrod för att justera kontaktens arbetsfunktion. Den kanske mest kritiska komponenten då det gäller stabilitet är det organiska aktiva lagret i solcellen. För ökad stabilitet hos det aktiva lagret kan mer fotostabila material användas. Genom att kapsla in solcellerna kan man skydda dem från fukt, syre och eventuellt också UV-ljus vilka alla är faktorer som orsakar degradering av det aktiva lagret. Inkapsling ökar samtidigt den fysiska stabiliteten och hållbarheten och skyddar den tunna filmen från att skrapas.

För att bättre förstå fördelarna, nackdelarna och utmaningarna med organiska solceller behövs en grundläggande förståelse av hur en organisk solcell fungerar. Många organiska halvledare har en hög absorptionskoefficient vilket är en viktig egenskap för tillämpning i tunnfilmssolceller. De organiska halvledare som används är i allmänhet oordnade amorfa eller polykristallina material. Dessa oordnade material kräver inte lika höga energier eller temperaturer vid processeringen som till exempel kristallint kisel. När det gäller att tillverka solceller av organiska halvledare i större skala ligger fokus på lösliga halvledare som kan appliceras genom konventionella trycktekniker. Småmolekylära organiska halvledare som kan appliceras genom

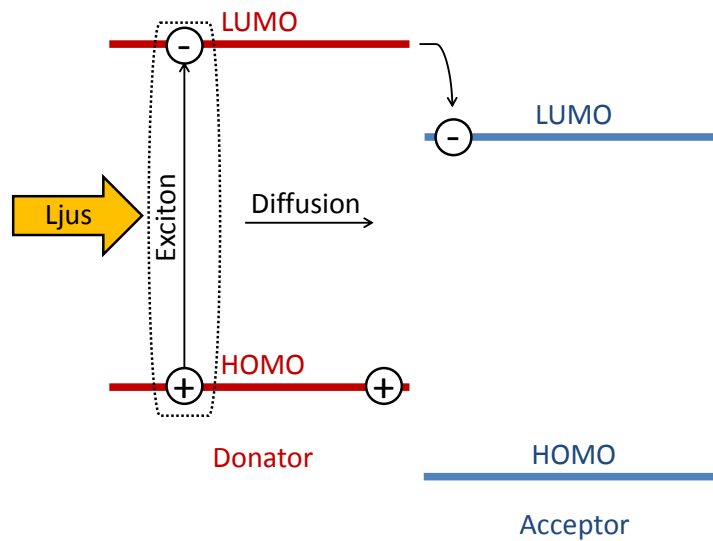
termisk förångning används också.

En nackdel med oordnade organiska material är att laddningstransporten blir lidande. I kristaller kan elektroner i ledningsbandet röra sig så gott som fritt, men i organiska halvledare rör sig laddningarna genom hopptransport från ett lokaliserat tillstånd i halvledaren till ett annat. I en organisk halvledare sker transporten av hål i det högsta ockuperade molekylorbitalen, HOMO-nivån, och transporten av elektroner i det lägsta ockuperade molekylorbitalen, LUMO-nivån. HOMO- och LUMO-nivån motsvaras av valens- respektive ledningsbandet i oorganiska halvledare. Att beskriva HOMO- och LUMO-nivåerna som energiband är en förenkling där nivåerna representerar medelenergin för tillstånden i respektive nivå. Fermi-nivån i en halvledare anger den energinivå där sannolikheten att hitta en elektron är 0,5 vid termisk jämvikt. Fermi-nivån i en organisk halvledare ligger således mellan HOMO- och LUMO-nivån.

En foton som absorberas i en organisk halvledare kan excitera en elektron från HOMO-nivån till LUMO-nivån. Detta ger upphov till en så kallad exciton som är ett av Coulombkraft starkt bundet elektron-hål-par. I kristallina oorganiska halvledare uppstår istället ett omedelbart separerat elektron-hål-par då en elektron exciteras till ledningsbandet i halvledaren. För att möjliggöra en fotoström måste excitonen separeras till en fri elektron och ett fritt hål. För detta krävs ett elektronaccepterande material, en acceptor. Om den, i det så kallade donormaterialet, fotogenererade excitonen diffunderar till gränssytan mellan acceptorn och donatorn kan excitonen separeras vid gränssytan mellan dessa. Separeringen sker eftersom acceptorns LUMO-nivå är energetiskt mer fördelaktigt för en elektron än LUMO-nivån i donatorn. Genereras excitonen för långt från gränssytan kommer den istället att rekombinera tillbaka till grundtillståndet. Ett energidiagram för fotogenerering och separering av en exciton vid gränssytan mellan donatorn och acceptorn finns illustrerat i figur 1.2.

I konventionella solceller använder man sig av avsiktlig dopning av halvledare för att åstadkomma en pn-diod. Det uppstår en inbyggd potentialskillnad över pn-dioden som gör att fotogenererade hål och elektroner rör sig i motsatt riktning och kan extraheras vid respektive elektrod. I organiska solceller förekommer inte avsiktlig dopning av det aktiva lagret utan man förlitar sig istället på selektiva kontakter och skillnad i arbetsfunktion mellan dessa för att effektivt extrahera laddningar. Skillnaden i arbetsfunktion mellan kontakterna ger upphov till ett inbyggt fält som möjliggör effektiv extraktion av de elektron-hål-par som separerats vid gränssytan mellan donatorn och acceptorn.

En viktig orsak till begränsad effektivitet och degradering av organiska solceller är oavsiktlig dopning [8, 9]. Dopningen påverkar framförallt extraktionen men också rekombinationen av fotogenererade laddningar. Oavsiktlig dopning kan förekomma till följd av orenheter och defekter i halvledaren. I kontakt med syre, fukt eller under



Figur 1.2: Förenklat energidiagram över fotogenerering av en exciton och separering av excitonen vid gränsytan mellan donator och acceptor. Bindningsenergin för excitonen och det separerade laddningsparet visas inte. Det inkommande ljuset exciterar en elektron från HOMO-nivån till LUMO-nivån i donatorn. Genom diffusion når excitonen gränsytan mellan donatorn och acceptorn där excitonen separeras genom att elektronen hoppar över till det energetiskt mer fördelaktiga tillståndet i acceptorn.

belysning kan organiska material dopas över tid [10]. En annan möjlig källa till orenheter som leder till oavsiktlig dopning är diffusion av metallatomer från kontaktorna. Molybdentrioxid är i dag det mest använda materialet som selektivt håltransportlager vid anoden. Dess inverkan på dopningskoncentrationen har undersökts närmare i resultatdelen.

1.3 Avhandlingens syfte

Dopningens inverkan på organiska dioder och solceller kan undersökas närmare genom att kontrollerat dopa det aktiva lagret. Dopning av konventionella oorganiska halvledare var det som ledde till genombrottet för halvledarteknologin som i dag används som grund i de flesta elektroniska komponenter. Kontrollerad dopning av organiska halvledare är av stort intresse för att kunna utnyttja samma beprövade funktionsprinciper som används i halvledarindustrin i dag. Genom alternerad förångning av organiska småmolekylhalvledare och dopningsmolekyler kan dopningskoncentrationen redan kontrolleras mycket väl. Kontrollerad dopning av lösliga halvledare är betydligt svårare med avseende på att tillverka flera lager på varandra med olika dopningskoncentration. I teoridelen presenteras mera i detalj dopningen av en organisk halvledare och hur den påverkar solcellens egenskaper. En mätmetod för att undersöka dopningen tas också upp.

Syftet med avhandlingen har varit att utnyttja en mätmetod baserad på laddnings-extraktion med hjälp av en linjärt ökande spänning, kallad CELIV, för att bilda en bättre förståelse av inverkan av oavsiktlig dopning på organiska dioder och solceller. En viktig del är att samtidigt testa CELIV-metodens möjligheter och begränsningar när det kommer till att undersöka dopning. Allt detta kan förverkligas genom att närmare undersöka både oavsiktlig och avsiktlig dopning. Att testa hur väl avsiktlig dopning kan simulera den oavsiktliga dopningen i dioder och solceller är viktigt. Det gör det lättare att förstå både inverkan av den oavsiktliga dopningen och bakomliggande processer. Målet är att med hjälp av en bättre förståelse kunna kontrollera eller till och med dra nytta av den oavsiktliga dopningen som förekommer i organiska solceller.

Genom att kontrollerat variera dopningskoncentrationen kan CELIV-metodens funktionalitet testas. Kan dopningen kontrolleras väl ger det nya möjligheter att göra ohmska selektiva kontakter för organiska solceller. För detta krävs hög dopnings-effektivitet och hög mobilitet. Här är CELIV-metoden ett utmärkt verktyg eftersom man med samma mätuppställning kan mäta både mobilitet och dopningskoncentration.

Kapitel 2

Teori

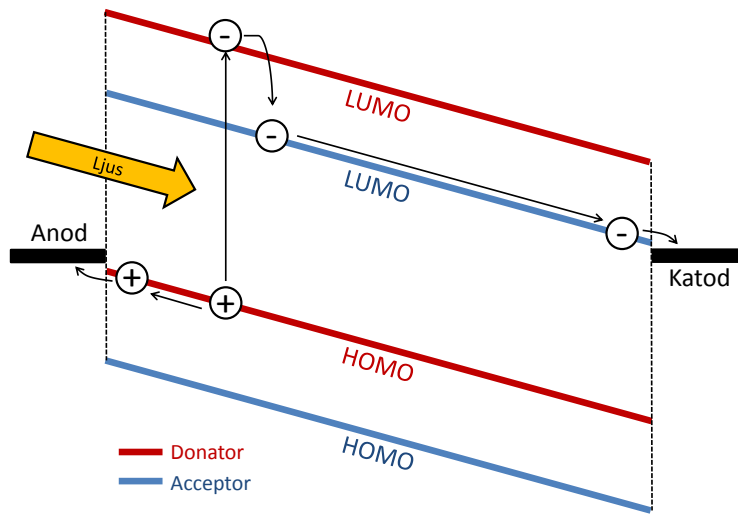
2.1 Bulkgränsytesolceller

För effektiv separering av elektroner och hål i organiska halvledare måste exciter diffundera till en gränsyta mellan en elektrondonator och en elektronacceptor. Om diffusionslängden är kortare än avståndet till gränssytan kommer excitonen att rekombinera till grundtillståndet via radiativa eller icke-radiativa övergångar. Samtidigt som avståndet till närmaste gränssyta måste hållas kort måste en solcell också ha en tillräcklig tjocklek för att kunna absorbera det inkommande ljuset. Bulkgränsytesolceller innebär att donatorn och acceptorn blandats till ett nätverk på nanoskala så att gränssytan mellan dessa idealt är tillgänglig för exciter genererade i hela det aktiva lagret. På detta sätt kan rekombination undvikas genom att effektivt separera exciter samtidigt som man kan göra tillräckligt tjocka solceller för att absorbera det inkommande ljuset.

Bulkgränsytematerial har fördelen att de kan separera exciter i hela det aktiva lagret. Nackdelen är att det, på grund av ökad oordning, är svårare att separera de laddningspar som uppstår vid gränssytan där elektron-hål-paret ännu är bundet av Coulombkraft. Detta par kan dissociera och laddningarna kan sedan extraheras med hjälp av det inbyggda fältet i cellen. Laddningarna behöver transporteras till elektroderna genom transport i donatorns HOMO-nivå och i acceptorns LUMO-nivå för hål respektive elektroner. Effektivt fungerar cellen som en halvledare med HOMO- och LUMO-nivån angiven av donatorn respektive acceptorn. Det behöver finnas en enhetlig väg genom donatorn eller acceptorn till respektive elektrod för effektiv laddningsextraktion med hjälp av det inbyggda fältet.

En bulkgränsytesolcell kan åstadkommas till exempel genom att blanda donator- och acceptorlösningarna före rotationsbestrykning. Olika sätt att kontrollera morfologin i bulkgränsytesolceller är av yttersta vikt. Relativt enkla metoder, som val av rätt lösningsmedel och värmebehandling av halvledarfilmen, har lett till högre

effektivitet. Extraktionen av fotogenererade laddningar i en bulkgränsytesolcell är illustrerad i figur 2.1.

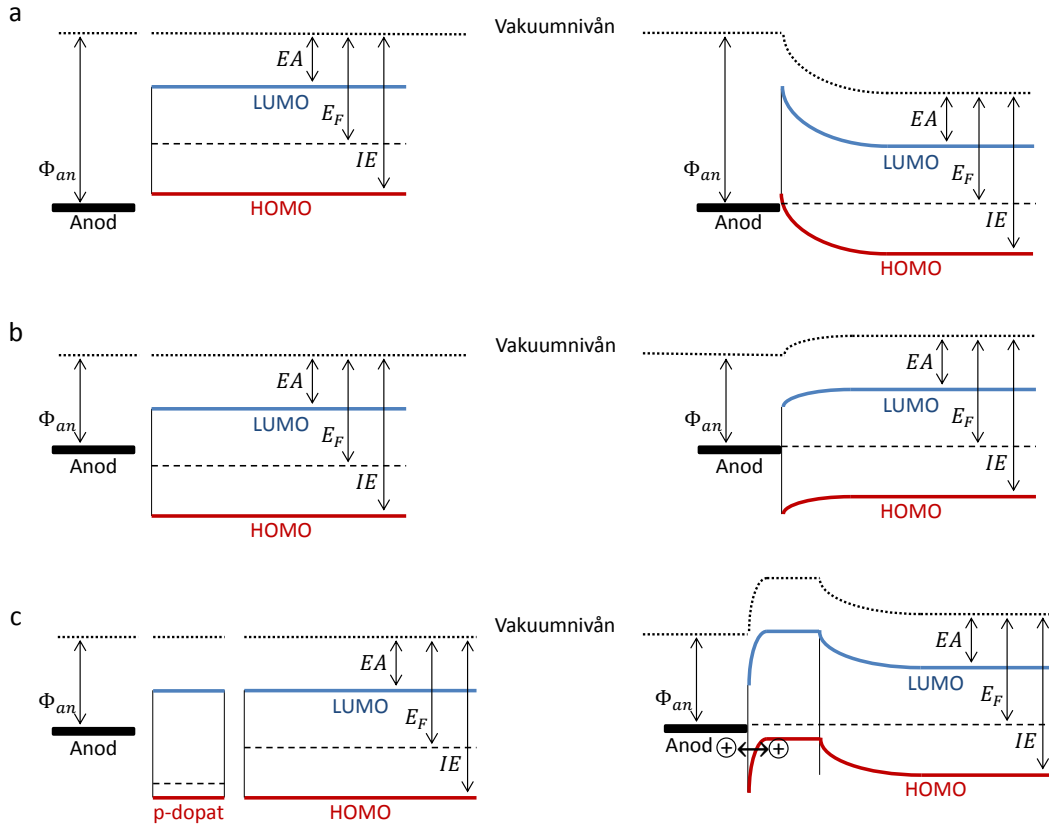


Figur 2.1: Schematisk bild över funktionsprincipen i en bulkgränsytesolcell. En exciton bildas genom absorption av ljus i donatormaterialet. Excitonen separeras till ett elektron-hål-par vid gränssytan mellan acceptorn och donatorn. Elektronen och hålet drivs ut ur cellen till katoden respektive anoden av det inbyggda fältet.

2.2 MIM-dioden och selektiva kontakter

Med en lämplig acceptor kan en exciton separeras till ett laddningspar bestående av ett hål i donatorn och en elektron i acceptorn. Laddningarna som uppstår måste ytterligare transporteras till respektive elektrod för att en fotoström ska erhållas. Transporten kan drivas genom en skillnad i arbetsfunktion mellan elektroderna som ger upphov till ett inbyggt fält över den intrinsiska halvledaren. Detta kan beskrivas som en metall-isolator-metall-diod (MIM-diod).

För att effektivisera laddningsextraktion och förbättra organiska solcellers egenskaper blir det allt vanligare att införa ett selektivt hål- eller elektrontransportlager på gränssytan mellan metall och halvledare. Dessa selektiva lager har blivit allt viktigare i tillverkningen av effektiva solceller. Det selektiva lagrets uppgift är att förhindra extraktionen av fel sorts laddningar, minoritetsladdningar, vid kontakten och samtidigt förbättra extraktionen av majoritetsladdningar genom att forma en ohmsk kontakt. Med en ohmsk kontakt avser man att antingen hål- eller elektrontransporten inte är begränsad av kontakten. I praktiken innebär detta att injektionshastigheten ska vara hög och injektionsbarriären liten för hål eller elektroner för en hål-ohmsk respektive elektron-ohmsk kontakt.



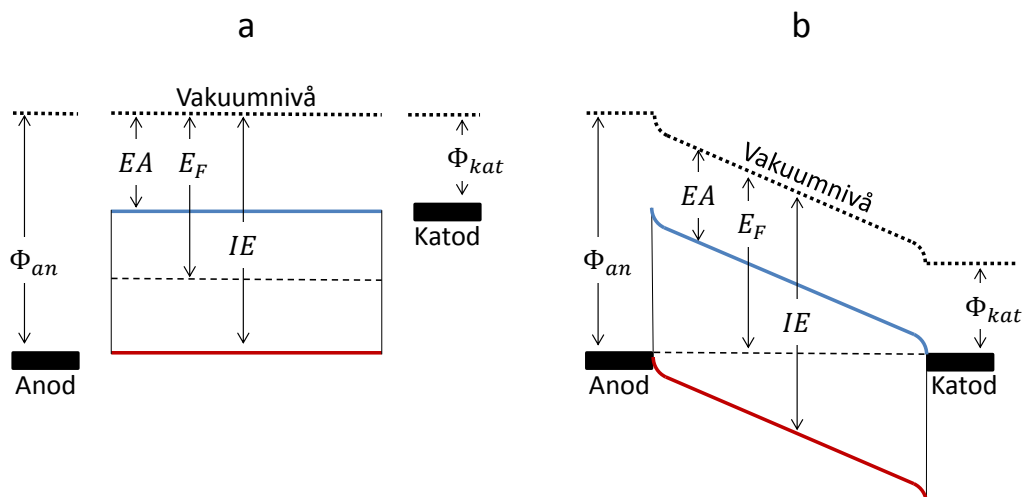
Figur 2.2: Skiss över hur fermivåerna linjeras upp vid gränzytan mellan anoden och en organisk halvledare. Till vänster energidiagram för materialen före kontakt och till höger motsvarande material efter kontakt. I figur (a) är $\Phi_{an} > IE_{an}$ och det bildas en ohmsk kontakt, i (b) ligger Φ_{an} i bandgapet och det bildas en injektionsbarriär och i (c) har bildandet av en ohmsk kontakt med hjälp av tunnling illustrerats där ett kraftigt p-dopat lager införs mellan anoden och halvledaren.

I bulkgränsytesolceller fungerar donatorn som håltransportmaterial och acceptorn som elektrontransportmaterial. I en organisk halvledare anger jonisationsenergi, IE , skillnaden mellan HOMO-nivån och vakuumnivån medan elektronaffiniteten, EA , anger skillnaden mellan LUMO-nivån och vakuumnivån. Vakuumnivån är referensnivån definierad enligt en elektrons energinivå utanför halvledaren med noll kinetisk energi. För att bilda en ohmsk kontakt till ett håltransportmaterial krävs det att anodens arbetsfunktion är större än donatorns jonisationsenergi, $\Phi_{an} \gtrsim IE_{an}$ [11]. För en ohmsk katod bör katodens arbetsfunktion vara mindre än acceptorns elektronaffinitet, $\Phi_{kat} \lesssim EA_{kat}$ [11]. Det uppstår då en bandböjning vid anoden och katoden till följd av elektroner som diffunderar från halvledare till metall respektive metall till halvledare för att jämna ut fermivån. Då fås en ackumulation av positiva laddningar i halvledaren vid anoden och negativa laddningar vid katoden som leder till att ingen injektionsbarriär bildas. I figur 2.2a har bildandet av en ohmsk kontakt illustrerats. För att bilda en ohmsk anod har det blivit allt vanligare att använda sig av ett tunt lager metalloxid med hög arbetsfunktion. Den absolut mest använda metalloxiden är MoO_3 med arbetsfunktionen $\Phi \approx 6,9$ eV [12]. Arbetsfunktionen för

MoO_3 är klart högre än IE för donatormaterialen P3HT och PBTTT som använts i detta arbete.

Om elektrodens arbetsfunktion ligger i gapet mellan halvledarens jonisationsenergi och elektronaffinitet bildas en kontakt med en så kallad Mott-Schottky-barriär [13]. Energibarriären för laddningsinjektion ges i det här fallet av Mott-Schottky-regeln som innebär att barriärens storlek ges av skillnaden mellan elektrodens arbetsfunktion och IE eller EA för hål- respektive elektrontransport. Vid anoden samlas i detta fall negativa laddningar som bildar en barriär för extraktion av hål. Energi-diagrammet för en injektionsbarriär för hål vid anoden finns illustrerat i figur 2.2b. Blir området med ackumulerade negativa laddningar vid anoden tillräckligt smalt möjliggörs kvantmekanisk tunnling genom barriären och kontakten kan fungera som en ohmsk kontakt [11]. Detta kan åstadkommas genom att införa ett tunt kraftigt dopat lager mellan halvledare och metallkontakt. Är rymdladdningskoncentrationen tillräckligt hög till följd av dopning blir bandböjningens bredd så smal att laddningar kan tunnla igenom barriären. Ett dopat lager kan utnyttjas ifall ett elektrodmaterial med lämplig arbetsfunktion inte går att hitta. I figur 2.2c har bildandet av en ohmsk kontakt med hjälp av ett starkt dopat halvledarlager illustrerats. Vid katoden kan motsvarande barriär bildas för elektroner genom bandböjning till följd av en ackumulation av hål i halvledaren vid katoden. Ohmska kontakter kan åstadkommas med en p-i-n-diodstruktur. Förkortningen p-i-n står för ett intrinsiskt halvledarlager mellan ett p-dopat lager som bildar en ohmsk anod och ett n-dopat lager som bildar en ohmsk katod. Strukturen kräver kontrollerad dopning i flera lager utan diffusion av dopningsmolekyler mellan lagren.

För en organisk solcell kan man anta att elektroderna består av en hål-ohmsk anod och en elektron-ohmsk katod som har en injektionsbarriär för elektroner respektive hål. Då anod och katod med olika arbetsfunktion sammanförs uppstår ett inbyggt fält i dioden till följd av laddningar som transporteras mellan elektroderna för att uppnå en konstant ferminivå i dioden vid termisk jämvikt. Integralen av det inbyggda fältet ger den inbyggda spänningen, V_{bi} . I fallet med ohmska kontakter fås en bandböjning vid kontakterna. I figur 2.3a illustreras energinivåerna i en MIM-diod med ohmska kontakter och i figur 2.3b energinivåerna i kortslutet läge då ferminivån i systemet linjerats upp.



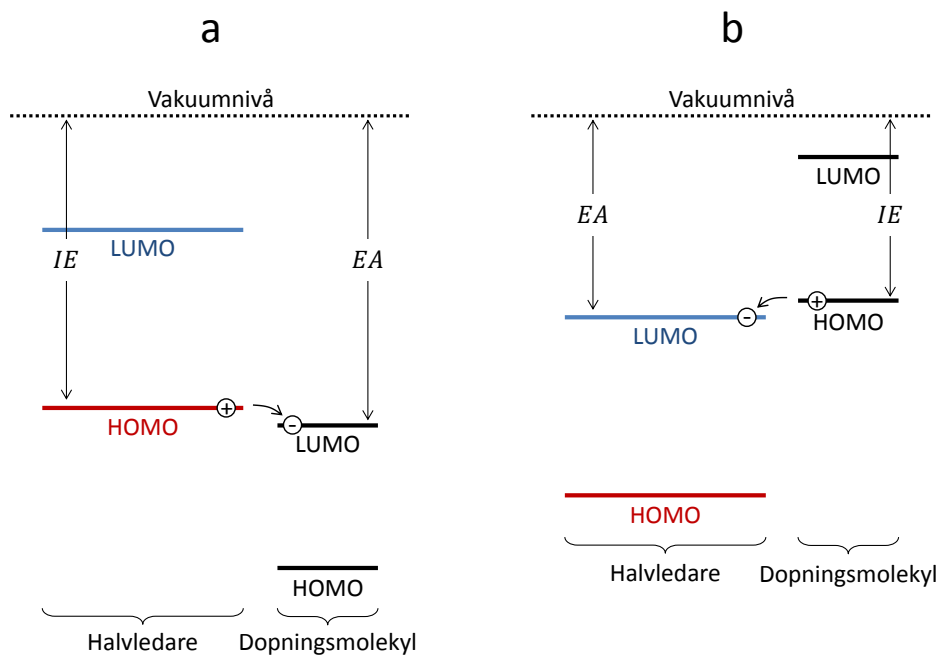
Figur 2.3: I (a) visas energinivåerna före kontakt för en organisk diod och i (b) visas energinivåerna i kortslutet läge då ferminivån i materialen linjerats upp. Här visas fallet med ohmska kontakter och det uppstår en bandböjning vid anoden och katoden.

2.3 Dopning av organiska halvledare

Kontrollerad dopning av halvledare är ett verktyg för att förbättra och optimera såväl konduktiviteten i halvledaren som laddningsöverföring mellan halvledare och kontakter i elektroniska komponenter, bland annat i solceller [14, 15]. Mekanismen för dopning går ut på att mobila laddningar genereras genom tillsättning av material som kan avge eller ta emot elektroner. Ett material som kan avge elektroner ger upphov till mobila elektroner i LUMO-nivån, så kallad n-dopning, och ett material som kan ta emot elektroner genererar mobila hål i HOMO-nivån, så kallad p-dopning.

I allmänhet beskrivs dopningen av organiska material som laddningsöverföring mellan dopningsmaterialet och halvledaren. För laddningsöverföring krävs att dopningsmaterialets EA är större än halvledarens IE i fallet med p-dopning. För n-dopning bör dopningsmaterialets IE vara mindre än halvledarens EA . Laddningsöverföringen som sker vid dopning av n- och p-typ är illustrerat i figur 2.4. Då en halvledare dopas ändras koncentrationen av fria laddningsbärare i materialet. Förändringen medför att ferminivån flyttas närmare transportnivån i den organiska halvledaren.

I halvledarkomponenter används ofta flera lager med olika typ av dopning eller olika dopningskoncentration där till exempel pn-övergången hör till de mest förekommande [15]. För organiska solceller är en p-i-n-struktur alltmer vanlig för att optimera kontakterna, detta har tagits upp i avsnitt 2.2. För detta krävs att man kan kontrollera dopningen väl i flera på varandra liggande lager. Dopning av organiska halvledare med hjälp av atomer eller små molekyler orsakar instabilitet hos



Figur 2.4: Energidiagram över laddningsöverföring mellan en organisk halvledare och en dopningsmolekyl för (a) p-dopning och (b) n-dopning.

de resulterande komponenterna. Detta på grund av att de små dopningsenheterna kan röra på sig genom diffusion i det organiska materialet [15, 16]. För att tillverka stabila komponenter och undvika diffusion används större molekyler. Kontrollerad dopning av organiska material kan göras genom att alternera termisk förångning av småmolekylhalvledare och dopningsmolekyler. Hastigheten på förångningen kan kontrolleras mycket noggrant, vilket möjliggör att dopningen går att kontrollera väl. Dopning av lösliga halvledare görs genom att blanda halvledare och dopningsmolekyler i lösning före applicering. Med denna teknik är det svårare att kontrollera dopningsgraden i flera lager på varandra med olika dopningskoncentration.

Information om dopningseffektivitet är viktigt för att kontrollera dopningskoncentrationen. Dopningseffektivitet anges som antalet fria laddningar delat med antalet dopningsenheter som introducerats. Dopningseffektiviteten är beroende av skillnaden i energinivåerna i halvledaren och dopningsmaterialet som möjliggör laddningsöverföring mellan dessa. Även om laddningsöverföringen sker effektivt kan dopningseffektiviteten vara låg. Coulombkraften mellan de laddningar som uppstår vid överföringen kan vara så stark att det inte bildas en fri laddningsbärare i halvledaren.

För n-typs dopning krävs ett material med låg jonisationsenergi för att åstadkomma dopning. Material med låg jonisationsenergi oxideras lätt och är därmed instabila. Detta gör det utmanande att hitta lämpliga material för n-typs dopning. Organiska solceller innehåller både ett donator- och ett acceptormaterial för att kunna separera excitoner. Elektrontransporten äger rum i acceptormaterialet. Det är en

aning lättare att hitta lämpliga material för n-dopning av acceptormaterial eftersom LUMO-nivåns elektronaffinitet är högre än för donatormaterialet. Lämpliga material för n-typs dopning är alkalimetaller och molekyler med låg jonisationsenergi [15]. I fallet med p-typs dopning finns det ett större urval av material som används. I detta fall krävs material med en hög elektronaffinitet. Sådana material är till exempel metalloxider eller större molekyler av dessa.

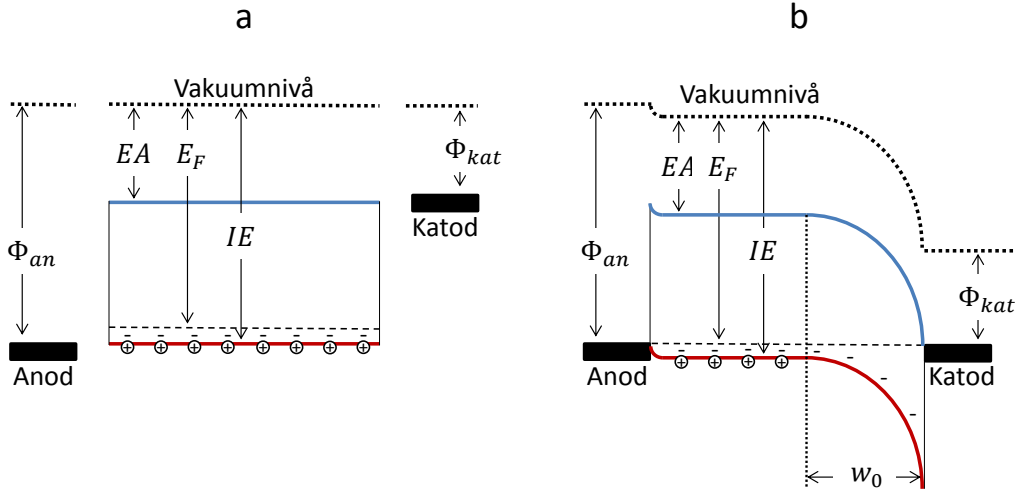
Molybdtrioxid är en metalloxid med hög elektronaffinitet som använts som dopningsmolekyl för p-dopning i förångade halvledarlager [17]. Qi m.fl. [18] har rapporterat molybdenditiolenkomplex med hög elektronaffinitet för p-dopning av organiska polymerer. Dai m.fl. [19] har använt lösliga molybdenditiolenkomplex för p-dopning. Molybdtrioxid, MoO_3 , och molybdenditiolenkomplexen $\text{Mo}(\text{tfd-CO}_2\text{Me})_3$ och $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ har i detta arbete använts för p-dopning av polymererna P3HT och PBTTT. De ungefärliga jonisationsenergierna för P3HT och PBTTT är 4,45 till 4,9 eV [20, 21] respektive 5,1 eV [22]. Elektronaffiniteten för de olika dopningsmolekylerna är ungefär 6,7 eV för MoO_3 [12], 5,0 eV för $\text{Mo}(\text{tfd-CO}_2\text{Me})_3$ [19] och 5,6 eV för $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ [23]. Samtliga dopningsmolekylers EA är i samma storleksordning som eller högre än P3HT:s och PBTTT:s IE . Dopning borde vara möjligt i båda polymererna med nämnda dopningsmolekyler.

2.4 Dopning av bulkgränsytesolceller

Funktionsprincipen för organiska solceller bygger på att det aktiva lagret är odopat. Detta är inte nödvändigtvis fallet utan organiska halvledare innehåller ofta defekter eller orenheter som kan ge upphov till dopning. I fallet med dopning gäller inte nödvändigtvis samma antaganden som för MIM-dioden.

Då en p-dopad halvledare sätts i kontakt med två metallektroder kommer fria dopningsinducerade hål att diffundera från halvledaren till anoden för att jämna ut fermivån i systemet. Kvar i halvledaren blir stationära negativa dopningsmolekyler eller defekter, så kallade rymdladdningar, som gett upphov till dopningen. Denna rymdladdningsregion som tömts på mobila hål kallas också för utarmningsområde. Utarmningsområdet bildas vid katoden i fallet med p-dopning. Den inbyggda spänningen kommer nu att falla över detta område som förlorat sin laddningsneutralitet. Är dopningskoncentrationen så hög att utarmningsområdets bredd, w , är mindre än aktiva lagrets tjocklek, d , fås också en fältfri neutral region i det aktiva lagret. Fotogenererade laddningar som genererats i utarmningsområdet kan effektivt extraheras av det inbyggda fältet. De laddningar som genereras i den neutrala regionen kan endast extraheras genom diffusion och har en mycket högre sannolikhet att rekombinera tillbaka till grundtillståndet. Energibanderna före och efter kontakt för en p-dopad diod finns illustrerat i figur 2.5. För en n-dopad halvledare bildas

utarmningsområdet på motsvarande sätt vid anoden.



Figur 2.5: Energibanderna före (a) och efter (b) kontakt i en p-dopad diod. I fallet med p-dopning förskjuts ferminivån närmare HOMO-nivån. Dopningen gör att det efter kontakt bildas ett utarmningsområde, w_0 , vid katoden i det aktiva lagret. Endast de stationära negativa rymdladdningarna finns kvar i utarmningsområdet och hela den inbyggda spänningen faller över detta område. Ett neutralt område bildas vid anoden bestående av mobila hål och negativt laddade rymdladdningar. Här antas ohmska kontakter och bandböjning vid kontaktarna.

Är rekombinationen tillräckligt hög fungerar den neutrala p-dopade regionen vid anoden effektivt endast som en förlängning av anoden. I så fall bidrar endast utarmningsområdet till fotoströmmen och man har effektivt något analogt med en solcell av samma tjocklek som utarmningsområdet. Beroende på var i det aktiva lagret som det inkommande ljuset absorberas kommer effekten av dopningen ändå att vara mera eller mindre skadlig [8]. Här spelar såklart tjockleken på det aktiva lagret och från vilken kontakt ljuset kommer in i cellen en stor roll. Infaller ljuset från den kontakt där den neutrala regionen har bildats är absorptionen störst i den neutrala regionen och därmed förlusterna till följd av dopning större. Celler där ljuset infaller genom anoden är standard struktur och celler där ljuset infaller från katoden är inverterad struktur. För tillräckligt tunna solceller eller låg oavsiktlig dopning är $w \geq d$. Det bildas följaktligen inget neutralt område och effektiv extrahering av fotogenererade laddningar över hela det aktiva lagret är möjligt.

Typisk drift- och diffusionslängd före elektroner och hål rekombinerar kan beräknas för att konkret se skillnaden mellan laddningar som genererats i utarmningsområdet och i det neutrala området. Driftlängden kan estimeras som

$$L_{drift} = \mu\tau \frac{V_{bi}}{d} \quad (2.1)$$

och diffusionslängden som

$$L_{diff} = \sqrt{\mu\tau \frac{kT}{e}} \quad [8]. \quad (2.2)$$

Mobiliteten betecknas μ , τ anger livstiden, V_{bi} är den inbyggda spänningen, d är det aktiva lagrets tjocklek, k är Boltzmanns konstant, T är temperaturen och e är elementarladdningen. För organiska halvledare är mobiliteten typiskt av storleksordning 10^{-8} m²/Vs och livstiden cirka en mikrosekund [24]. För $V_{bi} = 1$ V får man $L_{drift} \approx 100$ nm och $L_{diff} \approx 16$ nm. Laddningsextraktionen blir följaktligen betydligt effektivare i närvaron av ett inbyggt fält. Skillnaden förstärks ytterligare av att livstiden för minoritetsladdningar minskar till följd av ökad rekombination i det neutrala området där det finns ett överskott av dopningsinducerade majoritetsladdningar.

2.5 CELIV-metoden med dopning

CELIV-metoden innebär laddningsextraktion med en över tiden linjärt ökande spänning och kommer från engelskans "*Charge Extraction by a Linearly Increasing Voltage*" [25]. Metoden används för att undersöka organiska halvledares laddningstransportegenskaper, oftast för användning i organiska solceller. Mätmetoden kan användas för att erhålla information om bl.a. mobilitet, provets tjocklek, inbyggd spänning och dopningskoncentration. CELIV-metoden kräver en diodstruktur där spänningspulsen appliceras i spärriktningen eller en blockerande kontakt för undvika att extraktionsströmmen från de extraherade laddningarna döljs av en injektionsström.

Den kapacitiva regimen av CELIV-metoden kan utnyttjas för att bestämma dopningskoncentrationen och dopningsprofilen i tunnfilmsdioder. Här härleds fallet med en konstant dopningsprofil analogt med vad som härletts av Sandberg m.fl. [26]. Teorin vidareutvecklas sedan för fallet med en linjärt ökande dopningsprofil och för undersökning av godtyckliga dopningsprofiler enligt bekant teori från kapacitansmätningar [27].

2.5.1 Konstant dopningskoncentration

En p-dopad diod antas. Det aktiva lagret innehåller ett överskott av fria hål och stationära negativt laddade dopningsmolekyler som gett upphov till dopningen. Anoden vid $x = d$ antas vara ohmsk för injektion av hål medan katoden vid $x = 0$ antas ha en hög injektionsbarriär för hål. Denna struktur innebär att ingen laddningsinjektion förekommer vid applicering av en negativ spänningspuls och dopningsinducerade mobila hål kan extraheras vid anoden. I diodens aktiva lager har man en neutral

region och ett negativt laddat utarmningsområde vars utsträckning betecknas med avståndet w från katoden sett. Dopningskoncentrationen, N_p , och det aktiva lagrets tjocklek, d , antas vara tillräckligt stora så att $w < d$. Så gott som hela den inbyggda spänningen faller över utarmningsområdet, se figur 2.5b.

Strömtätheten för det transienta fallet kan allmänt skrivas som

$$j(t) = J_l(t) + \varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} \quad (2.3)$$

bestående av en strömtäthet från mobila laddningar, $J_l(x,t)$, och en förskjutningsströmtäthet, $\varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial E(x,t)}{\partial t}$. Den relativa dielektriska konstanten betecknas ε , ε_0 är permittiviteten i vakuum och $E(x,t)$ är det elektriska fältet. Strömtätheten definieras som strömmen delat med cellarean. Då en spänning $V(t) = At + V_{off}$ appliceras över provet i spärriktningen ges strömtätheten från mobila laddningar enligt följande

$$J_l(x,t) = \begin{cases} 0 & \text{om } x < w(t) \\ J_l(t) = eN_p \frac{dw(t)}{dt} & \text{om } x \geq w(t). \end{cases} \quad (2.4)$$

Konstanten A anger förändringen i spänning som funktion av tid, V_{off} är den applicerade bakgrundsspänningen som i allmänhet sätts till noll. I utarmningsområdet är strömtätheten från mobila laddningar lika med noll eftersom området är tömt på mobila hål. Genom att integrera över x och dela med tjockleken d i ekvation (2.3) fås

$$\begin{aligned} j(t) &= \frac{1}{d} \int_0^d J_l(x,t) dx + \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^d E(x,t) \\ &= eN_p \left[1 - \frac{w(t)}{d} \right] \frac{dw(t)}{dt} + \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d} \frac{\partial}{\partial t} (V(t) + V_{bi}) \\ &= eN_p \left[1 - \frac{w(t)}{d} \right] \frac{dw(t)}{dt} + \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d} A. \end{aligned} \quad (2.5)$$

I ekvation (2.5) har sambandet för den totala potentialskillnaden över provet, som ges av

$$V(t) + V_{bi} = \int_0^d E(x,t) dx, \quad (2.6)$$

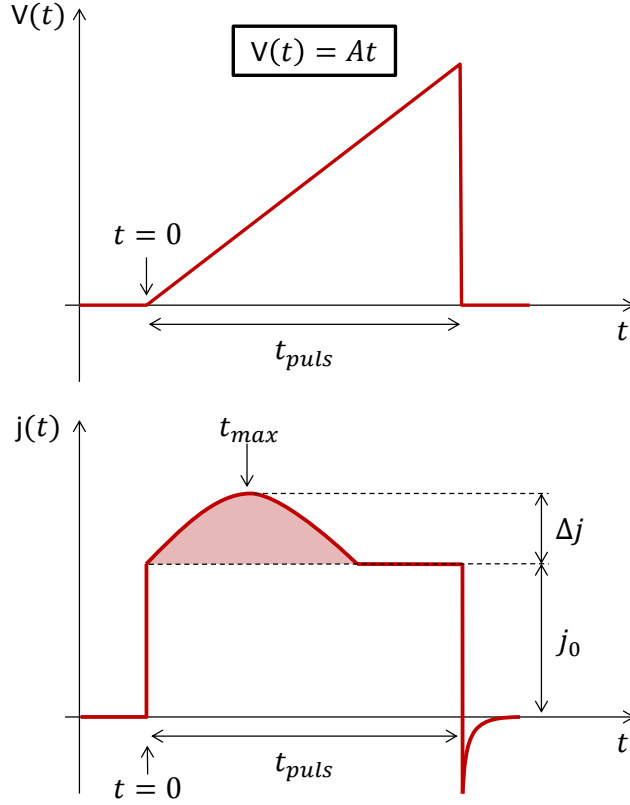
använts.

Den totala strömtätheten från en CELIV-mätning består av summan av en tidsberoende extraktionsströmtäthet, $\Delta j(t)$, och en geometrisk kapacitiv respons utan tidsberoende, j_0 . Från ekvation (2.5) får man

$$j_0 = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d} A \quad (2.7)$$

$$\Delta j(t) = eN_p \left[1 - \frac{w(t)}{d} \right] \frac{dw(t)}{dt}. \quad (2.8)$$

En i CELIV-metoden applicerad spänningspuls och motsvarande strömrespons finns illustrerat i figur 2.6.



Figur 2.6: Schematisk bild av CELIV-metoden där den övre grafen visar den applicerade spänningen och den nedre grafen den uppmätta strömtätheten bestående av responsen från den geometriska kapacitansen j_0 och extraktionsströmtätheten Δj . Det skuggade området motsvarar de extraerade laddningarna Q_{extr} . Tiden för den maximala extraktionsströmmen ges av t_{max} .

För att hitta ett uttryck för $\frac{dw(t)}{dt}$ bör man notera att strömtätheten från mobila laddningar består av summan av en drift- och en diffusionskomponent. Ohms lag ger ett uttryck för driftströmmen som här kan skrivas $J_{drift}(x,t) = \sigma E(x,t) = eN_p\mu_p E(x,t)$ där σ betecknar konduktiviteten och μ_p är hålmobiliteten. Diffusionsströmmen kan uppskattas som $J_{diff} = -eD_p \frac{dp}{dx} \approx -eD_p \frac{N_p}{d}$ där Einsteins relation för diffusionskonstanten lyder $D_p = \mu_p kT/e$. Vi får nu följande uttryck för strömmen från mobila laddningar

$$J_l(x,t) = J_{drift}(x,t) + J_{diff} \approx eN_p\mu_p E(x,t) - \frac{\mu_p kT N_p}{d}. \quad (2.9)$$

Ekvation (2.4) och (2.9) ger tillsammans ett uttryck för $\frac{dw(t)}{dt}$:

$$\frac{dw(t)}{dt} \approx \mu_p E(w(t),t) - \frac{\mu_p kT}{ed}. \quad (2.10)$$

Poissons ekvation ger en relation innehållande det elektriska fältet enligt

$$\frac{dE(x,t)}{dx} = \frac{\rho(x,t)}{\varepsilon\varepsilon_0} = \begin{cases} -\frac{eN_p}{\varepsilon\varepsilon_0} & \text{om } 0 < x < w(t) \\ 0 & \text{om } w(t) < x < d \end{cases} \quad (2.11)$$

där $\rho(x,t)$ är laddningstätheten. Genom att anta att det elektriska fältet är kontinuerligt vid $w(t)$ ger direkt integrering det elektriska fältet som

$$E(x,t) = \begin{cases} \frac{eN_p}{\varepsilon\varepsilon_0}(w(t) - x) + E(w(t),t) & \text{om } 0 < x < w(t) \\ E(w(t),t) & \text{om } w(t) < x < d. \end{cases} \quad (2.12)$$

I den neutrala regionen är fältet konstant i x-led. Genom att sätta in uttrycket för det elektriska fältet från ekvation(2.12) i sambandet för den totala potentialskillnaden över provet, ekvation (2.6), fås

$$\begin{aligned} At + V_{off} + V_{bi} &= \int_0^{w(t)} \left(\frac{eN_p}{\varepsilon\varepsilon_0}(w(t) - x) + E(w(t),t) \right) dx + \int_{w(t)}^d E(w(t),t) dx \\ &= \frac{eN_p}{2\varepsilon\varepsilon_0}w(t)^2 + E(w(t),t)d. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Insättning av ekvation (2.10) i ekvation (2.13) ger vidare sambandet

$$At + V_{off} + V_{bi} - \frac{kT}{e} = \frac{eN_p}{2\varepsilon\varepsilon_0}w(t)^2 + \frac{d}{\mu_p} \frac{dw(t)}{dt} \quad (2.14)$$

som är väldigt lik den Riccatiekvation för extraktionsdjupet som Juška m.fl. härledde i sin ursprungliga artikel behandlande CELIV-metoden [25]. I detta arbete har den inbyggda spänningen och diffusion tagits i beaktande och en extra term i form av $(V_{off} + V_{bi} - \frac{kT}{e})$ erhålls.

Den extraherade laddningstätheten kan beräknas genom att integrera extraktionsströmmen i ekvation (2.8) över tiden från $t = 0$ till att alla laddningar extraherats vid $t = t_{extr}$:

$$Q_{extr} = \int_0^{t_{extr}} \Delta j(t) dt = \frac{1}{2}eN_p d \left(1 - \frac{w_0}{d}\right)^2. \quad (2.15)$$

Det bör noteras att $w(t=0) = w_0$ och $w(t = t_{extr}) = d$. I den ursprungliga CELIV-teorin antas att $w(t=0) = 0$, vilket ger sambandet

$$Q_{extr} = \int_0^{t_{extr}} \Delta j(t) dt = \frac{1}{2}eN_p d. \quad (2.16)$$

Från ekvation (2.16) kan dopningskoncentrationen, N_p , uppskattas. Uppskattningen

kommer alltid att underskatta den verkliga dopningskoncentrationen med en faktor $(1 - \frac{w_0}{d})^2$. Detta beror på att den inbyggda spänningen ger upphov till ett utarmningsområde i det stationära jämviktstillståndet före en spänningsspuls applicerats vid $t = 0$. Bredden på detta utarmningsområde kan beräknas från ekvation (2.14) och man får

$$w_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(V_{off} + V_{bi} - \frac{kT}{e})}{eN_p}}. \quad (2.17)$$

För korta spänningsspulser där $\Delta j \ll j_0$ motsvarande $A \rightarrow \infty$ kan ekvation (2.14) approximeras enligt

$$\frac{dw(t)}{dt} \approx \frac{\mu_p A t}{d}. \quad (2.18)$$

På grund av den korta pulstiden är det elektriska fältet olika noll över hela det aktiva lagret. Genom insättning av ekvation (2.18) i ekvation (2.8) kan t_{max} beräknas genom att bestämma tidsderivatans nollställe:

$$t_{max} = \sqrt{\frac{2d(d - w_0)}{3\mu_p A}} \quad (2.19)$$

Sätts $w_0 = 0$ i ekvation (2.19) fås samma ekvation som Juška m.fl. [25] har härlett.

Då den applicerade spänningsspulsen är tillräckligt lång så att $t_{puls} \gg t_{max}$ befinner man sig i den kapacitiva regimen av CELIV och det elektriska fältet är nära noll i den neutrala regionen utanför utarmningsområdet, se figur 2.7b. Den långa spänningsspulsen innebär att de fria laddningarna hela tiden hinner relaxera och ligga nära ett jämviktstillstånd och man kan anta $\frac{dw(t)}{dt} \ll \frac{\mu_p U(t)}{d}$. Ekvation (2.14) kan under detta antagande skrivas

$$w(t) = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{eN_p} \left(At + V_{off} + V_{bi} - \frac{kT}{e} \right)}. \quad (2.20)$$

Genom insättning i ekvationen för extraktionsström, ekvation (2.8), fås

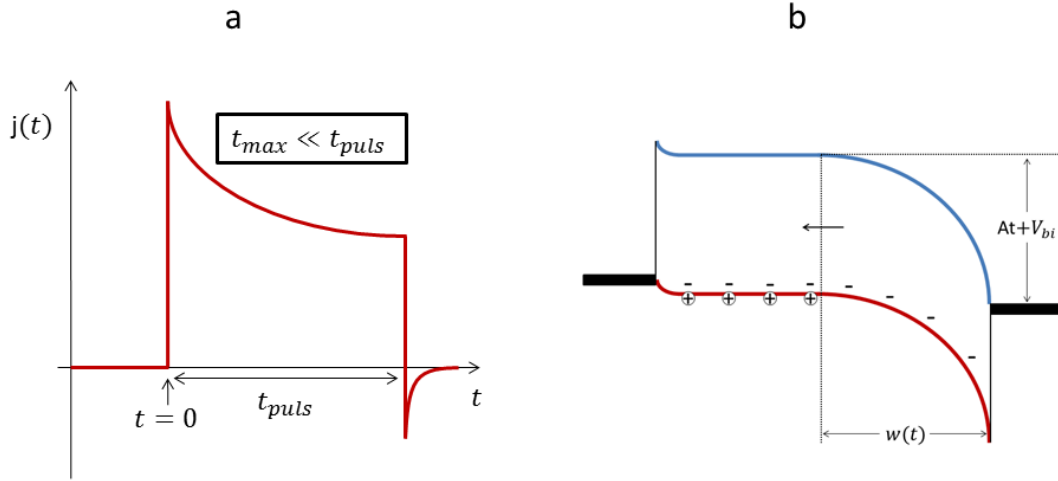
$$\Delta j(t) = eN_p \left[1 - \frac{w(t)}{d} \right] \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{eN_p w(t)} \quad (2.21)$$

och vidare insättning i ekvation (2.5) ger den totala strömtransienten:

$$j(t) = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{w(t)} = A \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 e N_p}{2 \left(At + V_{off} + V_{bi} - \frac{kT}{e} \right)}}. \quad (2.22)$$

Strömtransienten är nu kapacitiv och bestäms av utarmningsområdets kapacitans $C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{w(t)}$. Schematisk bild över en kapacitiv CELIV-mätning är uppritad i figur 2.7

tillsammans med ett energibanddiagram i den kapacitiva regimen då $t_{muls} \gg t_{max}$.



Figur 2.7: Schematisk bild över en kapacitiv CELIV-transient i (a) och motsvarande energibanddiagram i (b). Vid applicering av en linjärt ökande spänning, At , extraheras hål vid anoden och utarmningsområdet, $w(t)$, växer.

Genom att rita upp j^{-2} som funktion av spänningen $At + V_{off}$ kan dopningskoncentrationen och den inbyggda spänningen enkelt beräknas. Lutningen s på den räta linje som erhålls ges av

$$s = \frac{2}{eN_p\epsilon\epsilon_0A^2} \quad (2.23)$$

varifrån N_p kan lösas ut. I den punkt där den extrapolerade linjen korsar x-axeln fås värdet på $-(V_{bi} - \frac{kT}{e})$ varifrån V_{bi} kan beräknas.

2.5.2 Linjärt ökande dopningskoncentration

För en linjärt ökande dopningskoncentration kan Poissons ekvation skrivas

$$\frac{dE(x,t)}{dx} = \frac{\rho(x,t)}{\epsilon\epsilon_0} \approx \begin{cases} -\frac{eax}{\epsilon\epsilon_0} & \text{om } 0 < x < w(t) \\ 0 & \text{om } w(t) < x < d \end{cases} \quad (2.24)$$

där konstanten a anger hur snabbt dopningskoncentrationen ökar med avståndet. Här antas dessutom att dopningskoncentrationen är noll i $x = 0$ vid katoden. En linjärt ökande dopningsprofil gör att ferminivån förskjuts mot HOMO-nivån i takt med att dopningskoncentrationen ökar mot anoden. För att uppnå en konstant ferminivå i systemet vid kontakt innebär detta att en del mobila hål diffunderar ut ur det så kallade neutrala området för att jämna ut ferminivån. Detta ger upphov till

ett svagt konstant elfält utanför utarmningsområdet. En liten del av den inbyggda spänningen faller således över området $w(t) < x < d$. Lika som tidigare antas det elektriska fältet vara kontinuerligt vid $w(t)$ och integrering av ekvation (2.24) ger

$$E(x,t) = \begin{cases} \frac{ea}{2\varepsilon\varepsilon_0}(w(t)^2 - x^2) + E(w(t),t) & \text{om } 0 < x < w(t) \\ E_{x>w}(x,t) & \text{om } w(t) \leq x < d. \end{cases} \quad (2.25)$$

Det elektriska fältet kan relateras till den inbyggda spänningen enligt

$$V(t) + V_{bi} = \int_0^d E(x,t)dx = \frac{ea}{3\varepsilon\varepsilon_0}w(t)^3 + E(w(t),t)w(t) + \int_{w(t)}^d E_{x>w}(x,t)dx. \quad (2.26)$$

Strömmen från mobila hål för en linjärt ökande dopningskoncentration ges av

$$J_l(x,t) = \begin{cases} 0 & \text{om } x < w(t) \\ eax\frac{dw(t)}{dt} & \text{om } x \geq w(t) \end{cases}. \quad (2.27)$$

Likadant som i ekvation (2.9) kan strömmen från mobila hål delas in i en drift- och en diffusionskomponent. Man får då uttrycket

$$J_l(x,t) \approx eax\mu_p E_{x>w}(x,t) - \mu_p kT a. \quad (2.28)$$

Ekvationerna (2.27) och (2.28) ger uttrycket

$$E_{x>w}(x,t) = \frac{1}{\mu_p} \frac{dw(t)}{dt} + \frac{kT}{ex} \quad (2.29)$$

som kan sättas in i ekvation (2.26). Då fås

$$At + V_{off} + V_{bi} - \frac{kT}{e} \left(1 + \ln\left(\frac{d}{w(t)}\right) \right) = \frac{ea}{3\varepsilon\varepsilon_0}w(t)^3 + \frac{d}{\mu_p} \frac{dw(t)}{dt} \quad (2.30)$$

vilket motsvarar ekvation (2.14) i fallet med en konstant dopningskoncentration. På grund av dopningsprofilen faller en liten del av den inbyggda spänningen, givet av $\frac{kT}{e} \ln\left(\frac{d}{w(t)}\right)$, utanför utarmningsområdet.

För långsamma spänningspulser så att $t_{puls} \gg t_{max}$ antas precis som tidigare att $\frac{dw(t)}{dt} \ll \frac{\mu_p U(t)}{d}$. Ekvation (2.30) kan under detta antagande skrivas

$$w(t) = \left\{ \frac{3\varepsilon\varepsilon_0}{ea} \left[At + V_{off} + V_{bi} - \frac{kT}{e} \left(1 + \ln\left(\frac{d}{w(t)}\right) \right) \right] \right\}^{1/3}. \quad (2.31)$$

Den sista termen i parentesen i nämnaren kan approximeras enligt $\ln\left(\frac{d}{w(t)}\right) \lesssim \ln\left(\frac{d}{w_0}\right)$. För låga dopningskoncentrationer, vilket innebär att $w(t) \approx d$, fås $\ln\left(\frac{d}{w(t)}\right) \rightarrow 0$ och termen är mycket liten. Om dopningskoncentrationen istället är hög kan approxi-

mationen motiveras med att $w(t)$ ändrar mycket lite med experimentellt applicerad spänning och tidsberoendet är därmed svagt. Den totala kapacitiva strömtransienten för en linjärt ökande dopningskoncentration ges av

$$j(t) = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{w(t)} = A \left[\frac{\varepsilon^2 \varepsilon_0^2 e a}{3 \left[At + V_{off} + V_{bi} - \frac{kT}{e} \left(1 + \ln\left(\frac{d}{w_0}\right) \right) \right]} \right]^{1/3}. \quad (2.32)$$

Genom att rita upp j^{-3} som funktion av $At + V_{off}$ fås en rät linje och den inbyggda spänningen kan bestämmas från den punkt där linjen korsar den horisontella axeln, givet av $-[V_{bi} - \frac{kT}{e}(1 + \ln(\frac{d}{w_0}))]$. Från linjens riktningskoefficient kan dopningsgradienten a beräknas.

2.5.3 Godtycklig dopningsprofil

I den dopningsinducerade kapacitiva regimen av CELIV kan strömtransienten för en godtycklig dopningsprofil skrivas

$$j(t) = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{w(t)} [27]. \quad (2.33)$$

Enligt teorin för en uniform dopningsprofil ges strömtransienten av ekvation (2.22). Genom att rita upp j^{-2} som funktion av den applicerade spänningen, $V(t) = At + V_{off}$, fås en rät linje i det uniforma fallet. Denna graf kommer att avvika från en rät linje ifall dopningskoncentrationen inte är konstant. Dopningsprofilen kan undersökas närmare genom att derivera j^{-2} med avseende på den applicerade spänningen $V(t)$. Då fås ekvationen

$$\frac{d}{dV} \left(\frac{1}{j(V)^2} \right) = \frac{1}{(\varepsilon\varepsilon_0 A)^2} \frac{d}{dV} w(V)^2 = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e A^2 N_p(w)}. \quad (2.34)$$

Dopningskoncentrationen kan från ekvation (2.34) lösas ut som funktion av utarmningsområdets bredd. Man får ekvationen

$$N_p(w) = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e A^2} \left[\frac{d}{dV} \left(\frac{1}{j(V)^2} \right) \right]^{-1} \quad (2.35)$$

som kan användas för att mäta en godtycklig dopningsprofil. Utarmningsområdets bredd beräknas från strömtransienten enligt

$$w = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{j(V)}. \quad (2.36)$$

Kapitel 3

Experimentellt

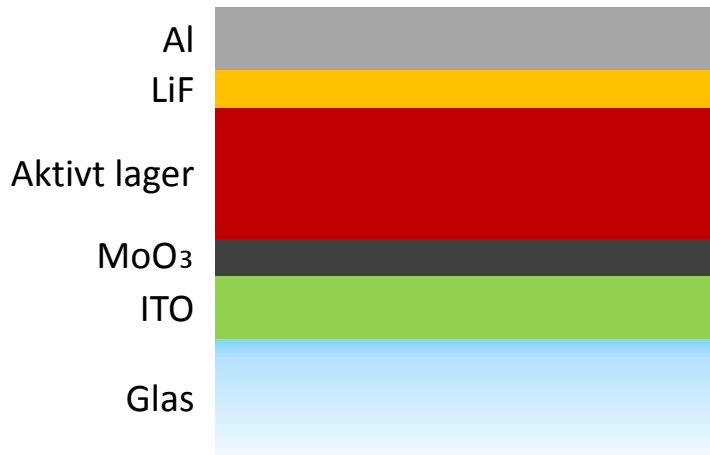
I detta arbete har organiska dioder och solceller tillverkats och undersökts. Proven som testats har tillverkats under arbetets gång utgående från de resultat som erhöles. Provtillverkningen går igenom i kapitel 3.1. De mätupställningar som använts finns beskrivna i kapitel 3.2. Största delen av denna avhandling består av experimentellt arbete.

3.1 Tillverkning av prov

Dioder för CELIV-mätningar tillverkades på substrat bestående av borosilikatglas täckt med indium-tenn-oxid (ITO) från Präzisions Glas & Optik GmbH. Hälften av ITO-ytan etsades bort i ett saltsyrabad i ungefär 40 minuter. Efter etsningen rengjordes substraten i ett ultraljudsbad i 30 minuter vid temperaturen 80°C i en 1:1:5 blandning av H₂O₂, NH₃ och destillerat vatten. Slutligen blåstes substraten torra med kvävgas. De rengjorda substraten flyttades in i ett handskskåp med kväveatmosfär där resten av tillverkningsprocessen ägde rum.

Ett två nanometer tjockt lager molybdtrioxid (MoO₃) applicerades genom termisk förångning ovanpå substratet för att bilda provets anod tillsammans med ITO-lagret. Prov med endast ITO som anod tillverkades också för att testa MoO₃-lagrets inverkan på dopningskoncentrationen. Ovanpå anoden applicerades det aktiva lagret genom rotationsbestrykning. Som aktivt lager testades polymererna P3HT och PBTTT samt polymer:fulleren blandningarna P3HT:PCBM, P3HT:ICBA och PBTTT:PCBM i viktförhållandet 1:1. Filmer av P3HT eller blandningar av P3HT rotationsbestryktes från lösning i klorbensen och proven värmebehandlades på en värmeplatta direkt efter rotationsbestrykningen. Värmebehandlingen gjordes i 15 minuter vid temperaturen 120°C. Proven innehållande PBTTT rotationsbestryktes från lösning i diklorbensen utan efterföljande värmebehandling. Katoden förångades ovanpå det aktiva lagret och består av antingen endast aluminium (Al), 60 nm tjockt, eller av ett 0,8 nm tunt lager litiumfluorid (LiF) följt av 60 nm Al. De prov

som tillverkats är av så kallad standardstruktur med en transparent anod på botten och katoden som toppkontakt. Strukturen i genomskärning finns illustrerat i figur 3.1.



Figur 3.1: Skiss av strukturen i genomskärning för de prov som tillverkats och testats. Proven har en så kallad standardstruktur med en transparent anod på botten och katoden som toppkontakt. I en del av proven har de selektiva lagren bestående av MoO_3 och LiF lämnats bort.

Med CELIV-metoden testades också prover med anod av 70 nm guld förångat på ett substrat av mikroskopglas. P3HT rotationsbetryktes och värmebehandlades på värmeplatta i 15 minuter vid 120°C . Som katod på dessa prov testades 2 Å MoO_3 följt av 60 nm Al.

För att avsiktligt dopa det aktiva lagret har två olika dopningsmolekyler, som Professor Seth Marders forskningsgrupp vid Georgia Institute of Technology syntetiserat och generöst försett oss med, använts. Dessa är molybden tris(1-(methoxycarbonyl)-2-(trifluorometyl) etan-1,2-ditiolen) ($\text{Mo}(\text{tfd-CO}_2\text{Me})_3$) och molybden tris(1-(trifluoroacetyl)-2-(trifluorometyl)etan-1,2-ditiolen) ($\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$). Dessa har sedan lösts i klorbensen och diklorbensen för att håldopa P3HT respektive PBTTT. Massprocenten i de dopade lösningarna har varierats mellan 0,01% och 1%.

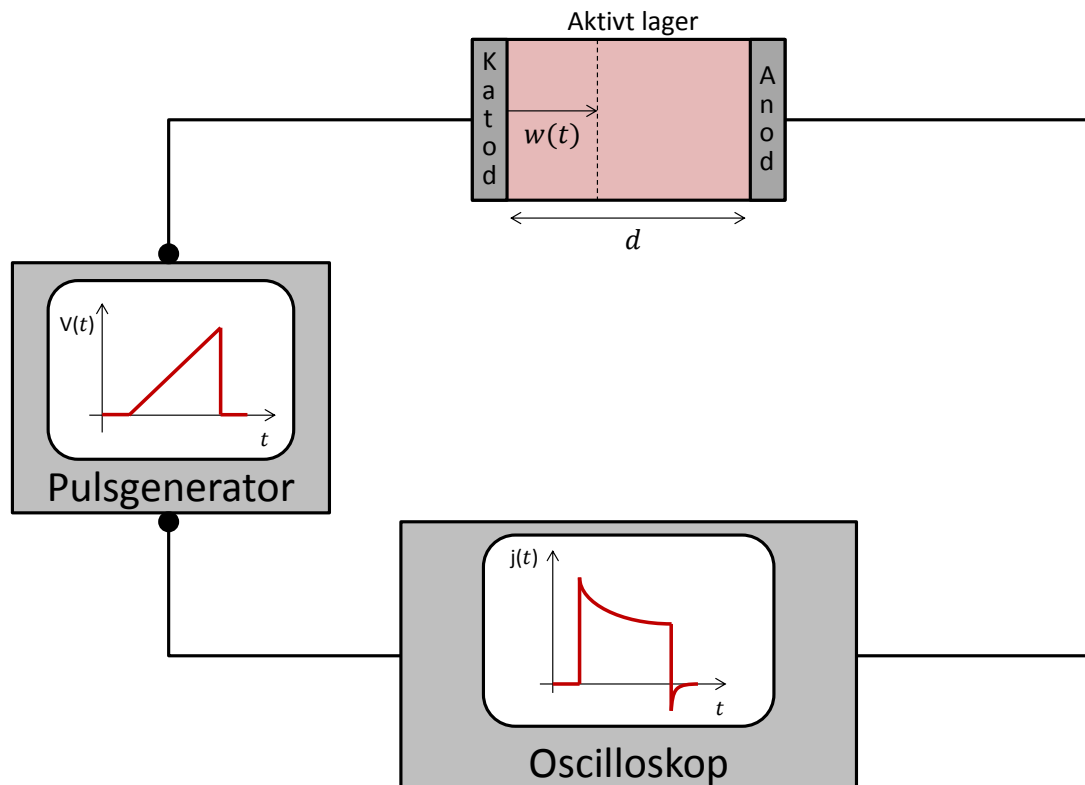
Proven för ToF-SIMS-mätningar tillverkades enligt samma procedur som ovan utan toppkontakt. Rotationsbetrykningen gjordes från lösningar med lägre koncentration eller högre rotationshastighet för att erhålla tunnare filmer.

3.2 Mätuppställningar

För att karakterisera dioderna som tillverkats användes CELIV-metoden och mätningar av strömtätheten som funktion av applicerad spänning (JV). Dessa mätningar gjordes i en vakuumkryostat. Det aktiva lagrets tjocklek har mätts med hjälp av

atomkraftsmikroskopi (AFM). Flygtidsmätning baserat på sekundär jonmasspektrometri, från engelskans *Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry* (ToF-SIMS), gjordes för att detektera molybden på ytan av tunna organiska halvledarfilm.

CELIV-metodens mätuppställning bestod av ett oscilloskop (Tektronix TDS 680B), en pulsgenerator (SRS DG 535) och en funktionsgenerator (SRS DS345). Mätuppställningen styrdes från en dator med hjälp av ett LabVIEW-program. Schematisk bild av en CELIV-mätning ses i figur 3.2. JV-mätningarna utfördes med hjälp av en datorstyrd Keithley 2636.



Figur 3.2: Schematisk bild av en CELIV-mätning på en dopad diod. En linjärt ökande spänningspuls genereras av funktionsgeneratorn. Pulsen appliceras över diodens spärriktning och motsvarande strömrespons kan mätas med ett oscilloskop.

ToF-SIMS-mätningarna gjordes vid Top Analytica Ltd. med en Physical Electronics TRIFT II maskin. Mätningarna optimerades för att detektera positiva molybdenjoner. Spektra erhöles från en provyta på $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ som exciterades med hjälp av Ga-joner under 10 minuter.

Kapitel 4

Resultat och diskussion

Teorin för CELIV-metoden med dopning har tillämpats för att experimentellt undersöka oavsiktlig dopning och avsiktlig dopning i organiska dioder. Metoden har i teoridelen utvecklats för fallet med en godtycklig dopningsprofil enligt vad som är bekant från litteraturen för kapacitansmätningar [27]. Bestämning av mobiliteten för olika dopningsprofiler med hjälp av CELIV-metoden har härletts i kapitel 4.1. I kapitel 4.2 har ett tunt selektivt molybdtrioxidlagers inverkan på dopningskoncentrationen undersökts. Två olika dopningsmolekyler har testats för håldopning i kapitel 4.3. Teorin som härleds för CELIV-metoden för konstant och linjärt ökande dopningsprofil appliceras på experimentell data som samlats in under arbetets gång i kapitel 4.4.

4.1 Bestämning av mobilitet med hjälp av CELIV-metoden

Mobiliteten hos de dopningsinducerade laddningarna, här för hål, kan bestämmas experimentellt med CELIV-metoden i regimen $\Delta j \ll j_0$ utgående från t_{max} . För en konstant dopningskoncentration ges t_{max} av ekvation (2.19). Från denna ekvation kan mobiliteten enkelt lösas ut. Mera allmänt kan t_{max} och följaktligen μ_p beräknas för en dopningsprofil given av $(ax)^m$ där m är ett heltal.

Det allmänna uttrycket för strömtätheten i det transienta fallet ges av ekvation (2.3). Strömmen från de mobila laddningarna ges i det här fallet av

$$J_l = \begin{cases} 0 & \text{om } x < w(t) \\ e(ax)^m \frac{dw(t)}{dt} & \text{om } x \geq w(t). \end{cases} \quad (4.1)$$

Genom att integrera över x och dela med d i ekvation (2.3) fås

$$j(t) = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{d} + \frac{ea^m}{d(m+1)} \frac{dw(t)}{dt} (d^{m+1} - w(t)^{m+1}). \quad (4.2)$$

För en kort spänningspuls, då $\Delta j \ll j_0$ motsvarande att $A \rightarrow \infty$, ges fältet utanför utarmningsområdet av $E(w(t)) \approx \frac{At}{d}$ och utarmningsområdet kan uppskattas med ekvationen $\frac{dw(t)}{dt} = \frac{\mu_p At}{d}$. Ekvation (4.2) kan för korta spänningspulser skrivas som

$$j(t) = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{d} + \frac{ea^m \mu_p At}{d^2(m+1)} (d^{m+1} - w(t)^{m+1}). \quad (4.3)$$

Tidsderivatans nollställe ger ett uttryck innehållande t_{max}

$$\left(w_0 + \frac{\mu_p At_{max}^2}{2d} \right)^m \left(w_0 + (2m+3) \frac{\mu_p At_{max}^2}{2d} \right) = d^{m+1}. \quad (4.4)$$

För $w_0 = 0$ kan ett analytiskt uttryck för t_{max} i detta allmänna fall erhållas

$$t_{max} = \sqrt{\frac{2d^2}{(2m+3)^{\frac{1}{m+1}} \mu_p A}}. \quad (4.5)$$

En konstant dopningskoncentration motsvarar $m = 0$ och en linjärt ökande $m = 1$. Dessa fall kan lösas analytiskt också för $w_0 > 0$ från ekvation (4.4).

Sammanfattningsvis fås följande uttryck för mobiliteten

$$\mu_p = K \frac{d^2}{t_{max}^2 A} \quad \text{om } w_0 = 0 \quad (4.6)$$

för en dopningsprofil som ges av $(ax)^m$. Konstanten, K , ges av

$$K = \frac{2}{(2m+3)^{\frac{1}{m+1}}}. \quad (4.7)$$

För $m = 0$ fås $K = \frac{2}{3}$ och då $m \rightarrow \infty$ fås $K \rightarrow 2$. Dessa två motsvarar det resultat som härleds i den ursprungliga CELIV-teorin för konstant laddningskoncentration respektive en ytladdningskoncentration [25]. Då man beaktar utarmningsområdet kan mobiliteten beräknas för fallet med en konstant och en linjärt ökande dopningsprofil som här tagits upp i teoridelen. Från ekvation (4.4) fås ekvationerna

$$\mu_p = \frac{2d(d-w_0)}{3t_{max}^2 A} \quad \text{om } N_p = \text{konstant} \quad (4.8)$$

$$\mu_p = \frac{2d \left(-3w_0 + \sqrt{4w_0^2 + 5d^2} \right)}{5t_{max}^2 A} \quad \text{om } N_p = ax. \quad (4.9)$$

En numerisk korrektionsfaktor för det experimentellt bekväma fallet $\Delta j \approx j_0$ för en konstant dopning har bestämts i litteraturen [28]. Mobiliteten ges då av

$$\mu_p = \frac{2d^2}{3t_{max}^2 A(1 + 0,36 \frac{\Delta j}{j_0})}. \quad (4.10)$$

Ytterligare har fallet med $w_0 > 0$ bekräftats genom simuleringar av Sandberg m.fl. [26] och ges av

$$\mu_p = \frac{2d(d - w_0)}{3t_{max}^2 A(1 + 0,36 \frac{\Delta j}{j_0})}. \quad (4.11)$$

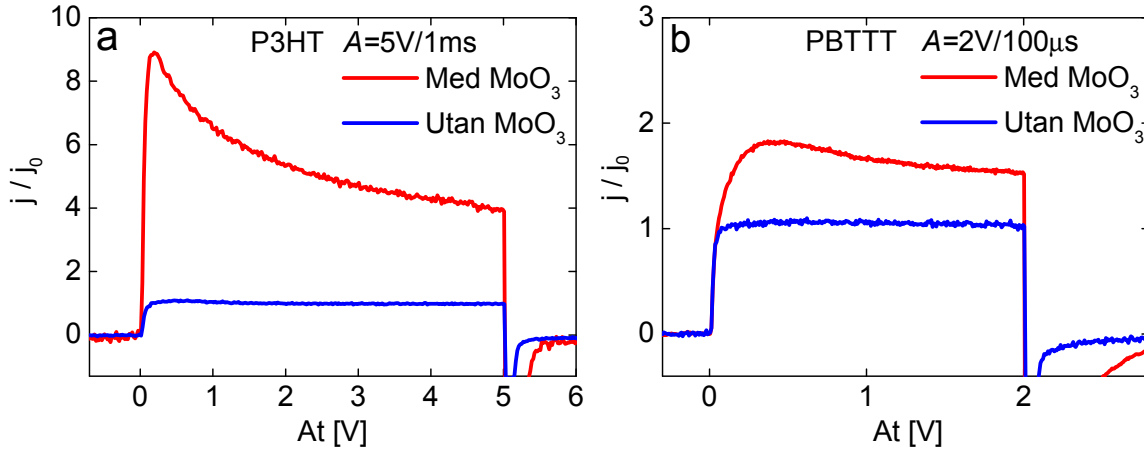
4.2 Oavsiktlig dopning orsakad av ett selektivt molybdentrioxidlager vid anoden

Tunna filmer av molybdentrioxid används ofta som selektivt håltransportlager i organiska solceller med såväl inverterad som standard struktur. Man har visat att ett tunt lager MoO_3 bildar en ohmsk kontakt vid anoden och förbättrar solcellens effektivitet [29, 30].

I tillverkningsprocessen i detta arbete har två nanometer MoO_3 applicerats genom termisk förångning som anodens håltransportlager. Detta lager har under arbetets gång visat sig orsaka oavsiktlig håldopning av det organiska halvledarskiktet. Inverkan av MoO_3 på dopningskoncentrationen i det aktiva lagret har därför undersökts närmare. Som aktivt lager testades polymererna P3HT och PBTTT samt polymer:fulleren blandningarna P3HT:PCBM, P3HT:ICBA och PBTTT:PCBM.

Responser från en mätning med CELIV-metoden utförd i mörker på en odopad diod är endast den geometriska kapacitansen, j_0 . Om det aktiva lagret däremot är dopat så att $w < d$ fås också en tidsberoende extraktionsström, $\Delta j(t)$. CELIV-metoden finns illustrerat i figur 2.6. Ifall dopningen är tillräckligt svag sträcker sig utarmningsområdet över hela det aktiva lagret. Dopningskoncentrationen är i det fallet under detektionsgränsen för mätningen och responserna är endast j_0 . Av de material som testats är P3HT tjockast, 800 nm. De övriga materialens filmtjocklek ligger mellan 400 och 500 nm. Om en uniform dopningsprofil antas ligger detektionsgränsen för P3HT vid $N_p \approx 3,9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. För de övriga materialen med tunnare aktivt lager är gränsen ungefär $N_p \approx 1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

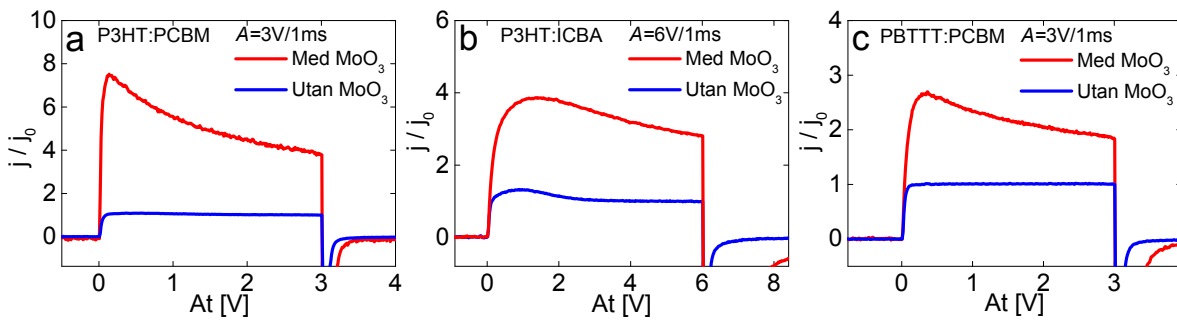
Dioder med P3HT och PBTTT som aktivt lager har tillverkats där ITO/ MoO_3 har använts som anodmaterial. Referensprov där MoO_3 -lagret lämnades bort tillverkades för att kunna se hur stor inverkan lagret har på dopningskoncentrationen. I figur 4.1 jämförs prov med och utan MoO_3 med hjälp av CELIV-metoden. För P3HT i figur 4.1a kan man se en stor skillnad i de två olika strömtransienterna till följd av dopning som härstammar från MoO_3 -lagret. En klart mindre men tydlig skillnad ses mellan transienterna i figur 4.1b för PBTTT. I båda fallen visar referensproven



Figur 4.1: Jämförelse av CELIV-mätningar i mörker med och utan håltransportlagret MoO_3 . I (a) har P3HT och i (b) har PBTTT använts som aktivt lager.

en platt $j(V) = j_0$ respons vilket betyder att dopningskoncentrationen är lägre än vad som kan mätas för dessa provtjocklekar.

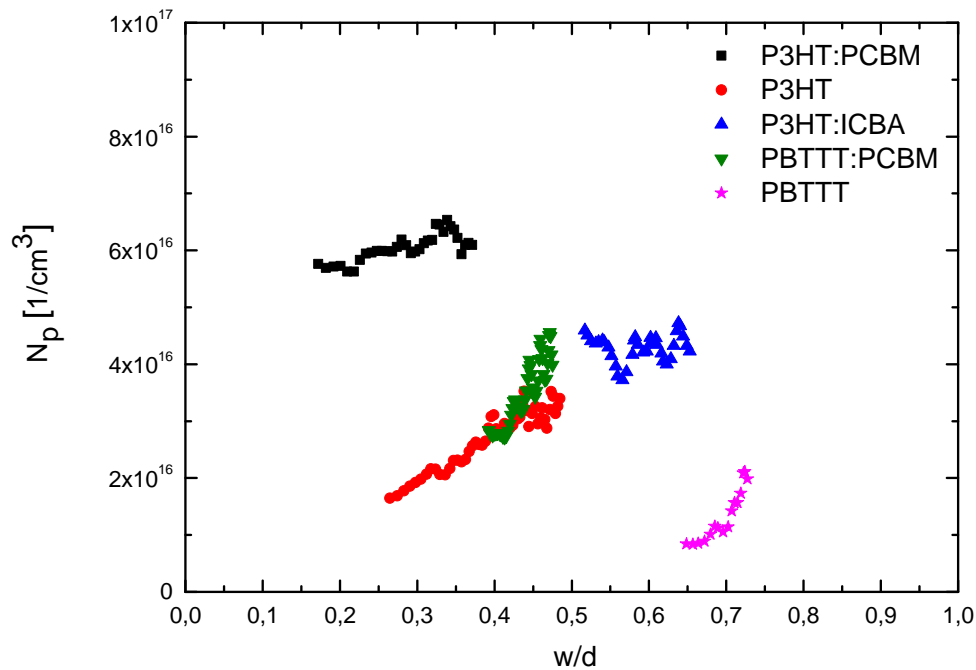
Standardstruktur solceller med P3HT:PCBM, P3HT:ICBA och PBTTT:PCBM som aktivt lager, med och utan MoO_3 vid anoden, tillverkades. I figur 4.2 ses resultat från CELIV-mätningar på dessa material. I samtliga material är referensen så gott som odopad så att $j(V) = j_0$. Endast i provet med P3HT:ICBA kan en liten extraktionsström ses hos referensen. I proven med ett MoO_3 -lager ses igen en radikal förändring i dopningskoncentrationen, där P3HT:PCBM verkar dopas mest.



Figur 4.2: Jämförelse av CELIV-mätningar i mörker med och utan håltransportlagret MoO_3 . Som aktivt lager används (a) P3HT:PCBM, (b) P3HT:ICBA och (c) PBTTT:PCBM.

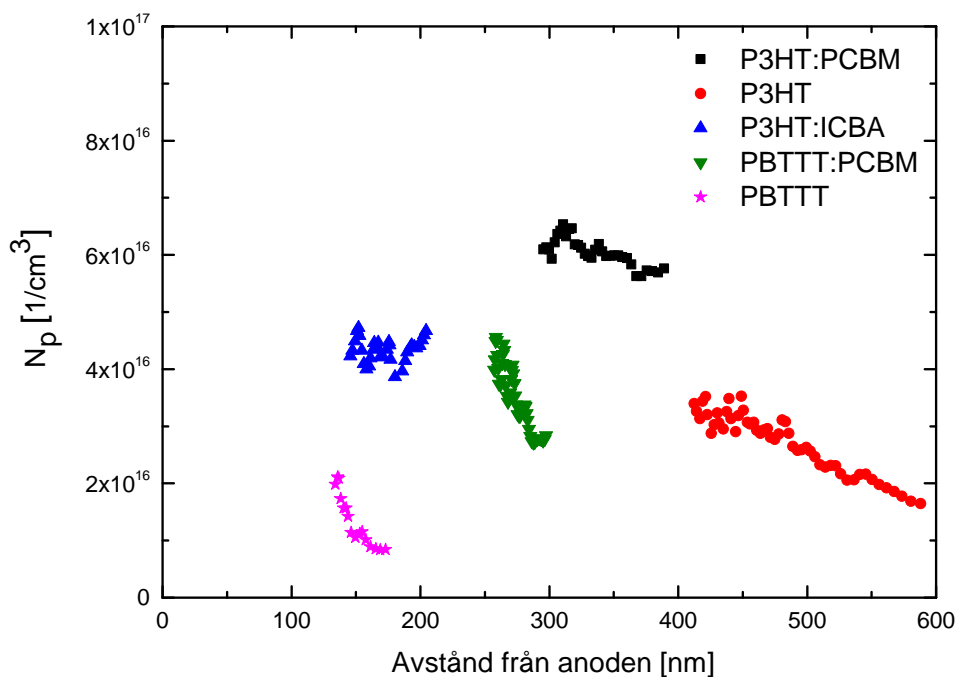
I proven med MoO_3 har dopningsprofilen undersökts närmare för samtliga material som testats. Ekvation (2.35) och ekvation (2.36) har använts för att beräkna $N_p(w)$ och resultaten kan ses i figur 4.3. Materialen P3HT:PCBM och P3HT:ICBA har en så gott som konstant dopningskoncentration medan de övriga materialen har en dopningsprofil som ökar mot MoO_3 -lagret vid anoden. Polymeren PBTTT verkar dopas svagast av de olika materialen och har en dopningsprofil som ökar brantare mot anoden än för övriga material. När CELIV-mätningarnas strömtäthet delat

med j_0 ritas upp som funktion av spänning för varierande t_{puls} borde transienterna överlappa i den kapacitiva regimen, det vill säga då $t_{puls} \gg t_{max}$. I materialet P3HT:PCBM överlappar transienterna mycket väl medan ett litet skift i y-led mot högre j/j_0 -värden för längre t_{puls} kan ses för övriga material. Det är oklart vad denna effekt beror på, men dess magnitud är så liten att det kapacitiva beteendet är klart dominerande och effekten har negligerats i denna analys.



Figur 4.3: Dopningsprofilen för samtliga material som testats med ett håltransportlager av MoO_3 . Dopningskoncentrationen är uppritad som funktion av utarmningsområdet delat med tjockleken på det aktiva lagret.

Wang m.fl. [31] har mätt hur dopningskoncentrationen i P3HT:PCBM ändrar som funktion av arbetsfunktionen hos ett tunt MoO_3 -lager vid anoden. De konstaterar att dopningskoncentrationen ökar då anodens arbetsfunktion ökar. På basis av detta drar de slutsatsen att laddningsöverföring vid gränssytan mellan halvledare och en anod med hög arbetsfunktion orsakar fria laddningar i halvledaren upp till 200 nm från anoden. Tidigare har det konstaterats att så kallad kontaktdopning från en hög arbetsfunktion anod sträcker sig mindre än 20 nm in i P3HT [32][33]. I figur 4.4 har dopningskoncentrationen som funktion av avståndet från anoden ritats upp. Figuren visar att 600 nm in i det 800 nm tjocka P3HT provet är dopningskoncentrationen $> 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Det är inte rimligt att dopning såhär långt in i det aktiva lagret skulle härstamma från kontaktdopning vid gränssytan mellan anod och halvledare. Ur figur 4.4 är det tydligt att dopningen ökar mot anoden i samtliga material. Tidigare har MoO_3 också rapporterats fungera som p-typs dopningsmolekyl

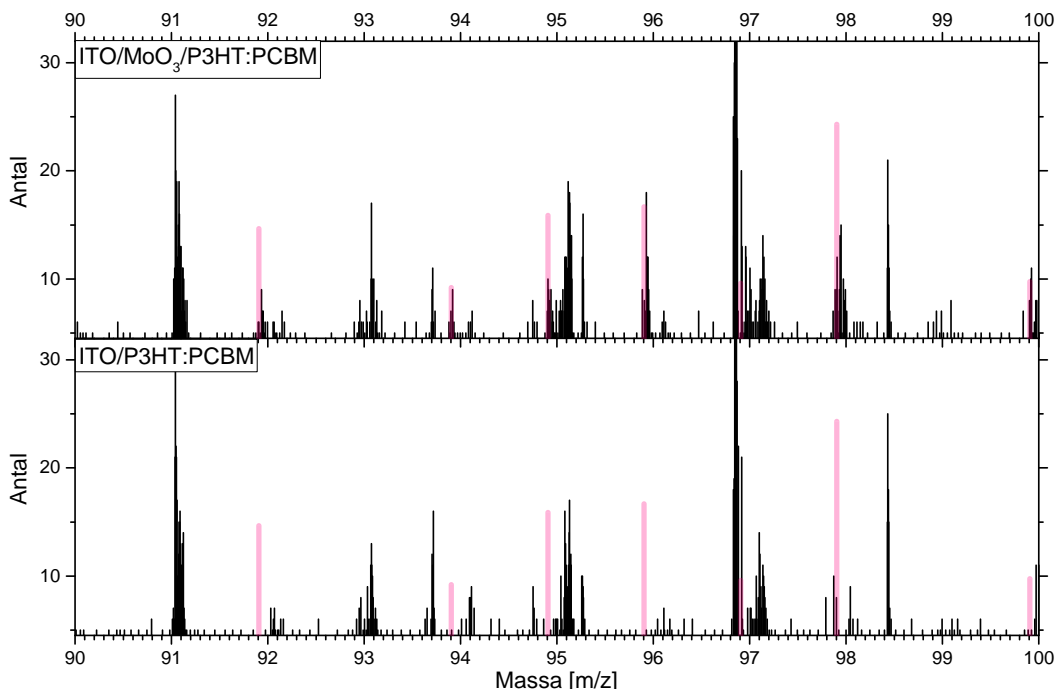


Figur 4.4: Dopningsprofilerna som funktion av avstånd från anoden för de olika materialen som testats med ett håltransportlager av MoO_3 .

genom förångning ovanpå laterala prov [34] och genom förångning tillsammans med småmolekylära organiska halvledare [17]. Diffusion av molybden komplexet $\text{Mo}(\text{tfd-CO}_2\text{Me})_3$ i P3HT filmer har rapporterats av Dai m.fl. [35]. Med tanke på detta är det relevant att vidare undersöka om det är möjligt att MoO_3 molekyler diffunderar in i halvledarlagret och fungerar som dopningsmolekyler där. Energetiskt är detta fullt möjligt enligt energinivåerna presenterade i kapitel 2.3.

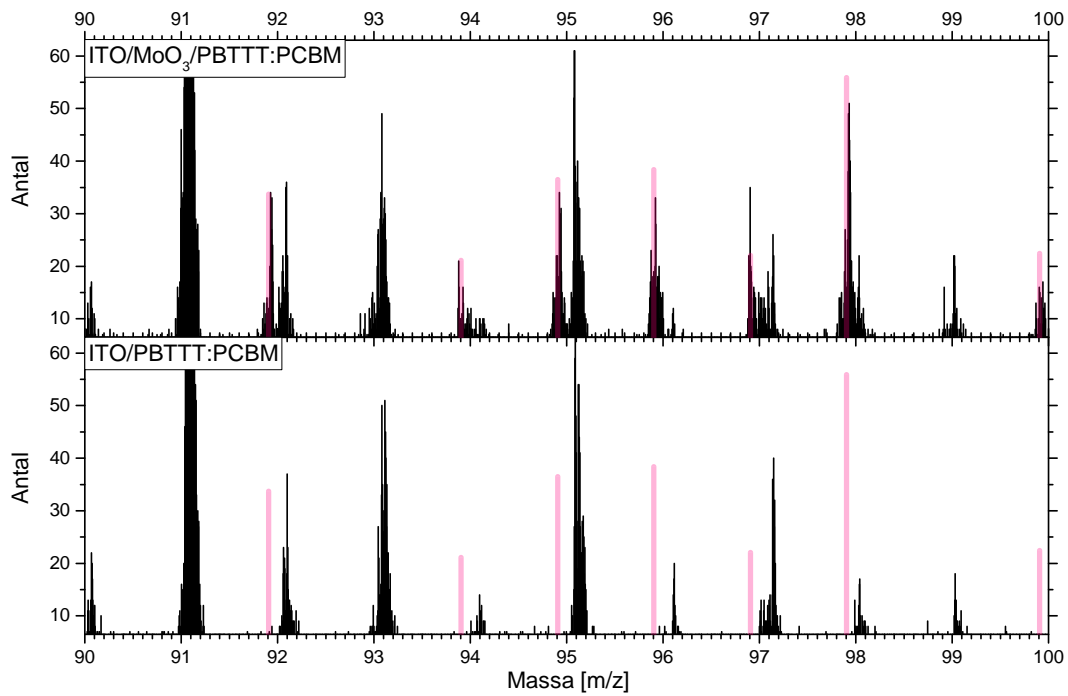
För att undersöka om MoO_3 diffunderar in i det aktiva lagret gjordesToF-SIMS-mätningar för att detektera molybden på ytan av P3HT:PCBM, PBTTT:PCBM och PBTTT filmer. Mätningarna gjordes på prov utan toppkontakt med tunnare halvledarfilmer än de som användes i CELIV-mätningarna. Tunnare filmer gjordes för att eventuellt uppnå en högre koncentration av molybden och ligga över detektionsgränsen för mätningarna. Tjockleken på filmerna var mellan 100 nm och 200 nm. Resultaten frånToF-SIMS-mätningarna finns presenterat i figurerna 4.5, 4.6 och 4.7. I samtliga tre fall kan man konstatera att Mo kan detekteras på ytan av provet innehållande MoO_3 och en klar skillnad kan ses jämfört med referensproven där ingen Mo kunde detekteras. De transparenta röda topparna i figurerna markerar den relativa förekomsten av de sju vanligaste Mo-isotopmassorna. Resultaten från CELIV-mätningarna tillsammans medToF-SIMS-resultaten visar att MoO_3 diffunderar in i det aktiva lagret och orsakar dopning. Denna slutsats gör vi också

i en artikel av Nyman m.fl. [36] där dessa resultat presenteras. Eftersom ToF-SIMS främst är en kvalitativ analysmetod kan ingen kvantitativ information erhållas från mätningarna.

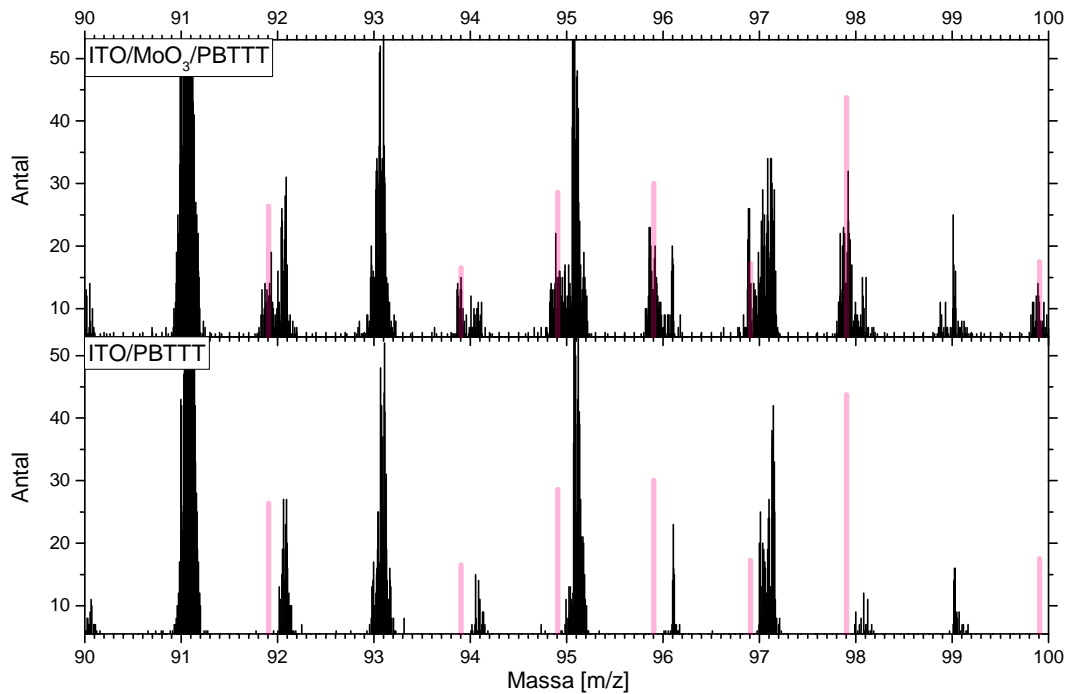


Figur 4.5: ToF-SIMS-spektra för P3HT:PCBM (filmtjocklek 180 nm). Övre grafen visar ett prov med ett MoO₃-lager ovanpå ITO-filmen och den nedre grafen är ett referensprov utan MoO₃. De transparenta röda topparna visar den relativa förekomsten av de sju vanligaste Mo-isotoperna.

För att ytterligare försäkra sig om att den dominerande orsaken till den oavsiktliga dopningen i våra prov orsakas av diffusion av MoO₃ och inte kontaktdopning, tillverkades prov med ett tunt lager MoO₃ ovanpå det aktiva lagret närmast katoden. Provstrukturen som användes var Au/P3HT/MoO₃/Al. Som referens mättes ett prov med samma struktur utan MoO₃-lagret. Genom att applicera ett tillräckligt tunt lager MoO₃ ovanpå det aktiva lagret vid katoden undviks att katodens arbetsfunktion ändras alltför mycket och ger upphov till en ohmsk kontakt. Samtidigt orsakar lagret dopning genom diffusion av MoO₃ in i halvledarlagret. Lämplig tjocklek på MoO₃-lagret för att uppnå detta har experimentellt visat sig vara 2 Å. CELIV-mätningarna visar för denna tjocklek en ökad extraktionsström för provet med MoO₃, se figur 4.8a. En liten extraktionsström härstammande från oavsiktlig dopning kan också ses i referensen. Tjockleken på P3HT lagret mättes med AFM till 845 nm. Dopningskoncentrationerna ligger på gränsen till vad som går att mäta för denna provtjocklek. För provet med MoO₃ kan ändå en dopningsprofil beräknas, se figur 4.8b. Speciellt för denna profil är att dopningskoncentrationen ökar mot

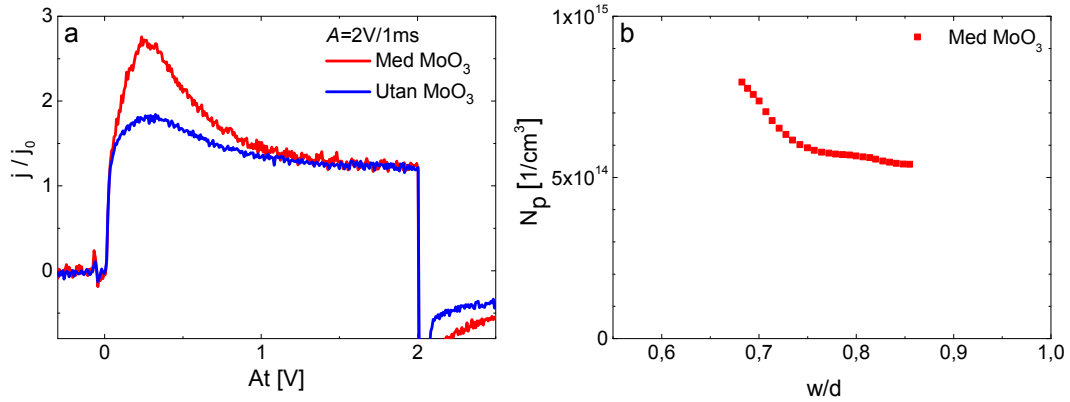


Figur 4.6: ToF-SIMS-spektra för PBTTC:PCBM (filmtjocklek 105 nm). Övre grafen visar ett prov med MoO₃ och den nedre grafen är ett referensprov utan MoO₃. De transparenta röda topparna visar massan för de sju vanligaste Mo-isotoperna och deras relativa förekomst.



Figur 4.7: ToF-SIMS-spektra för PBTTC (filmtjocklek 191 nm). Övre grafen visar ett prov med MoO₃ och den nedre grafen är ett referensprov utan MoO₃. De transparenta röda topparna visar massan för de sju vanligaste Mo-isotoperna och deras relativa förekomst.

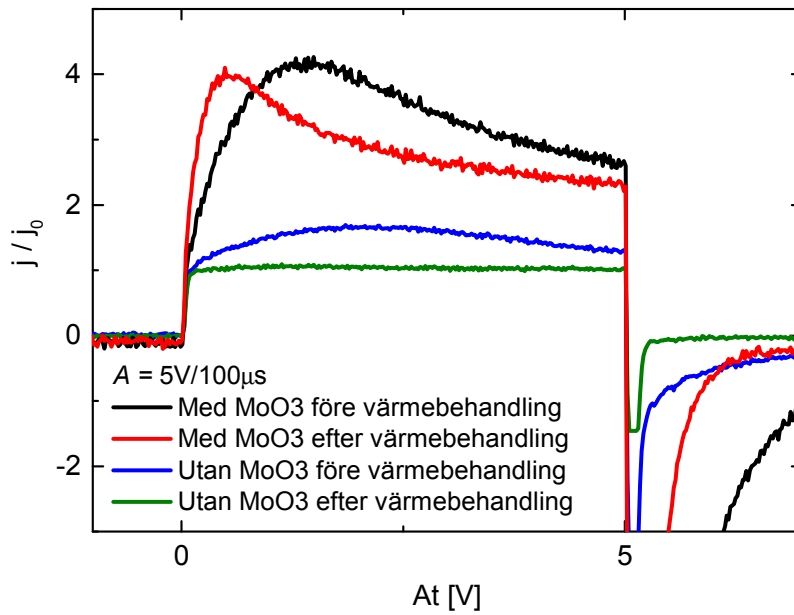
katoden med låg arbetsfunktion, i motsats till alla tidigare resultat som visats här. Detta kan förklaras med att MoO_3 nu diffunderar in från katoden.



Figur 4.8: I (a) CELIV-transienter för Au/P3HT/MoO₃/Al och Au/P3HT/Al. Aktiva lagrets tjocklek är 845 nm. I (b) dopningsprofilen för Au/P3HT/MoO₃/Al. Dopningskoncentrationen ökar mot gränssytan med MoO₃, i detta fall mot katoden.

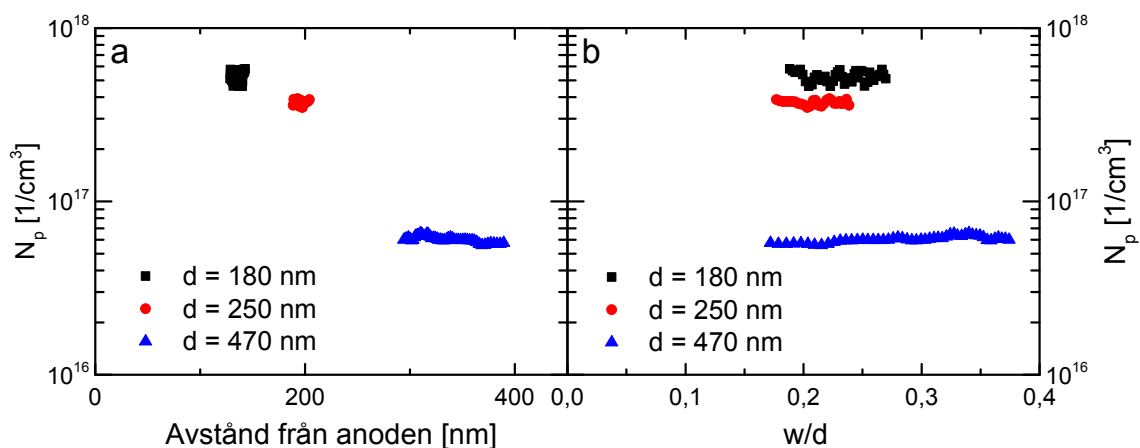
De prov som innehåller P3HT har värmebehandlats direkt efter rotationsbetrykningen av det aktiva lagret, före toppkontakten förångats. För att testa värmebehandlings inverkan på diffusionen av MoO_3 gjordes prov med strukturen ITO/MoO₃/P3HT/Al utan värmebehandling. Dessa prov mättes med CELIV-metoden varpå de värmebehandlades och mättes pånytt. Motsvarande gjordes för referensprov utan MoO₃. Mätresultaten finns uppritade i figur 4.9. Efter värmebehandlingen har dopningskoncentrationen sjunkit från $N_p = 1,0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ till $N_p = 6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. I motsvarande prov som värmebehandlats direkt efter rotationsbetrykningen är $N_p = 2,1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Dopningskoncentrationen är nästan fyra gånger högre för provet som värmebehandlats direkt efter rotationsbetrykningen jämfört med det fullständiga prov som värmebehandlats. Skillnaderna i de uppmätta dopningskoncentrationerna är trots allt relativt små. Dessutom är dopningsprofilen inte konstant i dessa prov. Värmebehandlingen spelar således inte en stor roll i diffusionsmekanismen av MoO_3 i P3HT. I figur 4.9 ses hur t_{max} förskjuts mot kortare tider i enlighet med att mobiliteten ökar till följd av att P3HT lagret bildar en ökad kristallin struktur vid värmebehandlingen [37].

Dopningen som uppstår till följd av diffusion av MoO_3 verkar ha ett tjockleksberoende eftersom dopningskoncentrationen i de materialen som testats ökar mot anoden. Materialet P3HT:PCBM har en nästan konstant dopningskoncentration, $N_p \approx 6 \cdot 10^{16}$, utgående från figur 4.3. Detta motsvarar $w_0 \approx 70 \text{ nm}$ för denna typ av cell. Den totala tjockleken har mätts till 470 nm, vilket betyder att det neutrala området blir ungefär 400 nm tjockt. I detta område kan fotogenererade laddningar inte extraheras effektivt och de rekombinerar istället. För tunnare celler är också



Figur 4.9: CELIV-mätning före och efter värmebehandling av ett ITO/MoO₃/P3HT/Al prov och ett ITO/P3HT/Al prov. Storleken av extraktionsströmmen är ungefär densamma medan laddningstransporten ändras till följd av en ändring i morfologin hos P3HT.

det neutrala området tunnare och därmed av mindre betydelse för solcellens effektivitet. Det är därför mycket intressant att undersöka dopningskoncentrationen också i tunnare celler ifall ett tjockleksberoende förekommer. Prov med strukturen ITO/MoO₃/P3HT:PCBM/LiF/Al tillverkades där tjockleken på det aktiva lagret varierades genom att ändra på rotationshastigheten vid rotationsbetrykningen. Tjocklekarna $d = 470$ nm, $d = 250$ nm och $d = 180$ nm erhöles. Dopningsprofilerna för dessa prov kan ses i figur 4.10. Dopningsprofilerna har i figur 4.10a ritats upp som funktion av avståndet från anoden för att tydligt illustrera hur dopningskoncentrationen är högre närmare anoden i de olika tjocka proven. I figur 4.10b ses att också de tunnare proven visar en så gott som konstant dopningsprofil över det uppmätta området. För det tunnaste provet, $d = 170$ nm, är dopningskoncentrationen nästan en magnitud högre än för det tjockaste provet, $d = 470$ nm, och utarmningsområdet utgör cirka 26 nm av det aktiva lagret i det här fallet. Dopningskoncentrationen kan antagligen variera från prov till prov av samma tjocklek beroende på diffusionsprocessen av MoO₃. De uppmätta dopningskoncentrationerna och dopningsprofilerna kan anses riktgivande för den tjocklekens prov. Dessa resultat indikerar att den över mätområdet till synes konstanta dopningskoncentrationen i P3HT:PCBM trots allt varierar med tjocklek och ökar mot anoden.



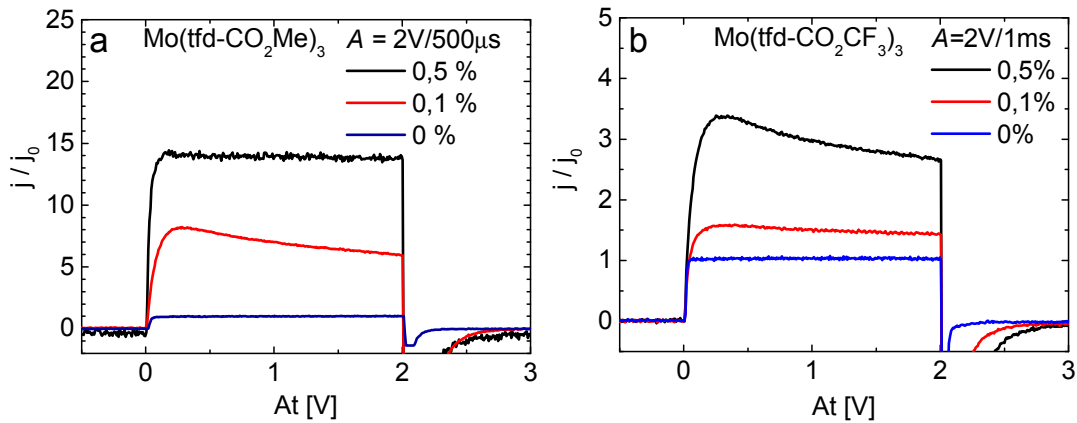
Figur 4.10: Dopningsprofilen för tre prov med olika tjocka aktiva lager med provstrukturen ITO/MoO₃/P3HT:PCBM/LiF/Al. Dopningsprofilen på logaritmisk skala är uppritad som funktion av avståndet från anoden i (a) och som funktion av w/d i (b).

4.3 Avsiktlig dopning

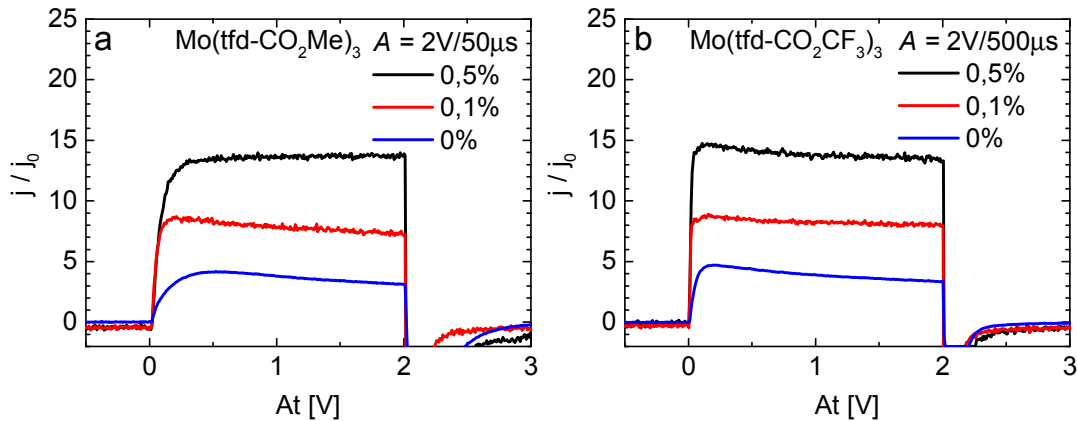
För avsiktlig dopning användes dopningsmolekylerna Mo(tfd-CO₂Me)₃ och Mo(tfd-COCF₃)₃. Majoriteten av det experimentella arbetet där dopningsmolekylerna användes har gjorts före konstaterandet att MoO₃ orsakar dopning. Som anod har ITO/MoO₃ använts i de flesta mätningarna vilket leder till en hög oavsiktlig bakgrundsdopning med en dopningsprofil som ökar mot anoden för dessa prov.

Håldopning av PBTTT och P3HT har testats. I figur 4.11 jämförs CELIV-mätningar på provstrukturen ITO/PBTTT/Al med 0, 0,1 och 0,5 viktprocent dopningsmolekyler. Man ser tydligt att Δj och därmed dopningskoncentrationen ökar med högre viktprocent dopningsmolekyler. Provet utan dopningsmolekyler ger endast responsen $j(V) = j_0$ och eventuell oavsiktlig dopning är lägre än vad som kan mätas för dessa tjocklekar. För PBTTT:PCBM fås liknande resultat till följd av att PBTTT håldopas.

Resultaten för dopning av P3HT ses i figur 4.12. Provstrukturen som testades var ITO/MoO₃/P3HT/Al. Referensprovet utan tillsatta dopningsmolekyler är dopat på grund av oavsiktlig dopning orsakat av MoO₃-lagret vid anoden. Detta ger en bakgrundsdopning för alla prov som i dessa grafer ger upphov till att $\Delta j \approx 3j_0$. I detta fall har j_0 beräknats utgående från tjockleken på det aktiva lagret mätt med AFM. Det erhållna värdet kan sedan kontrolleras genom att avläsa j_0 från korta CELIV-transienter. Trots den höga oavsiktliga dopningskoncentrationen ser man en tydlig ökning då man tillsätter dopningsmolekyler. För P3HT:PCBM och P3HT:ICBA fås liknande resultat eftersom P3HT p-dopas.



Figur 4.11: Dopning av PBTBT med provstrukturen ITO/PBTBT/Al med hjälp av dopningsmolekyler. Viktprocenterna 0,5%, 0,1% och 0% har använts. Som dopningsmolekyl användes i (a) $\text{Mo}(\text{tfd}-\text{CO}_2\text{Me})_3$ och i (b) $\text{Mo}(\text{tfd}-\text{COCF}_3)_3$.



Figur 4.12: Dopning av P3HT med provstrukturen ITO/ MoO_3 /P3HT/Al. I (a) användes $\text{Mo}(\text{tfd}-\text{CO}_2\text{Me})_3$ och i (b) användes $\text{Mo}(\text{tfd}-\text{COCF}_3)_3$ med viktprocenterna 0%, 0,1% och 0,5%.

4.4 Analys av olika dopningsprofiler

Genom att utnyttja CELIV-metodens teori presenterad i kapitel 2.7 kan dopningskoncentrationen, dopningsprofilen och den inbyggda spänningen undersökas närmare för de olika materialen som använts som aktivt lager. Med hjälp av teorin från kapitel 4.1 kan mobiliteten beräknas för olika dopningsprofiler. Dopningsprofilen varierar mellan de olika materialen som testats där dopningen härstammar från diffusion av MoO_3 från anoden, se figur 4.3. Dopningskoncentrationen och dopningsprofilen verkar dessutom vara beroende av det aktiva lagrets tjocklek för de enskilda materialen.

Mätningarna med CELIV-metoden ger endast information om dopningskoncentrationen vid extraktionsdjupet w från katoden sett, se ekvation (2.36). Experimentellt är det således svårt att bestämma dopningsprofilen för $x < w_0$ på grund av för stor injektionsström till följd av att spänningen måste appliceras i diodens fram-

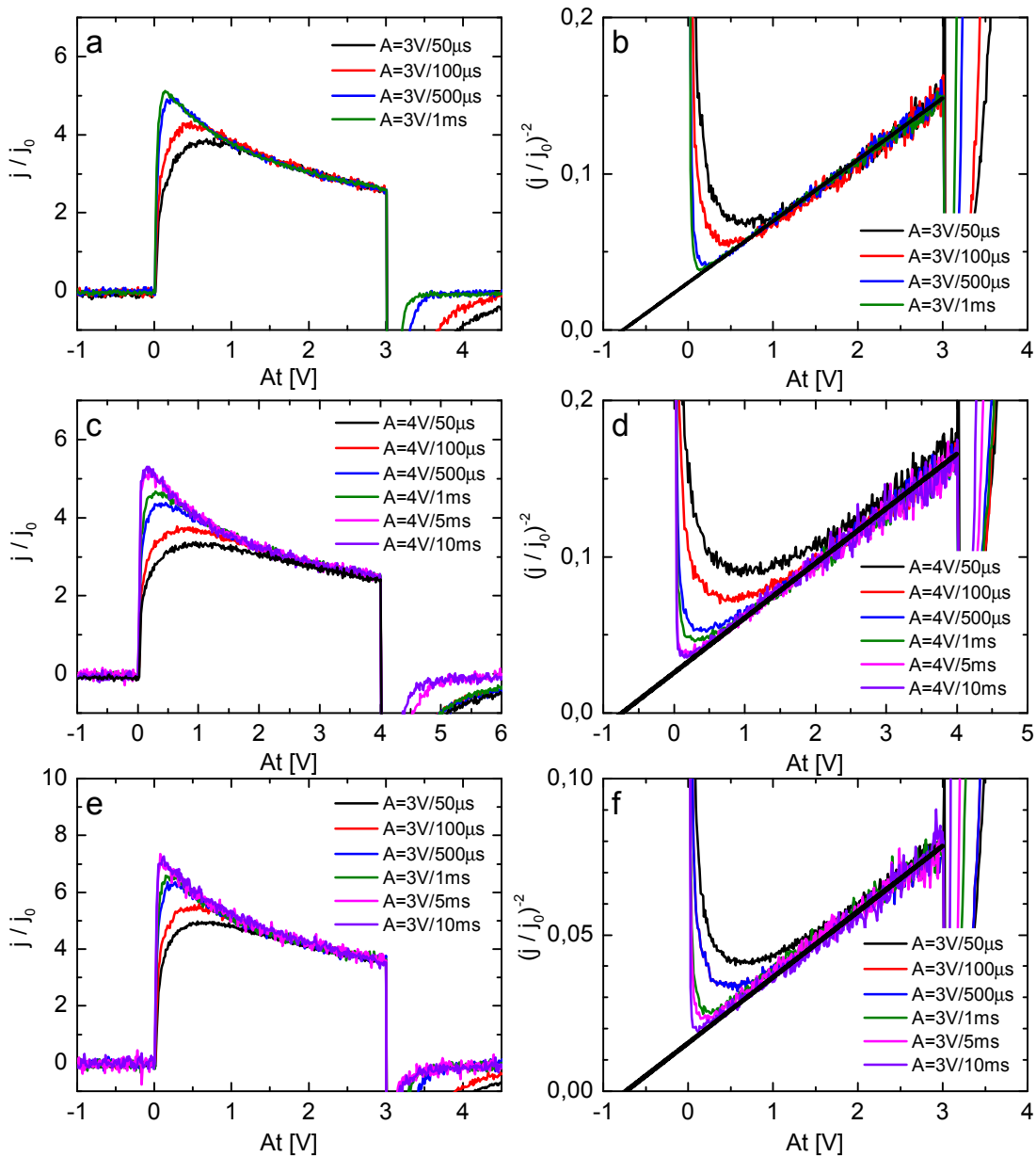
riktning. Profilen kan vara svår att bestämma också för stora extraktionsdjup, då $w \rightarrow d$. Detta kräver stor applicerad spänning i negativ riktning vilket kan orsaka stora läckströmmar eller kortslutning av cellen. Dopningsprofilen i utarmningsområdet, $x < w_0$, kommer att påverka bestämningen av V_{bi} grafiskt medan beräkningen av μ_p , där t_{max} bestäms grafiskt, endast beror av profilen i det område som mäts, mellan w_0 och $w(t_{puls})$.

Av de material som testats verkar PBTTT dopas svagast av MoO_3 -lagret. I PBTTT-prover där $d \approx 240$ nm kan dopningen inte bestämmas exakt med hjälp av CELIV-metoden på grund av att $w \geq d$. I tjockare prov där PBTTT använts som aktivt lager ökar dopningskoncentrationen mycket snabbt nära anoden. På grund av detta är det svårt att säga något om den inbyggda spänningen och mobiliteten utgående från CELIV-mätningarna. De övriga materialen kan analyseras närmare genom att anta antingen en konstant eller en linjärt ökande dopningskoncentration.

4.4.1 Konstant dopningskoncentration

Polymer:fulleren blandningen P3HT:PCBM är ett väl undersökt material som aktivt lager i organiska solceller. Dopningsprofilen till följd av MoO_3 -lagret vid anoden är så gott som konstant i detta material för $d = 470$ nm. Uniform dopning har konstaterats tidigare av Sandberg m.fl. [26] som använt P3HT:PCBM som modellsystem för CELIV-metoden med en uniform dopningsprofil. De experimentella resultaten som de presenterar för inbyggd spänning och dopningskoncentration kan återproduceras här med samma provstruktur, ITO/ MoO_3 /P3HT:PCBM/LiF/Al. I figur 4.13a har CELIV-transienter med olika A normaliserade till j_0 ritats upp. I figuren ses att j/j_0 endast beror av applicerad spänning och strömtätheten från de olika långa pulserna överlappar med varandra. Detta motsvarar en kapacitiv respons. Från $(j/j_0)^{-2}$ grafen i figur 4.13b har en linjär anpassning gjorts och V_{bi} har beräknats från den punkt där den extrapolerade linjen korsar x-axeln vid $-(V_{bi} - kT/e)$. Dopningskoncentrationen beräknas från linjens riktningskoefficient utnyttjande ekvation (2.23). I det här fallet har man $V_{bi} = 0,79$ V och $N_p = 6,2 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} som stämmer bra överens med $V_{bi} = 0,75$ V och $N_p = 1,45 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} erhållet för samma provstruktur med tunnare aktivt lager av Sandberg m.fl. [26].

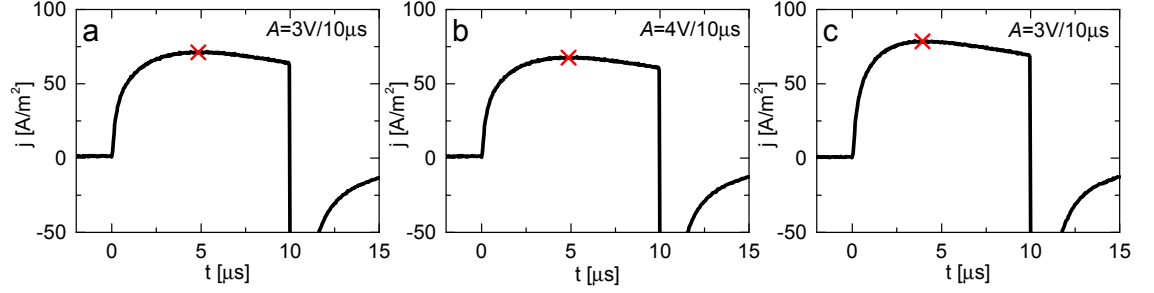
Detta resultat kan jämföras med mätningar på P3HT:PCBM utan MoO_3 där dopningsmolekyler använts. I figur 4.13c-f finns resultat från mätningar där 0,05 viktprocent av antingen $\text{Mo}(\text{tfd-CO}_2\text{Me})_3$ eller $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ har blandats i en klorbensenslösning med P3HT för provstrukturen ITO/P3HT:PCBM/LiF/Al. Figur 4.13d och 4.13f visar $(j/j_0)^{-2}$ som funktion av den applicerade spänningen. Grafen ger en rak linje över den kapacitiva regimen vilket medför att dopningskoncentrationen, även utnyttjande dopningsmolekyler, är konstant.



Figur 4.13: Jämförelse av uniform dopning i P3HT:PCBM orsakad av (a) ett MoO_3 -lager, (c) 0,05 viktprocent av $\text{Mo}(\text{tfd-CO}_2\text{Me})_3$ och (e) 0,05 viktprocent av $\text{Mo}(\text{tfd-CO}_2\text{CF}_3)_3$. I (a), (c) och (e) ses kapacitivt överlappande CELIV-transienter med olika A normaliserade till j_0 . I (b), (d) och (f) har motsvarande $(j/j_0)^{-2}$ ritats upp för att bestämma N_p och V_{bi} .

Mobiliteten för proven med MoO_3 och proven med dopningsmolekyler kan beräknas för fallet $\Delta j \approx j_0$ med ekvation (4.11). I figur 4.14 har en $10 \mu\text{s}$ lång spänningspuls applicerats för att kunna avläsa t_{max} och beräkna mobiliteten. Den erhållna mobiliteten är av samma storleksordning i alla tre fall. En sammanfattning av de erhållna värdena för dopningskoncentration, inbyggt fält och mobilitet finns i tabell 4.1. För dessa prov kan man konstatera att de parametrar som mätts ger värden i samma storleksordning för samtliga dopningsmolekyler som testats. Hålmobiliteten

för P3HT:PCBM har rapporterats anta värden upp till $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [38], vilket är aningen högre än vad som här mätts.

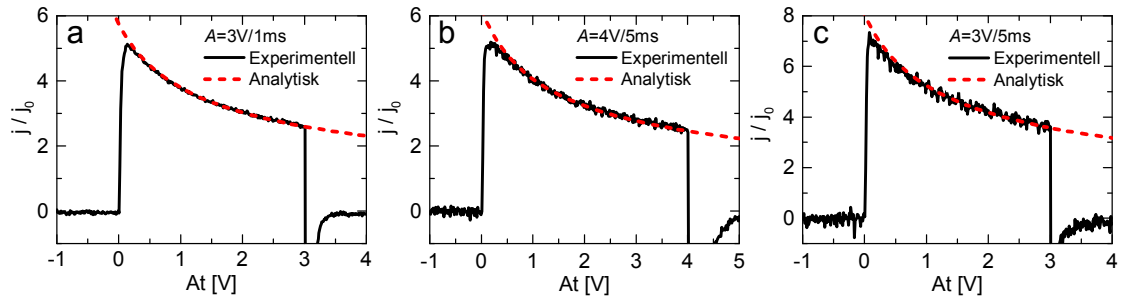


Figur 4.14: Bestämning av t_{max} grafiskt för prov med P3HT:PCBM som aktivt lager. Dopningen i proven är orsakad av (a) MoO_3 , (b) $\text{Mo}(\text{tfd-CO}_2\text{Me})_3$ och (c) $\text{Mo}(\text{tfd-CO}_2\text{CF}_3)_3$. I graferna har t_{max} markerats med ett rött kryss.

Tabell 4.1: Resultat från CELIV-mätningar med P3HT:PCBM som aktivt lager. Prov med och utan MoO_3 -lager har mätts. I proven utan MoO_3 har dopningsmolekylerna $\text{Mo}(\text{tfd-CO}_2\text{Me})_3$ och $\text{Mo}(\text{tfd-CO}_2\text{CF}_3)_3$ använts.

Dopningsmolekyl	N_p [$1/\text{cm}^3$]	V_{bi} [V]	μ_p [cm^2/Vs]
MoO_3	$6,2 \cdot 10^{16}$	0,79 V	$7,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{Mo}(\text{tfd-CO}_2\text{Me})_3$	$4,6 \cdot 10^{16}$	0,76 V	$7,5 \cdot 10^{-5}$
$\text{Mo}(\text{tfd-CO}_2\text{CF}_3)_3$	$7,9 \cdot 10^{16}$	0,76 V	$1,2 \cdot 10^{-4}$

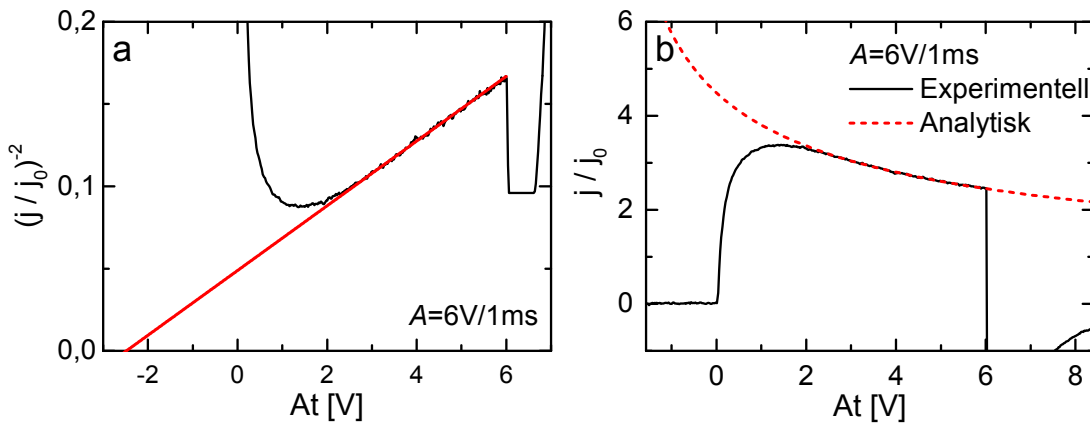
Dopningskoncentrationen och den inbyggda spänningen som erhållits för vart och ett av proven har använts för att göra en analytisk anpassning till de uppmätta CELIV-transienterna. Anpassningarna har gjorts utnyttjande ekvation (2.22) som gäller för en konstant dopningsprofil. I figur 4.15 visas de uppmätta CELIV-transienterna och motsvarande analytiska anpassning. Dessa överensstämmer mycket väl.



Figur 4.15: Analytisk anpassning till konstant dopningskoncentration i P3HT:PCBM. I (a) visas provstrukturen ITO/ MoO_3 /P3HT:PCBM/LiF/Al och i (b) och (c) provstrukturen ITO/P3HT:PCBM/LiF/Al där $\text{Mo}(\text{tfd-CO}_2\text{Me})_3$ respektive $\text{Mo}(\text{tfd-CO}_2\text{CF}_3)_3$ använts som dopningsmolekyl.

Materialet P3HT:ICBA ser också ut att ha en konstant dopningsprofil enligt figur 4.3. Det bör noteras att dopningskoncentrationen är en aning lägre än i P3HT:PCBM och utarmningsområdet sträcker sig mycket längre från katoden. Större utarmningsområde innebär att dopningskoncentrationen är lägre mellan $0 < x < w_0$ eller att V_{bi} är större. I detta fall verkar vi ha en kombination av dessa. Skillnaden i elektronaffinitet mellan PCBM och ICBA har rapporterats vara 0,17 eV [39] vilket för P3HT:ICBA skulle ge $V_{bi} \approx 0,92$ eV utgående från vad som tidigare mätts för P3HT:PCBM [26]. Isåfall skulle P3HT:ICBA-provet i figur 4.3 ha det betydligt lägre värdet $w_0/d = 0,22$, förutsatt att dopningskoncentrationen är konstant. Detta tyder på att dopningskoncentrationen avtar kraftigt mot katoden för denna tjockleksprov. En annan möjlig orsak är att det bildas en hålrervoar vid det hålblokerande LiF-lagret vid katoden. Nära katoden skulle hålrervoaren få den uppmätta koncentrationen av negativa dopningsmolekyler att se lägre ut.

Dopningsprofilen är ändå konstant i P3HT:ICBA över det område som mätts med CELIV-metoden. I figur 4.16 har en CELIV-mätning anpassats analytiskt med uttrycket för uniform dopning och anpassningen överlappar mycket väl. Den inbyggda spänningen kan i detta fall inte bestämmas korrekt eftersom dopningskoncentrationen inte är konstant genom hela det aktiva lagret enligt diskussionen ovan. Mobiliteten kan däremot bestämmas korrekt för konstant dopningskoncentration på samma sätt som för P3HT:PCBM genom att bestämma t_{max} från en snabb spänningsspul. Värdet $\mu_p = 1,1 \cdot 10^{-4}$ cm²/Vs erhålls för materialet P3HT:ICBA vilket stämmer bra överens med det som tidigare rapporterats [40, 41].



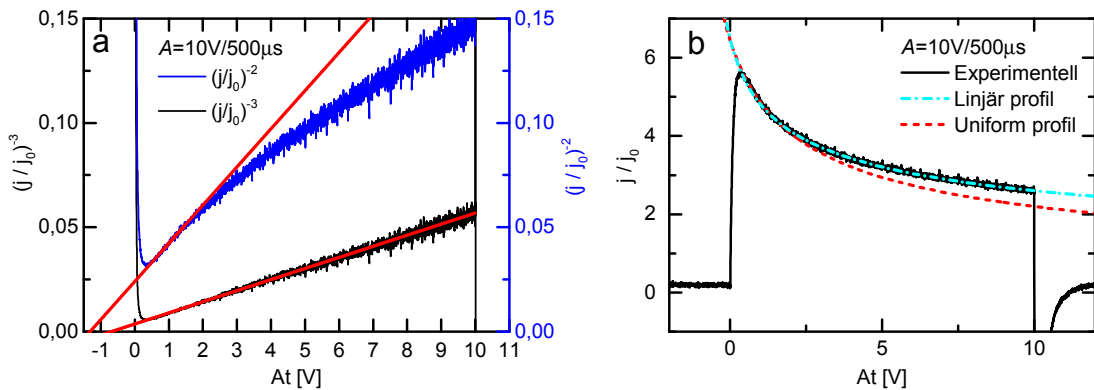
Figur 4.16: I (a) $(j/j_0)^{-2}$ för ett ITO/MoO₃/P3HT:ICBA/LiF/Al prov. Graf (b) visar motsvarande analytiska anpassning till strömtransienten.

4.4.2 Linjärt ökande dopningskoncentration

I de prov där P3HT och PBTTT:PCBM använts som aktivt lager och ITO/MoO₃ använts som anodmaterial ses en mot anoden linjärt ökande dopningskoncentration

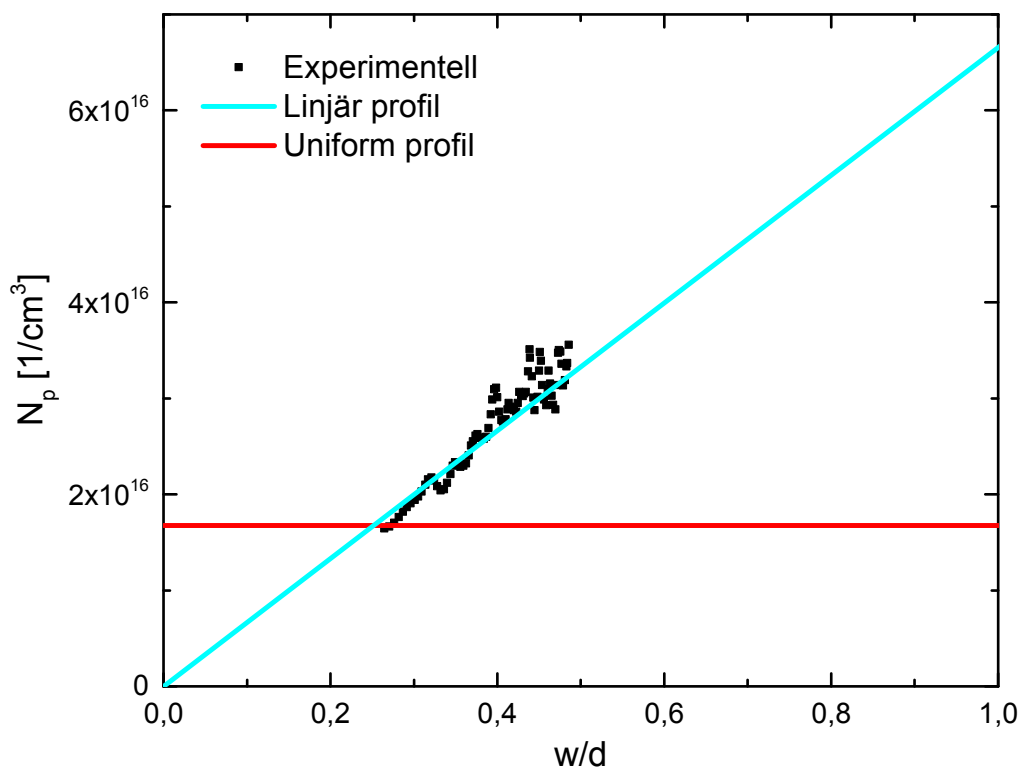
över området som mätts, se figur 4.4. Eftersom dopningen härstammar från molekyler av MoO_3 som diffunderat in från anoden kan de övriga materialen tänkas visa samma profil för lämpligt tjocka prover.

För P3HT ser dopningsprofilen ut att vara linjärt ökande och den inbyggda spänningen kan uppskattas genom att rita upp j^{-3} som funktion av At och göra en linjär approximation till den kapacitiva delen av transienten. För att illustrera felet som görs om man antar en uniform dopningskoncentration har j^{-2} och j^{-3} för ett ITO/ MoO_3 /P3HT/Al prov jämförts i figur 4.17a. Motsvarande analytiska anpassning för uniform och linjärt ökande dopningsprofil tillsammans med den uppmätta CELIV-transienten visas i figur 4.17b. Man ser att j^{-2} grafen inte ger en rät linje eftersom dopningskoncentrationen inte är konstant. På grund av detta kan den inbyggda spänningen inte bestämmas korrekt. Däremot kan dopningskoncentrationen beräknas korrekt i den punkt där tangenten till linjen dras, i enlighet med ekvation (2.35). Den analytiska anpassningen stämmer väl för den linjära approximationen medan den uniforma anpassningen endast överlappar med experimentell data i början av pulsen varifrån dopningskoncentrationen har beräknats. Detta kan ytterligare förtydligas grafiskt genom att rita upp den experimentella dopningsprofilen beräknad med ekvation (2.35) tillsammans med dopningsprofilen som antas i de analytiska uttrycken för uniform och linjärt ökande profil, se figur 4.18. I teorin för den linjärt ökande profilen antas $N_p \approx 0$ vid $x = 0$ vid katoden vilket ser ut att kunna stämma mycket väl överens med experimentell data för detta prov. Genom att anta en linjär profil fås för detta prov $V_{bi} = 0,74$ V. Det erhållna värdet är ungefär samma som för en LiF/Al katod med P3HT:PCBM som aktivt lager, vilket verkar aningen högt eftersom endast Al använts som katod i detta prov. Detta indikerar att dopningskoncentrationen är lite lägre i utarmningsområdet än vad som antagits i den linjära approximationen.



Figur 4.17: I (a) jämförelse av $(j/j_0)^{-3}$ och $(j/j_0)^{-2}$ för ett ITO/ MoO_3 /P3HT/Al prov. Graf (b) visar motsvarande analytiska anpassningar till strömtransienten.

Mobiliteten kan i detta fall beräknas med ekvation (4.9) i regimen $\Delta j \ll j_0$. I



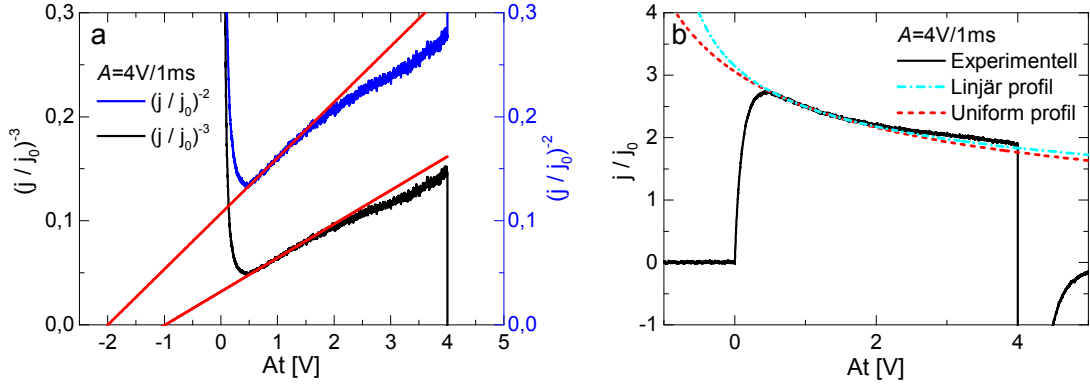
Figur 4.18: Experimentellt bestämd dopningsprofil för ITO/MoO₃/P3HT/Al samt de dopningsprofiler som antas i de analytiska uttrycken för en linjärt ökande och en konstant dopningsprofil.

regimen $\Delta j \approx j_0$ kan en numerisk korrektionsfaktor läggas till liksom i fallet med uniform dopning i ekvation (4.11). Mobiliteten ges då av

$$\mu_p = \frac{2d(-3w_0 + \sqrt{4w_0^2 + 5d^2})}{5t_{max}^2 A(1 + 0,36 \frac{\Delta j}{j_0})}. \quad (4.12)$$

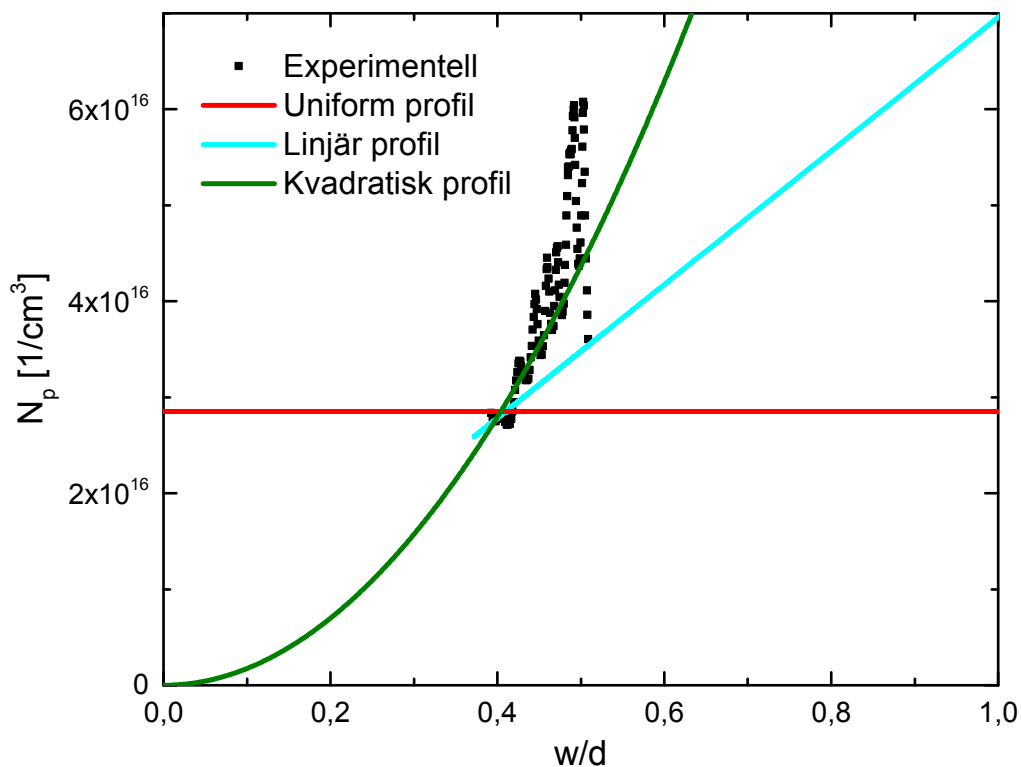
För ITO/MoO₃/P3HT/Al fås $\mu_p = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ som kan jämföras med $\mu_p = 9,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ om en uniform profil antas. Ur figur 4.21a kan t_{max} avläsas. Värdet på mobiliteten, om man antar en linjärt ökande profil, stämmer mycket bra överens med litteraturens $\mu_p \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ som rapporterats både från ToF-mätningar [42] och JV-mätningar [43] på dioder med P3HT som aktivt lager. Den numeriska korrektionsfaktorns riktighet i ekvationen (4.12) har i och med detta bekräftats experimentellt men behöver ytterligare bekräftas genom simuleringar.

Dopningsprofilen för strukturen ITO/MoO₃/PBTTT:PCBM/LiF/Al ser utgående från figur 4.4 också ut att vara linjärt ökande mot anoden. I figur 4.19a har $(j/j_0)^{-3}$ ritats upp och endast första halvan av pulsen ger en rät linje. I samma graf har också $(j/j_0)^{-2}$ ritats. En analytisk anpassning till den experimentella strömtransienten för både linjärt ökande och konstant dopningskoncentration har gjorts i figur 4.19b. Vi ser att ingendera anpassning överlappar med experimentell data över

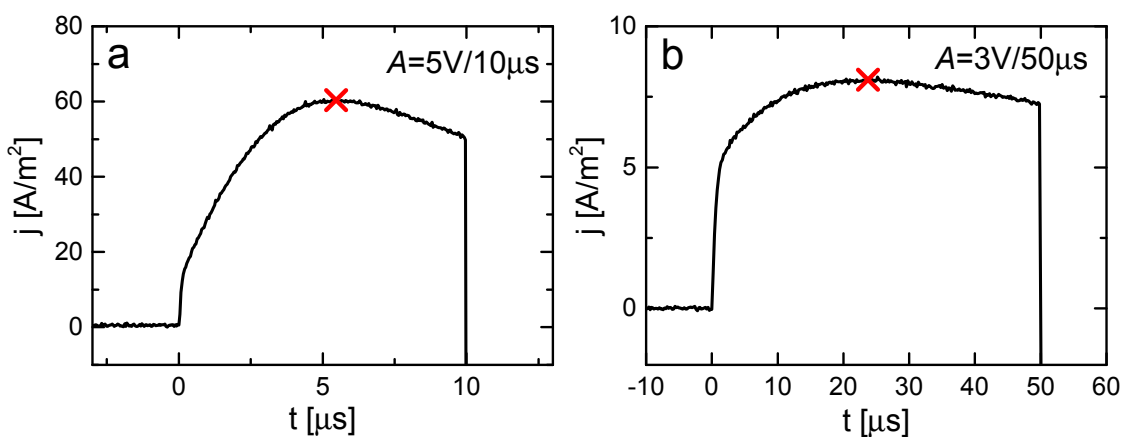


Figur 4.19: Jämförelse av anpassningarna för en linjärt ökande dopningsprofil och en uniform dopningsprofil för ett ITO/MoO₃/PBTTT:PCBM/LiF/Al-prov. I (a) har $(j/j_0)^{-3}$ och $(j/j_0)^{-2}$ ritats upp och i (b) motsvarande analytiska anpassning till den uppmätta strömtransienten.

hela pulslängden. För högre spänningar är läckströmmen högre och svårare att korrigera korrekt. Detta gör noggrannheten på mätningen sämre för höga spänningar. Åtminstone delvis kan detta förklara varför dopningskoncentrationen verkar variera kraftigt mot slutet av pulsen. I figur 4.20 finns den extraherade dopningsprofilen tillsammans med de antaganden som gjorts för dopningskoncentrationen i de analytiska uttrycken. I grafen har dessutom en kvadratisk profil anpassats där dopningskoncentrationen ges av $N_p = (ax)^2$. På basis av den extraherade dopningsprofilen är det svårt att göra antaganden om dopningskoncentrationen närmare katoden. Dopningsprofilen verkar bäst följa den kvadratisk ökande profilen som motsvarar $m = 2$ i ekvation (4.4). Mobiliteten kan enkelt beräknas numeriskt och genom att också i detta fall multiplicera med korrektionsfaktorn $(1 + 0,36 \frac{\Delta j}{j_0})^{-1}$ för regimen $\Delta j \approx j_0$ fås $\mu_p = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Värdet på t_{max} kan avläsas grafiskt ur figur 4.21b. Mobiliteten för en kvadratisk profil kan jämföras med den för en linjärt ökande profil där mobiliteten ges av ekvation (4.12) och $\mu_p = 9,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erhålls. Om man istället skulle anta en konstant dopningskoncentration fås $\mu_p = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, vilket är samma värde som tidigare rapporterats för PBTTT:PCBM i viktförhållandet 1:1 [44].



Figur 4.20: Dopningsprofilen för ITO/MoO₃/PBTBT:PCBM/LiF/Al tillsammans med de profiler som antagits i de analytiska anpassningarna för en linjärt ökande och en uniform profil. Den gröna linjen visar en anpassning till en kvadratisk profil.



Figur 4.21: Kortare CELIV-pulser som mätts för att bestämma t_{max} i regimen $\Delta j \approx j_0$. I (a) ett ITO/MoO₃/P3HT/Al prov och i (b) ett ITO/MoO₃/PBTBT:PCBM/LiF/Al prov.

Kapitel 5

Slutsatser och sammanfattning

I denna avhandling har CELIV-teorin utvecklats för att undersöka olika dopningsprofiler i organiska solceller. Den utvidgade CELIV-teorin har utnyttjats för att identifiera en viktig källa till oavsiktlig dopning i organiska solceller. Det har visat sig att ett tunt selektivt lager av MoO_3 vid anoden diffunderar in i det aktiva lagret och orsakar dopning genom hela lagret. Dessutom har CELIV-metoden använts som ett verktyg för att testa p-dopning av organiska halvledare med hjälp av lösliga dopningsmolekyler.

Teorin för CELIV-mätningar i mörker har i denna avhandling utvecklats för fallet med en linjärt ökande dopningsprofil och för att undersöka godtyckliga dopningsprofiler i enlighet med teorin för kapacitansmätningar. Vidare har teori för att beakta olika dopningsprofiler vid bestämning av mobiliteten utgående från CELIV-mätningar härletts. Experimentellt har olika dopningsprofiler till följd av oavsiktlig dopning testats. Mobiliteten som experimentellt bestämts genom att ta i beaktande dopningsprofilen visar sig stämma bra överens med de värden som finns rapporterat i litteraturen. Undersökning av dopningsprofilen begränsar sig till att bestämma dopningskoncentrationen vid utarmningsområdets bredd. Experimentellt innebär detta att endast en del av det aktiva lagret i dioder och solceller kan undersökas med avseende på dopningskoncentration. Detta beror på att extraktionsströmmen döljs av antingen injektionsström eller läckström vid applicering av en spänning i diodens framriktning respektive backriktning. Begränsad information om dopningsprofilen i området $0 < x < w_0$ försvårar bestämningen av den inbyggda spänningen i dioden.

Bulkdopning till följd av diffusion från ett håltransportlager vid anoden, bestående av MoO_3 , har konstaterats med hjälp av CELIV-metoden och mätningar med ToF-SIMS. I dagens läge är MoO_3 en av de mest använda materialen som selektivt lager vid anoden i organiska solceller, både med standard- och med inverterad struktur. Användningen av selektiva lager är nödvändigt för att uppnå en hög effektivitet. Även om MoO_3 -lagret fungerar bra som selektivt lager och förbättrar solcellens effektivitet kunde lagret vara ännu bättre om det inte gav upphov till dopning. Detta

visar på ett behov att utforska nya material för användning som håltransportlager och på så sätt ytterligare förbättra effektiviteten. Till exempel ett kraftigt p-dopat halvledarlager vid anoden kunde vara ett bra alternativ som håltransportlager.

Dopningens negativa inverkan blir större i tjockare solceller och med högre dopningskoncentration. Speciellt för standard struktur solceller är tjockleksberoendet starkt eftersom utarmningsområdet bildas vid katoden och ljusintensiteten är högst i det fältfria området vid den transparenta anoden. I resultatdelen visas att dopningskoncentrationen är högre i tunnare prov och ju närmare anoden man befinner sig. Dopningskoncentrationerna som här mätts är så höga att också tunna solceller, kring 100 nm, kommer att påverkas negativt. Med tanke på att tillverka organiska solceller i större skala utnyttjande olika trycktekniker är det relevant att också uppnå hög effektivitet i tjockare solceller. Deledalle m.fl. [9] argumenterar för att tjocklekar över 200 nm krävs för bättre absorption, vilket ställer krav på att hålla dopningskoncentrationen låg.

För att bättre kunna undersöka dopning och dess inverkan på organiska dioder och solceller har avsiktlig dopning testats. Två lösliga dopningsmolekyler har använts för att framgångsrikt p-dopa polymererna P3HT och PBTTT. Med hjälp av dopningsmolekylerna kan den oavsiktliga dopningen i P3HT:PCBM simuleras mycket väl med avseende på dopningskoncentration, inbyggd spänning och mobilitet. Dessa dopningsmolekyler ger en bra grund för att kontrollerat undersöka dopningens inverkan på både standard och inverterade solceller.

De dopningsmolekyler som testats är lovande för tillverkning av hålohmska kontakter. Detta har demonstrerats av Dai m.fl. [19] genom dopning av P3HT. Att optimera kontaktgenskaperna är av yttersta vikt i organiska solceller för att förbättra såväl effektivitet som stabilitet. I och med att MoO_3 har visat sig orsaka dopning stiger högt dopade halvledare fram som ett allt intressantare alternativ att utveckla för att bilda en ohmsk kontakt. Med CELIV-metoden är det möjligt att mäta både dopningskoncentrationen och mobiliteten samtidigt. Produkten av dessa storheter ger konduktiviteten som ska vara hög för en ohmsk kontakt. Detta innebär att metoden är utmärkt för att undersöka dopade hål- eller elektrontransportmaterial. I sådana material ska dopningseffektiviteten gärna vara så hög som möjligt för att erhålla höga dopningskoncentrationer och hög konduktivitet. Dopningseffektiviteten kan beräknas utgående från att mäta dopningskoncentrationen. Med hjälp av den teori som presenterats i denna avhandling kan dessutom olika dopningsprofiler mätas med CELIV-metoden. Detta är viktigt för att undersöka diffusion av dopningsmolekyler mellan ett dopat och ett odopat lager som applicerats på varandra, till exempel för användning i en p-i-n-struktur. För tillverkning av stabila solceller måste diffusion mellan olika lager undvikas. Dopningsprofilen måste också tas i beaktande för att korrekt bestämma mobiliteten, enligt vad som härletts i resul-

tatdelen i avsnitt 4.1. De resultat som presenterats i denna avhandling ger således en utmärkt grund för att undersöka dopade organiska halvledare för tillverkning av ohmska selektiva kontakter.

Litteraturförteckning

- [1] M. Rekinger och F. Thies, Global market outlook for solar power 2015-2019. Solar Power Europe (2015).
- [2] G. Barbose och N. Darghouth, Tracking the Sun VII. SunShot (2015).
- [3] Renewable Energy Policy Network for the 21st century (REN21). Renewables 2013. Global status report. <http://www.ren21.net/Portals/0/documents/Resources/GSR/2013/GSR2013_lowres.pdf>, 2013.
- [4] M. Scharber och N. Sariciftci, Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. Progress in Polymer Science **38**, 1929 (2013), Topical issue on Conductive Polymers.
- [5] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz och J. C. Hummelen, 2.5% efficient organic plastic solar cells. Applied Physics Letters **78**, 841 (2001).
- [6] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta och E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 47). Progress in Photovoltaics: Research and Applications **24**, 3 (2016).
- [7] M. Jørgensen, K. Norrman, S. A. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen och F. C. Krebs, Stability of polymer solar cells. Advanced Materials **24**, 580 (2012).
- [8] G. F. A. Dibb, M.-A. Muth, T. Kirchartz, S. Engmann, H. Hoppe, G. Gobsch, M. Thelakkat, N. Blouin, S. Tierney, M. Carrasco-Orozco, J. R. Durrant och J. Nelson, Influence of doping on charge carrier collection in normal and inverted geometry polymer:fullerene solar cells. Scientific Reports **3**, 3335 (2013).
- [9] F. Deledalle, T. Kirchartz, M. S. Vezie, M. Campoy-Quiles, P. Shakya Tuladhar, J. Nelson och J. R. Durrant, Understanding the Effect of Unintentional Doping on Transport Optimization and Analysis in Efficient Organic Bulk-Heterojunction Solar Cells. Physical Review X **5**, 011032 (2015).

- [10] J. Schafferhans, A. Baumann, A. Wagenpfahl, C. Deibel och V. Dyakonov, Oxygen doping of P3HT:PCBM blends: Influence on trap states, charge carrier mobility and solar cell performance. *Organic Electronics* **11**, 1693 (2010).
- [11] S. M. Sze, *Semiconductor devices, physics and technology*, 2 uppl. (John Wiley & Sons Incorporated, 1985), kap. 3, s. 134–196.
- [12] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl och A. Kahn, Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications. *Advanced Materials* **24**, 5408 (2012).
- [13] S. M. Sze, *Semiconductor devices, physics and technology*, 2 uppl. (John Wiley & Sons Incorporated, 1985), kap. 5, s. 245–311.
- [14] I. Salzmann, G. Heimel, M. Oehzelt, S. Winkler och N. Koch, Molecular Electrical Doping of Organic Semiconductors: Fundamental Mechanisms and Emerging Dopant Design Rules. *Accounts of Chemical Research* **49**, 370 (2016).
- [15] B. Lussem, M. Riede och K. Leo, Doping of organic semiconductors. *Physica Status Solidi A* **210**, 9 (2013).
- [16] G. Parthasarathy, C. Shen, A. Kahn och S. R. Forrest, Lithium doping of semiconducting organic charge transport materials. *Journal of Applied Physics* **89**, 4986 (2001).
- [17] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky och A. Kahn, P-type doping of organic wide band gap materials by transition metal oxides: A case-study on Molybdenum trioxide. *Organic Electronics* **10**, 932 (2009).
- [18] Y. Qi, T. Sajoto, M. Kröger, A. M. Kandabarow, W. Park, S. Barlow, E.-G. Kim, L. Wielunski, L. C. Feldman, R. A. Bartynski, J.-L. Brédas, S. R. Marder och A. Kahn, A Molybdenum Dithiolene Complex as p-Dopant for Hole-Transport Materials: A Multitechnique Experimental and Theoretical Investigation. *Chemistry of Materials* **22**, 524 (2010).
- [19] A. Dai, Y. Zhou, A. L. Shu, S. K. Mohapatra, H. Wang, C. Fuentes-Hernandez, Y. Zhang, S. Barlow, Y.-L. Loo, S. R. Marder, B. Kippelen och A. Kahn, Enhanced Charge-Carrier Injection and Collection Via Lamination of Doped Polymer Layers p-Doped with a Solution-Processible Molybdenum Complex. *Advanced Functional Materials* **24**, 2197 (2014).
- [20] H. Aarnio, P. Sehati, S. Braun, M. Nyman, M. P. de Jong, M. Fahlman och R. Österbacka, Spontaneous Charge Transfer and Dipole Formation at the Interface Between P3HT and PCBM. *Advanced Energy Materials* **1**, 792 (2011).

- [21] L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E. C.-W. Ou, P. K.-H. Ho, H. Sirringhaus och R. H. Friend, General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature* **434**, 194 (2005).
- [22] I. McCulloh, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinye, R. J. Kline, M. D. McGehee och M. F. Toney, Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility. *Nature Materials* **5**, 328 (2006).
- [23] J. R. Belasco, *Improving and Controlling Organic Field Effect Transistor Performance through Dual Solvent Processing and Molecular Doping*, doktorsavhandling, Princeton University, 2014.
- [24] C. Deibel och V. Dyakonov, Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Reports on Progress in Physics* , 096401 (2010).
- [25] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas och J. Kočka, Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon. *Physical Review Letters* **84**, 4946 (2000).
- [26] O. J. Sandberg, M. Nyman och R. Österbacka, Direct Determination of Doping Concentration and Built-in Voltage from Extraction Current Transients. *Organic Electronics* **15**, 3413 (2014).
- [27] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2 uppl. (John Wiley & Sons, 1981), kap. 2, s. 78–133.
- [28] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, K. Genevicius, R. Österbacka och H. Stubb, Charge transport in π -conjugated polymers from extraction current transients. *Physical Review B* **62**, R16 235 (2000).
- [29] D. Y. Kim, J. Subbiah, G. Sarasqueta, F. So, H. Ding, Irfan och Y. Gao, The effect of molybdenum oxide interlayer on organic photovoltaic cells. *Applied Physics Letters* **95**, 093304 (2009).
- [30] R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi och N. Camaioni, The role of buffer layers in polymer solar cells. *Energy & Environmental Science* **4**, 285 (2011).
- [31] J. Wang, L. Xu, Y. Lee, M. D. A. Villa, A. V. Malko och J. W. P. Hsu, Effects of Contact-Induced Doping on the Behaviors of Organic Photovoltaic Devices. *Nano Letters* **15**, 7627 (2015).
- [32] R. C. Shallcross, T. Stubhan, E. L. Ratcliff, A. Kahn, C. J. Brabec och N. R. Armstrong, Quantifying the Extent of Contact Doping at the Interface between

High Work Function Electrical Contacts and Poly(3-hexylthiophene)(P3HT). *Physical Chemistry Letters* **6**, 1303 (2015).

- [33] Q. Bao, S. Fabiano, M. Andersson, S. Braun, Z. Sun, X. Crispin, M. Berggren, X. Liu och M. Fahlman, Energy Level Bending in Ultrathin Polymer Layers Obtained through Langmuir–Shäfer Deposition. *Advanced Functional Materials* **26**, 1077 (2016).
- [34] M. C. Gwinner, R. D. Pietro, Y. Vaynzof, K. J. Greenberg, P. K. h. Ho, R. H. Friend och H. Sirringhaus, Doping of Organic Semiconductors Using Molybdenum Trioxide: a Quantitative Time-Dependent Electrical and Spectroscopic Study. *Advanced Functional Materials* **21**, 1432 (2011).
- [35] A. Dai, A. Wan, C. Magee, Y. Zhang, S. Barlow, S. R. Marder och A. Kahn, Investigation of p-dopant diffusion in polymer films and bulk heterojunctions: Stable spatially-confined doping for all-solution processed solar cells. *Organic Electronics* **23**, 151 (2015).
- [36] M. Nyman, S. Dahlström, O. J. Sandberg och R. Österbacka, Unintentional Bulk Doping of Polymer-Fullerene Blends from a Thin Interfacial Layer of MoO₃. *Advanced Energy Materials*, DOI: [10.1002/aenm.201600670](https://doi.org/10.1002/aenm.201600670) (2016).
- [37] G. Dennler, M. C. Scharber och C. J. Brabec, Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Advanced Materials* **21**, 1323 (2009).
- [38] V. D. Mihailetschi, H. X. Xie, B. de Boer, L. J. A. Koster och P. W. M. Blom, Charge Transport and Photocurrent Generation in Poly(3-hexylthiophene): Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **16**, 699 (2006).
- [39] Y. He, H.-Y. Chen, J. Hou och Y. Li, Indene-C60 Bisadduct: A New Acceptor for High-Performance Polymer Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **132**, 1377 (2010).
- [40] X. Guo, M. Zhang, C. Cui, J. Hou och Y. Li, Efficient Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Indene–C60 Bisadduct Fabricated with Non-halogenated Solvents. *ACS Applied Materials & Interfaces* **6**, 8190 (2014).
- [41] H. Kang, C.-H. Cho, H.-H. Cho, T. E. Kang, H. J. Kim, K.-H. Kim, S. C. Yoon och B. J. Kim, Controlling Number of Indene Solubilizing Groups in Multiadduct Fullerenes for Tuning Optoelectronic Properties and Open-Circuit Voltage in Organic Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* **4**, 110 (2012).

- [42] A. J. Mozer och N. S. Sariciftci, Negative electric field dependence of charge carrier drift mobility in conjugated, semiconducting polymers. *Chemical Physics Letters* **389**, 438 (2004).
- [43] C. Goh, R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova och J. M. J. Fréchet, Molecular-weight-dependent mobilities in regioregular poly(3-hexyl-thiophene) diodes. *Applied Physics Letters* **86**, 122110 (2005).
- [44] J. E. Parmer, A. C. Mayer, B. E. Hardin, S. R. Scully, M. D. McGehee, M. Heeney och I. McCulloch, Organic bulk heterojunction solar cells using poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene). *Applied Physics Letters* **92**, 113309 (2008).