

Titandioxid som blockerande lager i inverterade organiska solceller

Anton Sundqvist

34208

Pro gradu-avhandling i Fysik
Institutionen för naturvetenskaper

Åbo Akademi

2014

Innehåll

1	Introduktion	1
1.1	Fysikaliska grunder	3
1.1.1	Drift och diffusion	3
1.1.2	Einsteinrelationen	4
1.1.3	Kontinuitetsekvationen	5
1.1.4	Bandstrukturer	6
1.1.5	Fotoexcitation	10
1.1.6	Ohmska kontakter	11
1.1.7	Selektiva kontakter	13
1.1.8	Laddningsinjektion i en isolator	14
1.2	Organiska solceller	16
1.2.1	Hybridiserade orbitaler	16
1.2.2	Konjugerade polymerer	18
1.2.3	Hopptransport i oordnade material	19
1.2.4	Bulkgränssystemmaterial	22
1.2.5	Inverterade strukturer	24
1.2.6	Allmänna egenskaper	25
2	Teori	27
2.1	MIM-dioden	27
2.1.1	Strömmen under belysning	28
2.1.2	Spänningen över den öppna kretsen	30
2.2	MIS-CELIV-metoden	31
2.2.1	Grundläggande antaganden	31
2.2.2	Tiden innan den första laddningen har extraherats	32
2.2.3	Strömmen efter tiden t_{sc}	36
2.3	Laddningsinjektion i en MIS-struktur	37
2.3.1	Det allmänna fallet	38
2.3.2	Gränsfallet för liten laddning	39
2.3.3	Gränsfallet för stor laddning	40

3	Experimentellt	42
3.1	Provtillverkningen	42
3.2	Mätuppställningarna	43
4	Resultat och diskussion	44
4.1	Strukturen ITO/TiO ₂ /P3HT:PCBM/Cu	44
4.1.1	Effekten av UV-ljus på ITO/TiO ₂ gränssytan	45
4.1.2	IV-kurvor för olika tjocklekar på TiO ₂ -lagret	47
4.1.3	IV-kurvan under belysning före och efter UV-exponering	48
4.1.4	MIS-CELIV-resultat	50
4.1.5	Den extraherade laddningstätheten	53
4.1.6	Mobiliteten och dess temperaturberoende	54
4.2	Strukturen ITO/TiO ₂ /P3HT:PCBM/MoO ₃ /Ag	56
4.2.1	IV-kurvan i mörker	57
4.2.2	IV-kurvan under belysning	58
4.2.3	Ljusintensitetsberoendet för V_{oc}	60
4.2.4	CELIV-resultat	61
4.2.5	Den extraherade laddningstätheten	62
5	Sammanfattning och slutsatser	64
	Referenser	66
	Bilaga A MIM-diodekvationen	76
A.1	Grundläggande antaganden och randvillkor	76
A.2	Strömmen genom en MIM-diod	77
	Bilaga B Strukturen ITO/MoO₃/P3HT:PCBM/Au	79
B.1	Analytisk behandling	80
B.2	Simulerade resultat	81
	Bilaga C CELIV-metoden	84
C.1	Grundläggande antaganden	84
C.2	Den transienta strömmen	86
C.3	De rörliga laddningarna och den kapacitiva responsen	88
C.3.1	Approximativa uttryck för mobiliteten	89
	Bilaga D Analytisk lösning av Riccatiekvationen	91

Kapitel 1

Introduktion

Energikonsumtionen i världen visar en ständigt ökande trend som en följd av en högre levnadsstandard hos den ständigt ökande befolkningmängden. År 2012 konsumerades en mängd energi på över $5,33 \cdot 10^{20}$ J per år [1]. Den överlägset största delen (81 %) av energin produceras ur fossila bränslen så som olja, kol och gas. En ökande miljömedvetenhet har under de senaste årtiondena lett till en ökande efterfrågan på förnybar energi för att minska människans inverkan på klimatet. De tre viktigaste förnybara energikällorna är vind-, vatten- och solenergi.

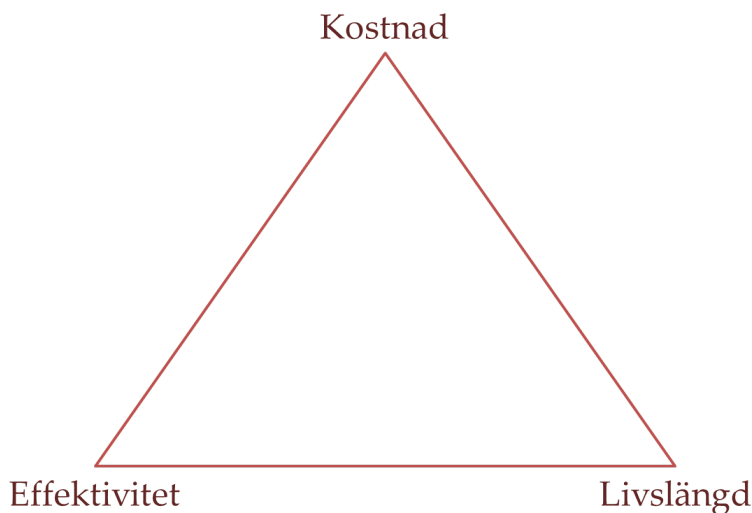
I dagens läge produceras cirka 13 % av energin med förnybara metoder och andelen förutspås öka till 31 % år 2035 [1]. Vattenkraften förväntas stå för hälften av den förnybara energin som produceras år 2035 medan solenergi förutspås stå för cirka 7,5 %. Under det första decenniet av 2000-talet ökade energiproduktionen med solceller kraftigt med i medeltal 42 % per år och 2013 ökade kapaciteten med 35 %. Den globala kapaciteten av solenergi uppgick år 2013 till 136,7 GW [2], men redan år 2035 förväntas solceller producera 26 gånger mera energi och enligt beräkningar krävs det en investering på cirka en biljon (10^{12}) euro för att nå detta mål [1].

Den mängd energi som kommer från solen är många gånger större än hela världens energikonsumtion och möjligheten att ta denna energi till vara är av stort intresse. I vetenskaplig litteratur används allmänt standarden AM1.5 för att beskriva strålningen som når jordytan från solen [3]. Om man antar att intensiteten av strålningen som når jordytan i medeltal är cirka en fjärdedel av AM1.5 så skulle det räcka med att täcka en yta något större än Finland med solceller med en verkningsgrad på 10 % för att producera en effekt som motsvarar hela världens energikonsumtion. I verkligheten måste man dock beakta begränsande faktorer som transport och lagring av energin som produceras.

Den första fotovoltaiska cellen demonstrerades av Edmond Becquerel redan år 1839, men det tog över hundra år innan utvecklingen tog fart. Den första kiselbaserade solcellen framställdes på 1950-talet [4] och utvecklingen sporrades av att tekniken hade attraktiva tillämpningsmöjligheter i rymden. Intresset för solceller

ökade kraftigt under 1970-talets oljekris och man gjorde stora framsteg i utvecklingen av kiselceller, som i dagens läge dominerar marknaden.

Den första studien av organiska fotovoltaiska celler publicerades redan år 1959 [5], men effektiviteten var mycket låg. Den första organiska gränsytesolcellen (eng. *heterojunction*) demonstrerades år 1986 [6] och år 1995 publicerades de första studierna av bulkgränsytmaterial (eng. *bulk heterojunction*) [7, 8]. Efter det har utvecklingen stadigt gått framåt och effektiviteten har år 2014 ökat upp till 11,1 % [9, 10].



Figur 1.1: För att organiska solceller ska bli attraktiva för annat än nischmarknader krävs det att man täcker alla triangels hörn.

Intresset för organiska solceller motiveras med att de i princip kan göras billiga, böjbara, tunna, lätta och miljövänliga. Effektiviteten hos organiska solceller är dock i dagens läge betydligt lägre än hos konventionella solceller baserade på oorganiska material. Dessutom uppvisar organiska solceller i allmänhet dålig stabilitet vid normala användningsförhållanden.

För att organiska solceller ska ha en god konkurrenskraft på annat än nischmarknader måste de gå att framställa med låg tillverkningskostnad, hög effektivitet och lång livslängd. Det är viktigt att man inte rör sig i endast ett av hörnen av figur 1.1. Typiska nyckeltal i litteraturen är en effektivitet över 10 %, en livslängd över 10 år och ett pris under 1 €/W_p [11], där W_p står för toppeffekt.

Effektiviteten har ökat stadigt på laboratorieskala och man har redan spräckt tio-procents-gränsen. Det mest attraktiva sättet att övergå till att industriellt producera organiska solceller i stor skala är genom att använda rulle-till-rulle-metoden (R2R-metoden). Att behålla effektiviteten vid en övergång till massproduktion är inte trivialt, då många av produktionsstegen som används i laboratorieskala inte är direkt kompatibla med R2R-metoden. Rekordeffektiviteten för organiska solceller med stor yta har dock ökat från 3,5 % till 6,8 % de senaste två åren [9, 12].

Stabiliteten hos organiska solceller förbättras även den i takt med att de fysikaliska mekanismerna bakom degraderingen klargörs. Genom att försegla cellerna kan man förhindra att de aktiva materialen kommer i kontakt med orenheter, fukt och syre. Ett annat lovande tillvägagångssätt är att använda en inverterad struktur med en omvänd polaritet i förhållande till en direkt solcell. Detta möjliggör att de mera instabila materialen skyddas från omgivningen genom att de placeras underst i solcellsstrukturen. I inverterade strukturer används elektron- och hålblockerande lager vid kontakterna för att invertera polariteten hos solcellerna. Selektivt blockerande lager kan öka effektiviteten hos solceller eftersom de kan användas för att förhindra att laddningsbärare går till fel kontakter.

Syftet med denna avhandling är att klargöra effekten av ett hålblockerande titandioxidlager på en inverterad bulkgränsytesolcell bestående av en blandning av polymeren poly(3-hexyltiofen) (P3HT) och fullerenderivatet [6,6]-fenyl C61 butansyra metylester (PCBM). De experimentella metoder som används är laddningsextraktion med en linjärt ökande spänning (eng. *charge extraction by linearly increasing voltage*, CELIV) och mätning av strömtätheten som funktion av spänning i ljus och i mörker. Nödvändiga fysikaliska grunder och definitioner behandlas i kapitel 1.1 och kapitel 1.2. I kapitel 2 behandlas teorin bakom de experimentella metoderna och i kapitel 3 beskrivs tillvägagångssätt och apparatur. I kapitel 4 diskuteras och analyseras de experimentella resultaten och avhandlingen avslutas med en sammanfattning av de slutsatser som kan dras utgående från de experimentella resultaten.

1.1 Fysikaliska grunder

I detta kapitel behandlas elektriska och optiska egenskaper hos kristallina material, vilket utgör en nödvändig grund för att förstå fysikaliska processer i organiska material. Fysikaliska egenskaper hos organiska molekyler och material behandlas i kapitel 1.2 där avvikelser från det som presenteras här klargörs. I brist på bättre modeller används ofta teorin för kristallina material för att approximativt beskriva oordnade organiska system. Några viktiga begrepp och definitioner som används senare i avhandlingen behandlas i detta kapitel.

1.1.1 Drift och diffusion

Fria laddningsbärare i ett material rör sig både termiskt och under påverkan av yttre krafter. Om laddningskoncentrationen inte varierar i rymden är den termiska hastigheten hos laddningsbärarna i medeltal noll. Om det finns en gradient i koncentrationen av laddningsbärare rör sig fria laddningsbärare, för ändliga temperaturer, bort från den del av rymden där koncentrationen är högre. Denna typ av

flöde kallas diffusion. En asymmetri i koncentrationen leder därför till ett nettoflöde av laddningsbärare. Matematiskt kan diffusionsströmtätheten av laddningsbärare \vec{k}_{diff} skrivas som

$$\vec{k}_{diff} = -D\nabla N \quad (1.1)$$

där D är den så kallade diffusionskonstanten, N är koncentrationen av fria laddningsbärare och minustecknet följer från att strömtätheten är riktad bort från ett område med högre koncentration.

Om fria laddningsbärare påverkas av ett elektriskt fält \vec{E} rör de sig parallellt med fältet i en riktning som bestäms av laddningarnas tecken. Detta leder till en så kallad driftströmtäthet av laddningsbärare \vec{k}_{drift} som kan skrivas

$$\vec{k}_{drift} = \pm\mu N\vec{E} \quad (1.2)$$

där μ är mobiliteten som beskriver med vilken hastighet laddningsbärarna i medeltal rör sig under inverkan av ett elektriskt fält. Förtecknet i högerledet bestäms av laddningarnas tecken eftersom positiva laddningar rör sig i fältets riktning och negativa laddningar rör sig i motsatt riktning. De negativa laddningsbärarna utgörs av elektroner och ockuperade elektrontillstånd kan beskrivas som positiva laddningsbärare kallade hål [13].

Den totala strömtätheten av fria laddningsbärare ges av summan av diffusionsströmtätheten och driftströmtätheten. Den elektriska hålströmtätheten \vec{j}_p ges därmed av

$$\vec{j}_p = e\mu_p p\vec{E} - eD_p\nabla p \quad (1.3)$$

där p är tätheten av hål, μ_p är hålmobiliteten, D_p är diffusionskonstanten för hål och e är den positiva elementarladdningen. Analogt fås elektronströmtätheten \vec{j}_n som

$$\vec{j}_n = e\mu_n n\vec{E} + eD_n\nabla n \quad (1.4)$$

där n är tätheten av elektroner, D_n är diffusionskonstanten för elektroner och μ_n är elektronmobiliteten [14, 15]. På grund av elektronernas negativa laddning är elektronströmtätheten motsatt riktad till flödet av elektroner. Den totala fria elektriska strömtätheten \vec{j}_f ges av strömtätheten av både hål och elektroner

$$\vec{j}_f = \vec{j}_p + \vec{j}_n. \quad (1.5)$$

1.1.2 Einsteinrelationen

En användbar relation som relaterar diffusionskonstanten till mobiliteten är den så kallade Einsteinrelationen. Enligt den statistiska fysiken kan håltätheten p i termo-

dynamisk jämvikt beskrivas med relationen

$$p \propto e^{-e\phi/k_B T} \quad (1.6)$$

där $\phi(x)$ är den elektriska potentialen, k_B är Boltzmanns konstant och T är den absoluta temperaturen [16]. I termodynamisk jämvikt är det totala flödet av hål j_p lika med noll, vilket efter insättning i ekvation (1.3) ger

$$0 = e\mu_p p \vec{E} - eD_p \nabla p. \quad (1.7)$$

Utnyttjar man att det elektriska fältet fås som

$$\vec{E} = -\nabla\phi \quad (1.8)$$

får man efter insättning av ekvation (1.6) i ekvation (1.7) och en tillämpning av kedjeregeln att

$$0 = e\mu_p p (-\nabla\phi) - e^2 D_p \frac{(-\nabla\phi)}{k_B T} p = -ep \nabla\phi \left(\mu_p - \frac{eD_p}{k_B T} \right). \quad (1.9)$$

För att ekvation (1.9) ska gälla i allmänhet måste parentesen i högerledet vara lika med noll. Detta ger den så kallade Einsteinrelationen och kan härledas även för negativa laddningsbärare [17, 18]. Allmänt kan Einsteinrelationen skrivas som

$$D_i = \frac{\mu_i k_B T}{e} \quad (1.10)$$

där subindexet i motsvaras av p för hål och n för elektroner. Vid höga laddningstätheter eller låga temperaturer blir kvanteffekter betydande och Boltzmannapproximationen i ekvation (1.6) upphör att gälla, och därmed gäller inte heller Einsteinrelationen. Einsteinrelationen har dock visats gälla i flera organiska material under normala förhållanden [19] och antas även gälla i denna avhandling.

1.1.3 Kontinuitetsekvationen

Den så kallade kontinuitetsekvationen är en konserveringslag som säger att flödet av laddning ut ur en volym motsvarar minskningen i tiden av laddningstätheten i volymen. Matematiskt kan kontinuitetsekvationen skrivas som

$$\nabla \cdot \vec{j}_f = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (1.11)$$

där \vec{j}_f är den fria elektriska strömtätheten och ρ är den fria laddningstätheten [20]. Kontinuitetsekvationen kan härledas genom att anta att elektrisk laddning är en

konservativ storhet och betrakta flödet av elektrisk laddning i ett infinitesimalt volymelement.

Kontinuitetsekvationen är även en direkt följd av Ampere-Maxwells lag som kan skrivas som

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j}_f + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.12)$$

där \vec{H} är det magnetiska fältet och \vec{D} är den elektriska flödestätheten. Genom att utnyttja att divergensen av en rotor av ett vektorfält alltid är identiskt lika med noll [21] kan man skriva

$$0 = \nabla \cdot (\nabla \times \vec{H}) = \nabla \cdot \vec{j}_f + \frac{\partial}{\partial t} \nabla \cdot \vec{D} = \nabla \cdot \vec{j}_f + \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (1.13)$$

där den sista likheten fås genom att utnyttja Gauss lag som ges av

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho. \quad (1.14)$$

Gauss lag reduceras för ett linjärt och isotropt material till

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (1.15)$$

där ϵ är permittiviteten och \vec{E} är det elektriska fältet i punkten \vec{x} vid tiden t .

Ekvation (1.13) ger direkt kontinuitetsekvationen, men även storheten $\nabla \times \vec{H}$ kommer att visa sig vara användbar. Genom att definiera $\nabla \times \vec{H} = \vec{j}(t)$ fås i en dimension ett uttryck för strömtätheten

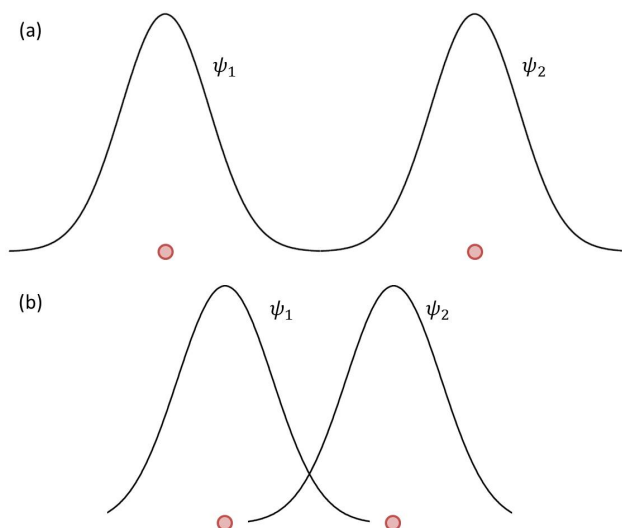
$$j(t) = j_f(x,t) + \frac{\partial D(x,t)}{\partial t} \quad (1.16)$$

som är oberoende av koordinaten x [22]. Den första termen i högerledet är strömtätheten av fria laddningar och den andra termen är förskjutningsströmtätheten. För det stationära fallet fås det viktiga resultatet att strömtätheten är en konstant oberoende av positionen x .

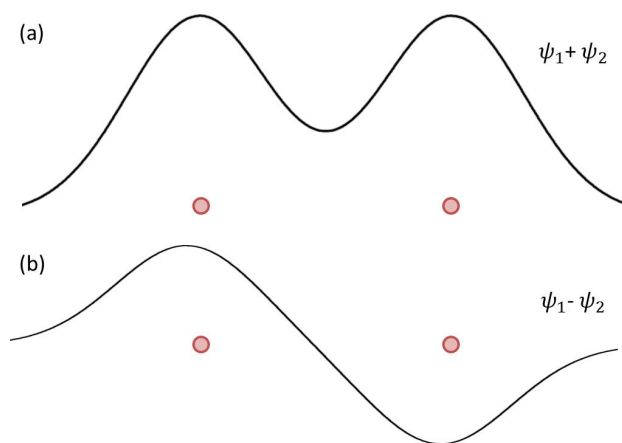
1.1.4 Bandstrukturer

En av de grundläggande konsekvenserna av kvantmekaniken är att energinivåerna hos isolerade atomer är diskreta. När atomer förs närmare varandra börjar elektronernas vågfunktioner att överlappa vilket leder till att en bandstruktur uppstår. Detta kan förstås kvalitativt genom att betrakta två atomer med en valenselektron var. De inre elektronerna antas vara lokaliserade nära respektive atomkärna och deras växelverkan antas därmed vara negligierbar. Valenselektronernas vågfunktioner är sfäriskt symmetriska i grundtillståndet och illustreras schematiskt för de isolerade

atomerna i figur 1.2a. När atomerna förs närmare varandra börjar vågfunktionerna att överlappa enligt figur 1.2b och valenselektronerna kan inte längre beskrivas med vågfunktionerna för de fria atomerna. Eftersom elektronerna är identiska måste de beskrivas med samma vågfunktion.



Figur 1.2: (a) Schematisk bild av vågfunktionerna för två valenselektroner lokaliserade till två identiska atomer på ett avstånd från varandra. (b) Vågfunktionerna för de två elektronerna börjar överlappa när atomerna närmar sig varandra och elektronerna kan inte längre beskrivas med de isolerade atomernas vågfunktioner.

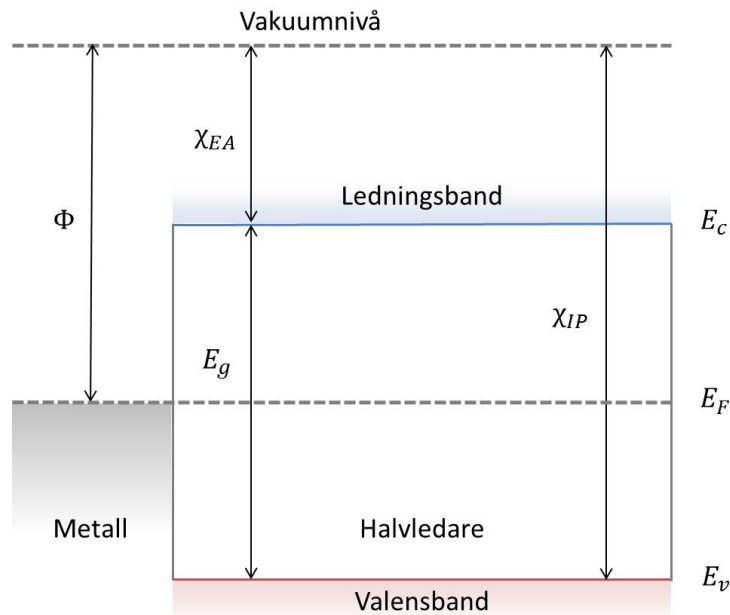


Figur 1.3: (a) En möjlig linjärkombination $\psi_1 + \psi_2$ som approximativt beskriver de två elektronernas vågfunktion. En betydande del av vågfunktionen är lokaliserade mellan de två kärnorna. (b) En annan möjlig linjärkombination $\psi_1 - \psi_2$, som går till noll halvvägs mellan de två kärnorna.

Detta kan göras approximativt genom att göra en linjärkombination av vågfunktionerna för de isolerade atomerna ψ_1 och ψ_2 . En möjlighet är att ta kombinationen $\psi_1 + \psi_2$ vilket finns illustrerat i figur 1.3a och en annan möjlighet är kombinationen $\psi_1 - \psi_2$ vilket illustreras i figur 1.3b. Eftersom sannolikheten att hitta en elektron

i något intervall ges av den normaliserade vågfunktionens kvadrat ses intuitivt att de två vågfunktionerna $\psi_1 + \psi_2$ och $\psi_1 - \psi_2$ har olika energier. För kombinationen $\psi_1 + \psi_2$ är sannolikheten att elektronen befinner sig mellan atomerna stor, medan den för kombinationen $\psi_1 - \psi_2$ helt försvinner halvvägs mellan atomerna. Elektronen är därför starkare bunden för kombinationen $\psi_1 + \psi_2$ och har lägre energi jämfört med kombinationen $\psi_1 - \psi_2$. De två identiska och diskreta energinivåerna för de isolerade atomerna delas upp i två energinivåer med olika energi då vågfunktionerna börjar överlappa. Då flera atomer förs samman i en kristall bildas på samma sätt flera energinivåer och för makroskopiska kristaller övergår de diskreta nivåerna i kontinuerliga energiband [23].

Energibandens struktur är av central betydelse för ett materials elektriska och optiska egenskaper. Det översta bandet som är ockuperat i en kristall kallas för valensbandet E_v och det lägsta oockuperade bandet kallas ledningsbandet E_c . Energi- banden skiljs åt av ett bandgap E_g där det saknas tillåtna tillstånd för elektronerna. Ett material är en metall om valensbandet är halvfyllt eller om det överlappar med ledningsbandet så att det finns tomma tillstånd ovanför de högsta ockuperade till- stånden. Ifall valensbandet är fyllt och det finns ett stort energigap mellan lednings- bandet och valensbandet är materialet en isolator. En halvledare karakteriseras av ett litet energigap mellan valens- och ledningsbandet, typiskt mindre än 2 eV [24]. En halvledare är därmed en isolator vid noll kelvin, men vid ändliga temperaturer kan elektroner termiskt exciteras över bandgapet.



Figur 1.4: Ett energidiagram där arbetsfunktionen Φ , elektronaffiniteten χ_{EA} , joniseringsenergin χ_{IP} , bandgapet E_g , fermienergin E_F , valensbandet E_v och ledningsbandet E_c finns markerade.

I en metall definieras arbetsfunktionen Φ som energiskillnaden mellan ferminivån E_F och vakuumnivån, där vakuumnivån definieras som energin hos en fri elektron utanför kristallen [25]. Joniseringsenergin är energidifferensen mellan toppen av valensbandet och vakuumnivån och elektronaffiniteten är definierad som energiskillnaden mellan botten av ledningsbandet och vakuumnivån. Alla dessa begrepp finns illustrerade i figur 1.4. Vakuumnivån, valens- och ledningsbandet böjs på samma sätt eftersom energiskillnaden mellan dessa bestäms av kristallens bindningskrafter och beror inte betydande av en liten yttre potential [26].

Energibanderna beskriver laddningsbärarnas potentiella energi och därmed kan gradienten av energibanderna i en dimension relateras till det elektriska fältet genom relationen

$$E = \frac{1}{e} \frac{dE_i}{dx} \quad (1.17)$$

där E är det elektriska fältet och E_i betecknar valens- eller ledningsbandet [27]. Detta innebär att den positiva energi axeln är riktad uppåt för elektroner som rör sig i ledningsbandet. För hål som rör sig i valensbandet är däremot den positiva energi axeln riktad nedåt, eftersom ett hål egentligen är ett tomt elektron tillstånd och har därmed effektivt motsatt laddning [13].

En viktig egenskap hos system i termisk jämvikt är att ferminivån E_F är konstant, vilket enkelt kan demonstreras. Håltätheten p i valensbandet fås genom att använda Boltzmannstatistik som

$$p = N_V e^{(E_v - E_F)/k_B T} \quad (1.18)$$

där N_V är en effektiv tillståndstäthet och E_v är valensbandets energinivå. Genom att använda Einsteinrelationen i ekvation (1.10) tillsammans med ekvation (1.17) och ekvation (1.18) i uttrycket för hålströmmen i ekvation (1.3) fås

$$j = e\mu_p p \left(\frac{1}{e} \frac{dE_v}{dx} \right) - e \left(\frac{\mu_p k_B T}{e} \right) \frac{d}{dx} (N_V e^{(E_v - E_F)/k_B T}) = \mu_p p \frac{dE_F}{dx}. \quad (1.19)$$

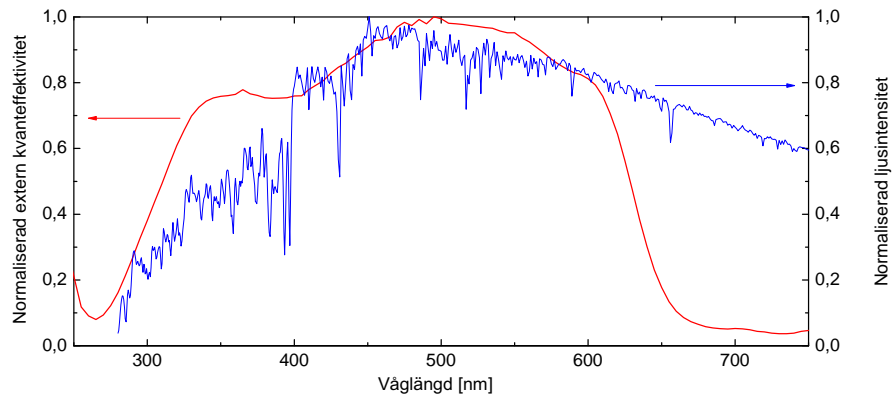
Motsvarande resultat fås även för elektroner. Genom att kräva att strömmen är lika med noll i termodynamisk jämvikt fås direkt resultatet att

$$\frac{dE_F}{dx} = 0 \quad (1.20)$$

och ferminivån är därmed konstant i ett system i termodynamisk jämvikt. Om en yttre potential V appliceras över systemet är det inte längre i termodynamisk jämvikt och kontakternas energinivåer förskjuts i förhållande till varandra med energin eV .

1.1.5 Fotoexcitation

För att en foton ska excitera en elektron över ett energigap E_g måste fotonen ha en energi minst lika stor som energigapet E_g , vilket är ekvivalent med att fotonen har en frekvens $f \geq E_g/h$ där h är Plancks konstant. Bandgapets storlek är därmed avgörande för absorptionen i en halvledare. För att optimera effektiviteten i en solcell bör man välja bandgapet så att absorptionen överlappar så mycket som möjligt med solens spektrum. Gör man detta med AM1.5 spektret fås det optimala bandgapet till ungefär 1,4 eV [28].



Figur 1.5: Den normaliserade externa kvanteffektiviteten för en P3HT:PCBM-baserad solcell (röd) visar i vilken del av spektret som effektiviteten är som högst. Det normaliserade AM1.5 spektret (blå) visar hur intensiteten av strålningen från solen är fördelad över våglängder.

Ett mått på hur effektivt en solcell konverterar de inkommande fotonernas energi till elektrisk ström är den externa kvanteffektiviteten. Den externa kvanteffektiviteten säger med hur stor effektivitet inkommande fotoner, med en bestämd våglängd, levererar elektroner till den externa kretsen. En uppmätt och normaliserad extern kvanteffektivitet för en P3HT:PCBM solcell finns i figur 1.5 och man ser att den är som högst i det synliga området med en topp vid 500 nm. Effektiviteten sjunker kraftigt vid ungefär 650 nm, vilket motsvarar en fotonenergi på 1,9 eV. Detta stämmer väl överens med bandgapet i P3HT som är av samma storlek [29].

När en elektron fotoexciteras över bandgapet i en halvledare skapas ett elektron-hål-par och laddningarna binds till varandra på grund av deras coulombväxelverkan. Om den termiska energin är tillräcklig kan elektron-hål-paret dissociera till en fri elektron och ett fritt hål. Ledningsförmågan i ett material är direkt proportionellt till antalet fria laddningsbärare, vilket innebär att fotoexcitation gör att ledningsförmågan ökar förutsatt att elektron-hål-paren kan dissociera. Detta kallas foto-konduktivitet. Om det dessutom finns någon form av asymmetri i strukturen, som till exempel ett elektriskt fält på grund av en skillnad i arbetsfunktionen hos kon-

takterna, som gör att fotoexciterade elektroner och hål spontant rör sig åt motsatta håll så skapas en fotoström [30]. Detta är den fotovoltaiska effekten.

Absorptionen av monokromatisk strålning kan beskrivas med Beer-Lamberts lag som säger att intensiteten avtar exponentiellt i ett material [31]. Den absorberade ljusintensiteten I i en film med en tjocklek L kan skrivas som

$$I = I_0 (1 - e^{-\alpha L}) \quad (1.21)$$

där α är absorptionskoefficienten. I organiska material är absorptionskoefficienten typiskt 10^{-2} nm^{-1} [32]. Detta innebär att en film med en tjocklek på 100 nm absorberar mer än 63 % av den inkommande ljusintensiteten och en filmtjocklek på 300 nm absorberar mer än 95 %. Den höga absorptionskoefficienten i organiska material är en av de huvudsakliga orsakerna till att de är intressanta för solcellstillämpningar. Absorptionskoefficienten för odopat kisel vid våglängden 500 nm är ungefär 10^{-3} nm^{-1} [33], vilket innebär att det krävs en tio gånger tjockare kiselcell för att absorbera motsvarande ljusintensitet.

1.1.6 Ohmska kontakter

I en perfekt isolator saknas det rörliga laddningsbärare vilket betyder att en stationär elektrisk ström inte kan gå genom den. Om man kan introducera rörliga laddningsbärare i en isolator så kan den göras elektriskt ledande. Rörliga laddningsbärare kan uppstå genom fotoexcitation av laddningar över bandgapet, genom dopning eller genom injektion från kontakter. Eftersom skillnaden mellan en halvledare och en isolator ligger i bandgapets storlek kan termen isolator i detta kapitel ses som en synonym för en intrinsisk¹ halvledare vid låg temperatur.

En hål- eller elektronohmsk kontakt är en idealiserad kontakt som antas förse en isolator med en obegränsad mängd hål eller elektroner [26, 34]. Detta innebär i praktiken att injektionsbarriären måste vara liten och injektionshastigheten hög för att strömmen inte ska begränsas av kontakten.

Injektionsbarriärens storlek kan uppskattas med Mott-Schottky-regeln [35]. Enligt den ges energibarriären för hålinjektion $e\varphi_p$ av energiskillnaden mellan kontaktens arbetsfunktion Φ och isolatorns jonisationsenergi χ_{IP} . Injektionsbarriären $e\varphi_n$ för elektroninjektion ges av skillnaden mellan isolatorns elektronaffinitet χ_{EA} och kontaktens arbetsfunktion. Injektionsbarriärerna finns illustrerade i figur 1.6.

Mott-Schottky-regeln är resultatet av ett tankeexperiment där isolatorn och kontakten förs godtyckligt nära varandra i termisk jämvikt [36, 37]. Dessa injektionsbarriärer gäller strikt taget inte för verkliga gränssytor utan är en idealisering som gäller

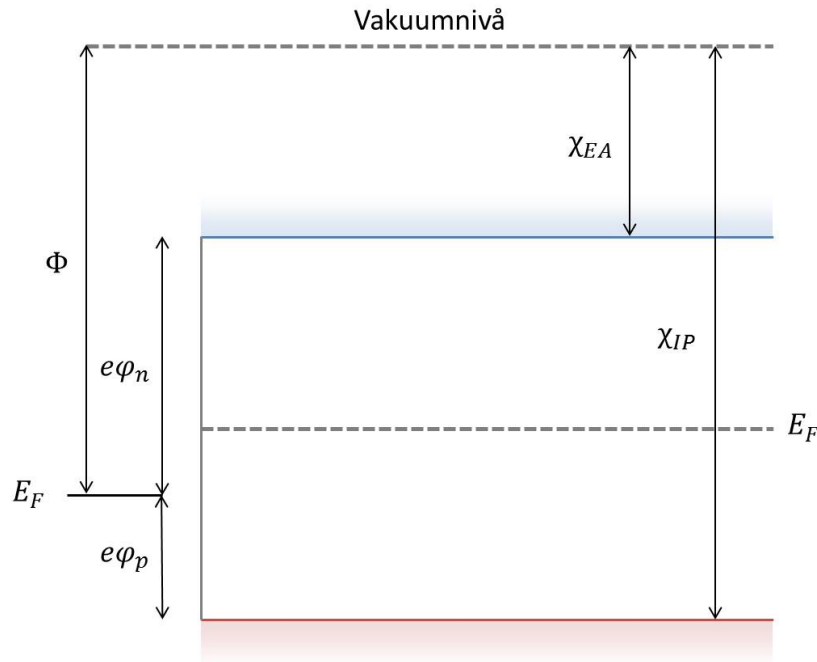
¹En intrinsisk halvledare är en odopat halvledare. Alla rörliga laddningsbärare i en intrinsisk halvledare måste injiceras från kontakter eller exciteras över bandgapet.

för en gränssyta där alla yteffekter negligeras. Effekter som till exempel laddningsöverföring över gränssytan, hybridisering av orbitaler, kemiska reaktioner, effekter från yttillstånd och spegelladdningseffekter gör att barriären i verkligheten sällan ges av Mott-Schottky-regeln [38, 39]. I praktiken kan en del av yteffekterna beaktas genom att använda en effektiv arbetsfunktion som skiljer sig från arbetsfunktionen för en ren metall i vakuum.

Även om man kan anta att Mott-Schottky-regeln gäller och väljer en kontakt så att injektionsbarriären skulle vara lika noll så leder diffusion av laddningsbärare från kontakten in i isolatorn till att energibanderna i isolatorn böjs. Detta leder i sin tur till att en energibarriär bildas på grund av bandböjningen. Storleken av denna energibarriär b kan uppskattas med uttrycket

$$b = \frac{k_B T}{e} \left[\ln \left(\frac{e^2 N_i L^2}{2 k_B T \epsilon} \right) - 2 \right] \quad (1.22)$$

där N_i är tillståndstätheten i det band man försöker göra en ohmsk kontakt till [40].



Figur 1.6: Illustration av injektionsbarriärerna $e\varphi_n$ och $e\varphi_p$ för elektroner och hål vid gränssytan mellan en metallkontakt och en isolator enligt Mott-Schottky-regeln. Barriären för elektroner ges av skillnaden mellan kontaktens arbetsfunktion Φ och isolatorns elektronaffinitet χ_{EA} . Injektionsbarriären för hål ges av skillnaden mellan isolatorns joniseringsenergi χ_{IP} och kontaktens arbetsfunktion.

Beskriver man en ohmsk kontakt som en oändlig laddningsreservoar lokaliserad vid kontakten fås en teori som inte beror av kontaktens detaljer [41]. Matematiskt leder en oändlig laddningstäthet till att man måste kräva att det elektriska fältet vid kontakten är lika med noll för att inte en oändlig driftström ska flyta. Beaktar man

diffusion kan man inte anta att laddningstätheten blir oändlig vid kontakten då det skulle leda till att gradienten av laddningstätheten blir oändlig och därmed skulle också diffusionsströmmen bli oändlig. Man kan då istället anta att alla tillstånd vid kontakten är ockuperade och laddningstätheten är ändlig och motsvarar en effektiv tillståndstäthet [42].

Vid en kontakt med en injektionsbarriär är laddningstätheten begränsad och proportionell till en Boltzmann-faktor enligt teorin för termisk emission. Håltätheten vid kontakten ges av

$$p = N_v e^{-e\varphi_p/k_B T} \quad (1.23)$$

där N_v är den effektiva tillståndstätheten i valensbandet. För elektroner gäller ett motsvarande uttryck

$$n = N_c e^{-e\varphi_n/k_B T} \quad (1.24)$$

där N_c är den effektiva tillståndstätheten i ledningsbandet.

Spegelladdningseffekten leder till att injektionsbarriären för en ickeinjecerande kontakt blir mindre då den potentiella energin hos en elektron i isolatorn sänks på grund av den attraktiva potentialen från spegelladdningen som induceras i kontakten [26, 35]. Om laddningstätheten vid kontakten i isolatorn blir tillräckligt hög kan det även finnas en betydande sannolikhet att laddningar tar sig igenom barriären genom kvantmekanisk tunnling [43].

1.1.7 Selektiva kontakter

Genom att använda en struktur med en hålrohmsk anod och en elektronohmsk katod introducerar man den asymmetri som är nödvändig för att skapa en diod. Strömmen begränsas av injektionen om man försöker injicera hål vid den elektronohmska kontakten, vilket leder till en ickelinjär respons om man applicerar en spänning över strukturen [40]. Detta är den så kallade metall-isolator-metall-strukturen (MIM-strukturen) och behandlas i kapitel 2.1 och bilaga A.

Eftersom ferminivån är konstant i termodynamisk jämvikt leder skillnaden i kontaktarnas arbetsfunktioner till ett inbyggt elektriskt fält. Potentialskillnaden ges av integralen av det elektriska fältet över strukturen och fältstyrkan är därmed inverst proportionell till längden av strukturen. Detta inbyggda fält kan utnyttjas för att separera bundna elektron hål par i fria laddningsbärare och för att driva fotogenerade laddningar till olika kontakter i en solcell.

Man kan förbättra en solcells egenskaper genom att introducera blockerande lager vid kontakterna. Diffusion leder i allmänhet till att laddningar extraheras vid fel kontakter, vilket är en förlustprocess i en solcell. Genom att introducera selektiva hål- eller elektron-blockerande lager vid kontakterna kan man stoppa fel sorts

laddningar från att extraheras vid kontaktarna.

Ytrekombinationshastigheten beskriver hastigheten med vilken laddningsbärare rör sig genom gränssytan mellan kontakten och isolatorn och definierar därmed strömmen som går genom gränssytan [44]. Ett allmänt sätt att matematiskt beskriva begränsande faktorer vid kontaktarna är genom att anta reducerade ytrekombinationshastigheter S_n och S_p för elektroner och hål. Strömtätheten för elektroner och hål vid kontakten antas då uppfylla

$$j_n = eS_n(n - n_0) \quad (1.25a)$$

$$j_p = eS_p(p - p_0) \quad (1.25b)$$

där n och p är elektron- och hålkoncentrationen vid kontakten. Den termiska jämviktskoncentrationen av elektroner och hål vid kontakten ges av n_0 och p_0 . Ytrekombinationshastigheten är begränsande när den är mindre än hastigheten som laddningsbärarna har i isolatorn. Negligerar man diffusionen är ytrekombinationshastigheten begränsande när $S_i < \mu_i E$ där subindexet i motsvaras av p för hål och n för elektroner.

1.1.8 Laddningsinjektion i en isolator

En elektrisk ström kan gå genom en isolator om rörliga laddningsbärare kan injiceras från en kontakt. Om strömmen utgörs av endast en typ av laddningsbärare så kan den vara begränsad av antingen injektionen från kontakten eller av tätheten av laddningsbärare i isolatorn. Nettoladdning i isolatorn avskärmar fältet från den yttre potentialskillnaden vilket begränsar strömmen som kan flyta i isolatorn. Laddningarna i isolatorn kan antingen vara rörliga eller bundna till laddningsfällor [45].

Den stationära strömtätheten vid hålinjektion i en isolator kan beskrivas med ekvation (1.3) om effekten av laddningsfällor kan negligeras. Diffusionstermen kan negligeras om den totala spänningen V kan antas vara betydligt större än $k_B T/e$. Laddningstätheten kan vidare elimineras i uttrycket genom att använda Gauss lag, given i ekvation (1.15), och hålströmtätheten j fås som

$$j = \mu \epsilon E \frac{dE}{dx} \quad (1.26)$$

där μ är hålmobiliteten. Strömtätheten kan integreras och det elektriska fältet kan lösas ut som

$$E(x) = \sqrt{\frac{2}{\mu \epsilon} (x + x_0) j} \quad (1.27)$$

där konstanten x_0 är en integrationskonstant.

Integrationskonstanten kan bestämmas genom att evaluera derivatan av ekva-

tion (1.27) i $x = 0$ och igen använda Gauss lag för att identifiera konstanten. Resultatet blir

$$x_0 = \frac{\epsilon j}{2\mu e^2 p(0)^2} \quad (1.28)$$

där $p(0)$ är håltätheten vid kontakten i $x = 0$. För en ohmsk kontakt går konstanten mot noll eftersom laddningstätheten vid en ideal ohmsk kontakt går mot oändligheten.

Genom att skriva det elektriska fältet som den negativa gradienten av potentialen V och integrera ekvation (1.27) över isolatorn, som antas ha längden L , fås

$$V = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2j}{\mu\epsilon}} \left((L + x_0)^{\frac{3}{2}} - x_0^{\frac{3}{2}} \right) \quad (1.29)$$

då den totala inre potentialen antas ges av V i $x = 0$ och är lika med noll i $x = L$. Strömmen kan lösas ur ekvation (1.29) och ges av

$$j = \frac{9}{8} \mu\epsilon \frac{V^2}{\left(\left(1 + \frac{L}{x_0}\right)^{\frac{3}{2}} - 1 \right)^2 x_0^{\frac{3}{2}}}. \quad (1.30)$$

Om x_0 antas vara betydligt större än L kan nämnaren serieutvecklas och man återfår genom insättning av ekvation (1.28)

$$j = e\mu p(0) \frac{V}{L} \quad (1.31)$$

vilket är strömtätheten som går i isolatorn när strömtätheten begränsas av den termiska injektionen från kontakten och ytrekombinationshastigheten definierad i ekvation (1.25) inte är begränsande. Samtidigt fås ett villkor

$$V > \frac{2ep(0)L^2}{\epsilon} \quad (1.32)$$

som säger när kontakten blir begränsande för strömmen.

När det motsatta till villkoret i ekvation (1.32) är uppfyllt begränsas strömmen inte av kontakten. Detta betyder att kontakten i $x = 0$ är ohmsk och genom insättning av $x_0 = 0$ i ekvation (1.27) återfås randvillkoret $E(0) = 0$ för en ohmsk kontakt då diffusion negligeras. Genom att låta x_0 gå mot noll i ekvation (1.30) fås

$$j = \frac{9}{8} \mu\epsilon \frac{V^2}{L^3}. \quad (1.33)$$

Detta är Motts och Gurneys berömda resultat, med det karakteristiska V^2 -beteendet, som ger en övre gräns för strömmen av en laddningstyp som kan flyta i en isolator [45, 46, 47].

Om laddningar av båda typerna kan injiceras lika väl från motsatta kontakter bevaras laddningsneutraliteten i isolatorn och strömmen begränsas inte av rymdladdningstätheten förutsatt att mobiliteterna är balanserade. Injektion av båda laddningstyperna kallas dubbelinjektion och möjliggör höga strömtätheter i jämförelse med en ström av endast en laddningstyp [48]. När båda laddningstyperna deltar i strömledningen är förlusten av laddningsbärare genom rekombination viktig.

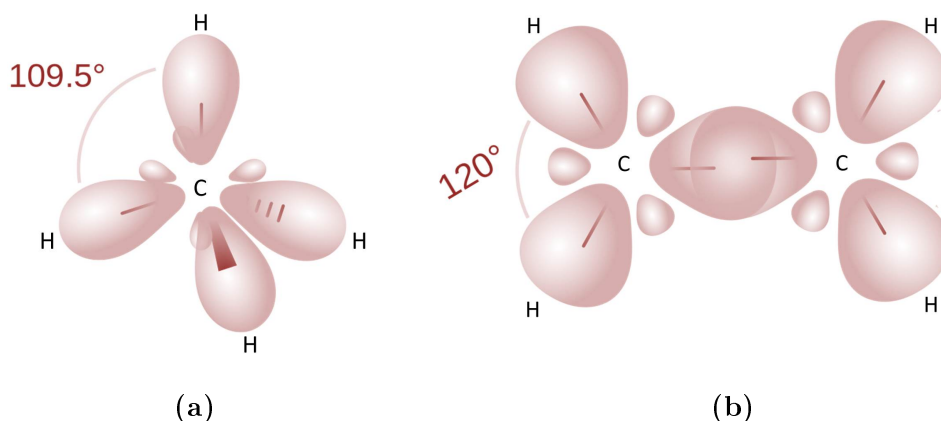
1.2 Organiska solceller

Organiska föreningar är föreningar som innehåller grundämnet kol. Även om cirka 90 % av alla kända kemiska föreningar är organiska [49] så är det inte förrän på senare år man kommersiellt börjat använda organiska föreningar i elektroniska tillämpningar. Orsaken är att organiska material i allmänhet är dåliga elektriska ledare och därför inte lämpar sig för elektronik. På 1970-talet gjordes genombrott inom området då man upptäckte att vissa konjugerade polymerer kan göras ledande om de utsätts för kraftig dopning [50]. Detta var startskottet för ett nytt område inom materialfysiken som lett till flera olika tillämpningar. Elektroniska komponenter så som transistorer, lysdioder och solceller tillverkas traditionellt av oorganiska halvledarmaterial så som kisel, men i dagens läge kan dessa även tillverkas utav organiska material. Upptäckten och utvecklingen av ledande polymerer belönades med nobelpriset i kemi år 2000 [51].

1.2.1 Hybridiserade orbitaler

I grundtillståndet har en kolatom elektronkonfigurationen $1s^2 2s^2 2p^2$ och det finns fyra elektroner i det yttre elektronskalet, två s-elektroner och två p-elektroner [49]. Enligt kvantmekaniken är det möjligt för elektronerna att finnas i tillstånd som är linjärkombinationer av de rena s- och p-tillstånden. En möjlighet är att ha en kombination av en s-orbital och tre p-orbitaler som ger fyra ekvivalenta orbitaler, som alla har en vinkel på $109,5^\circ$ mellan sig. En sådan kombination kallas för en sp^3 -hybridiserad orbital och har för en isolerad atom en högre energi än grundtillståndet, men den totala energin kan göras mindre genom att skapa kemiska bindningar. Det enklaste exemplet på en sp^3 -hybridiserad molekyl är föreningen metan som består av en kolatom som gör fyra så kallade σ -bindningar till fyra väteatomer, vilket illustreras i figur 1.7a.

En annan möjlig hybridisering av orbitaler är sp^2 -hybridiseringen, där en kolatom gör tre σ -bindningar i ett plan med vinkeln 120° mellan sig. Den sista av kolatomens elektroner är i en p-orbital som ligger perpendikulär till detta plan. När två kolatomer gör σ -bindningar till varandra och de båda p-elektronernas vågfunktioner

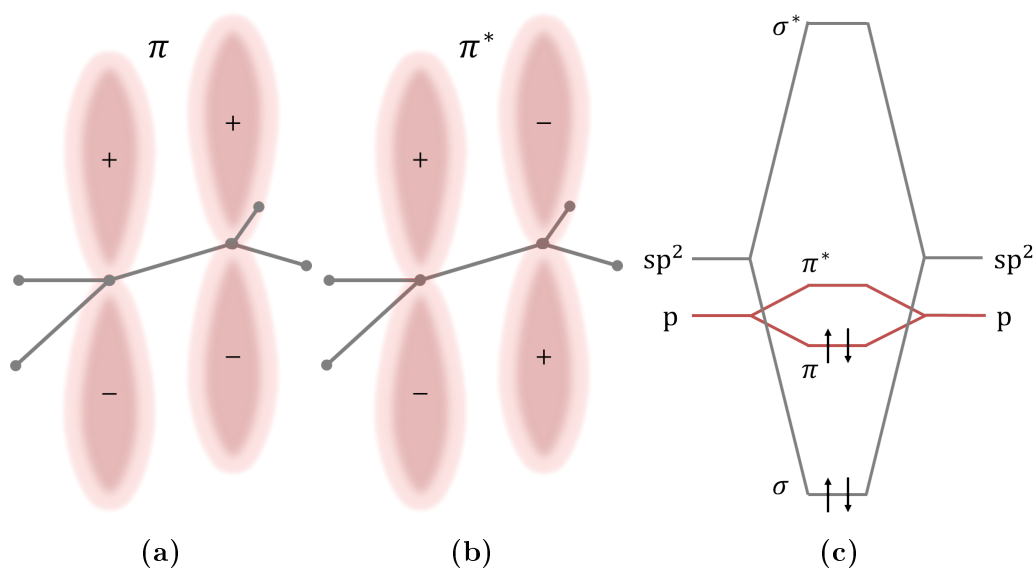


Figur 1.7: (a) En skiss av en metanmolekyl CH_4 där den sp^3 -hybridiserade kolatomen C gör fyra σ -bindningar till de fyra väteatomerna H [52]. (b) En skiss av en etenmolekyl C_2H_4 där två sp^2 -hybridiserade kolatomer C gör σ -bindningar med varandra och med två väteatomer var. De sista två p-elektronerna bildar en π -bindning och ligger i planet ut ur bilden [53].

överlappar bildar p-elektronerna en så kallad π -bindning och delokaliseras mellan kolatomerna. Etenmolekylen är ett exempel på detta och finns illustrerat i figur 1.7b. Eftersom bindningen mellan kolatomerna utgörs av två elektronpar, en σ -bindning och en π -bindning, så kallas detta en dubbelbindning.

De två p-elektronerna i en π -bindning kan beskrivas kvalitativt med en vågfunktion som utgörs av en linjärkombination av de båda p-vågfunktionerna. Dessa vågfunktioner kan vara symmetriska eller antisymmetriska kombinationer och energin för den symmetriska vågfunktionen är lägre än energin för den antisymmetriska analogt med diskussionen i kapitel 1.1.4 [54]. Den symmetriska vågfunktionen kallas för en bindande π -orbital och den antisymmetriska kombinationen kallas en antibindande π^* -orbital. Dessa illustreras schematiskt i figur 1.8a och figur 1.8b. De hybridiserade atomära vågfunktionerna kan kombineras på motsvarande sätt som vågfunktionerna i kapitel 1.1.4, vilket leder till att det även finns bindande σ - och antibindande σ^* -orbitaler. Energiskillnaden mellan σ - och σ^* -orbitalerna (typiskt $\gtrsim 10$ eV) är dock betydligt större än energiskillnaden mellan π - och π^* -orbitalerna (typiskt $\sim 2-3$ eV) [55].

Varje orbital kan enligt pauliprincipen ockuperas av högst två elektroner, förutsatt att dessa har motsatt spin. Eftersom fyra elektroner deltar i en dubbelbindning ockuperar två elektroner (med motsatt spin) σ -orbitalen och två ockuperar π -orbitalen i grundtillståndet, enligt figur 1.8c. Den ockuperade π -orbitalen utgör molekylens HOMO-nivå (eng. *highest occupied molecular orbital*), som är den högsta ockuperade molekylära orbitalen. Den tomma π^* -orbitalen utgör LUMO-nivån (eng. *lowest unoccupied molecular orbital*), som är den lägsta ockuperade molekylära or-



Figur 1.8: (a) En schematiskt illustration av en symmetrisk kombination av p-vågfunktionerna som ger en bindande π -orbital hos en etenmolekyl. Bindningen ligger perpendikulärt till planet i vilket σ -bindningarna är lokaliserade. (b) En antisymmetrisk kombination av p-vågfunktionerna leder till en antibindande π^* -orbital. (c) Schematiska energinivåer för de bindande och antibindande σ - och π -orbitalerna i en dubbelbindning. I grundtillståndet är π -orbitalen ockuperad medan π^* -orbitalen är oockuperad.

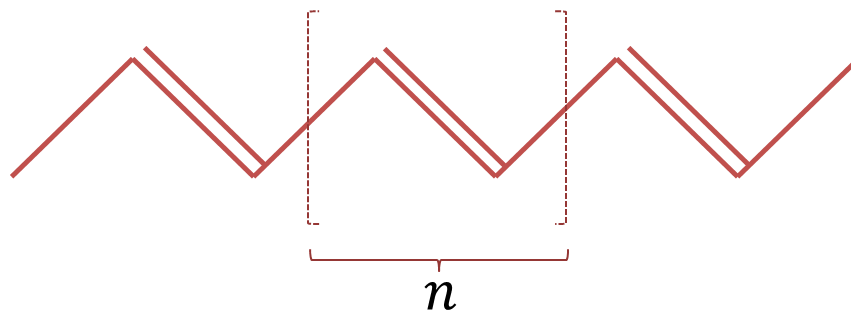
bitalen [54]. Faktumet att den antibindande σ^* -orbitalen ligger mycket högre i energi gör att man i normala fall endast måste betrakta π -orbitalerna när man behandlar elektriska och optiska egenskaper [56].

Excitationer i organiska molekyler leder i allmänhet inte till fria elektroner och hål. Som en följd av den låga dimensionen hos organiska molekyler är ledningselektronerna starkt kopplade till gittret i ett molekylärt ämne [57]. Dessutom får även elektron-elektron- och elektron-hålväxelverkan en större betydelse och exciterade elektroner kan deformera de mjuka molekylerna [54]. Detta leder till att det vid excitationer i molekylära system kan skapas olika sorters kvasipartiklar vars energier i allmänhet ligger i bandgapet.

1.2.2 Konjugerade polymerer

En konjugerad polymer är ett segment av kolatomer med alternerande enkel- och dubbelbindningar över vilket π -elektronerna är delokaliserade [49]. Ett exempel på en konjugerad polymer är polyacetylen, som är en kedja av n stycken segment av kol- och väteatomer $[C_2H_2]_n$ enligt figur 1.9. När kolkedjorna blir längre övergår HOMO- och LUMO-nivåerna från diskreta nivåer till bandliknande strukturer som har motsvarande fysikaliska betydelse som valens- och ledningsbanden i kristallina material.

En enkel uppskattning av energiskillnaden mellan HOMO och LUMO nivåerna



Figur 1.9: Polyacetylen $[\text{C}_2\text{H}_2]_n$ är en konjugerad polymer bestående av n stycken segment av kol- och väteatomer med alternerande enkel- och dubbelbindningar. I figuren illustreras bindningarna mellan kolatomerna som utgör molekylens ryggrad.

kan göras genom att beskriva elektronerna som partiklar i en låda [51]. Resultatet blir att energiskillnaden mellan HOMO och LUMO nivåerna, och därmed bandgapet, minskar med ökande längd på polymeren. En polyacetylenkedja borde därmed bli en ledare med bandliknande transport längs molekylens ryggrad då kedjan blir tillräckligt lång.

För en endimensionell metall med ett delvis fyllt band är en regelbunden struktur aldrig stabil, vilket visats av Peierls [58]. Peierls visade att det alltid finns ett sådant r att ett bandgap öppnas vid fermidistributionens gräns om man förskjuter var r :te gitterpunkt. Detta gör att de ockuperade tillstånden förskjuts neråt i energi och totalenergin minskar. I jämvikt är energin som frigörs genom att deformera molekylerna lika med den elastiska energi som krävs för att utföra deformationen. I polyacetylen leder denna effekt till att varannan bindning är lite kortare och enhetscellen är därmed dubbelt så stor [56]. Det uppstår därför ett bandgap och polyacetylen övergår från att vara en metall till att vara en isolator.

Polyacetylen kan göras elektriskt ledande genom dopning i form av att tillsätta AsF_5 med en koncentration av storleken 1 % [50]. Dopning av en polymer skiljer sig från dopning i oorganiska material, där man med dopning avser substitution av en del av gitteratomerna. När en polymer dopas sker en laddningsöverföring mellan polymeren och den tillsatta donatorn eller acceptorn, vilket leder till ett överskott eller underskott av laddningar på polymeren [54]. Dopningskoncentrationerna är i allmänhet betydligt högre för organiska material än för oorganiska material.

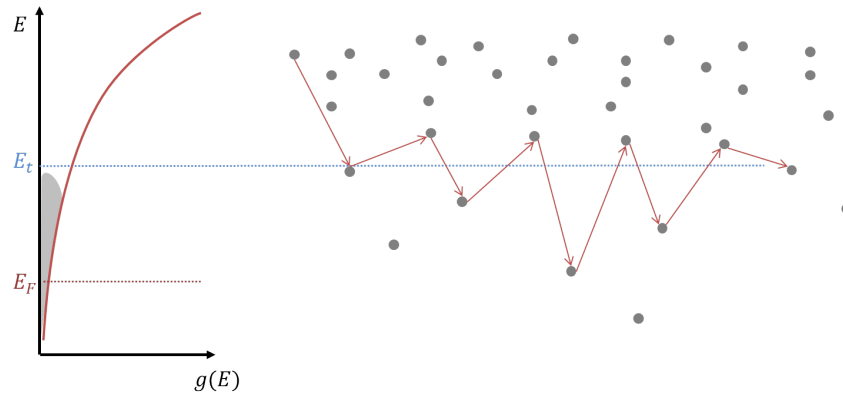
1.2.3 Hopptransport i oordnade material

Ett oordnat material saknar ordning på lång skala. Ett system av konjugerade polymerer som saknar strukturell ordning är ett exempel på ett sådant material. Laddningstransport längs ryggraden av en konjugerad polymer är möjlig på grund av de delokaliserade π -orbitalerna. Eftersom elektronerna är lokaliserade till molekyler-

na avviker transportmekanismen avsevärt från transport i kristallina material, där elektronerna är delokaliserade över hela gittret. Vidare leder orenheter och distor- tioner av molekyler till så kallade laddningsfällor, vilka utgör lokaliserade energi- tillstånd i bandgapet.

I ett molekyllärt ämne begränsas transporten av laddningsöverföringen mellan molekyler och är därför starkt beroende av ämnets struktur och morfologi [59, 60]. Intermolekyllär transport sker via så kallad hopptransport, vilket är en kombination av termiskt aktiverad transport och kvantmekanisk tunnling. Avvikelsen från band- transport beskrivs ofta genom att ersätta laddningstätheterna och mobiliteterna i kapitel 1.1.1 med effektiva storheter som tillåts vara beroende av till exempel det elektriska fältet, laddningskoncentrationen eller temperaturen [61]. Detta gör att transportekvationerna ofta inte går att lösa annat än numeriskt.

Positionell oordning i strukturen hos ett material leder även till en oordnad till- ståndstäthet. Den skarpa bandstrukturen i kristallina material övergår i oordnade material i en tillståndstäthet som inte har väldefinierade gränser och antas ofta ha en exponentiellt avtagande eller gaussisk form [62]. Hopptransport i svansen av fördelningen sker vid transportenergin E_t , som är oberoende av ferminivån [63, 64]. Ovanför denna energi rör sig elektronerna i medeltal neråt i energi, medan de elektroner som befinner sig under transportenergin i medeltal rör sig uppåt, vilket illustreras i figur 1.10.



Figur 1.10: Illustration av hopptransport i svansen av tillståndstätheten. Till vänster en schematisk illustration av en avtagande tillståndstäthet $g(E)$ och till höger en illustration av en möjlig rörelse vid transportenergin i svansen av fördelningen.

En vanlig modell för hoppningsraten är Miller-Abrahams förhållande [65, 66] som beskriver raten ν_{nm} med vilken en laddningsbärare hoppar från tillståndet n till m

$$\nu_{nm} = \nu_0 e^{-2\gamma\Delta R_{nm}} \cdot \begin{cases} e^{-(E_m - E_n)/k_B T} & E_m > E_n \\ 1 & E_m < E_n \end{cases} \quad (1.34)$$

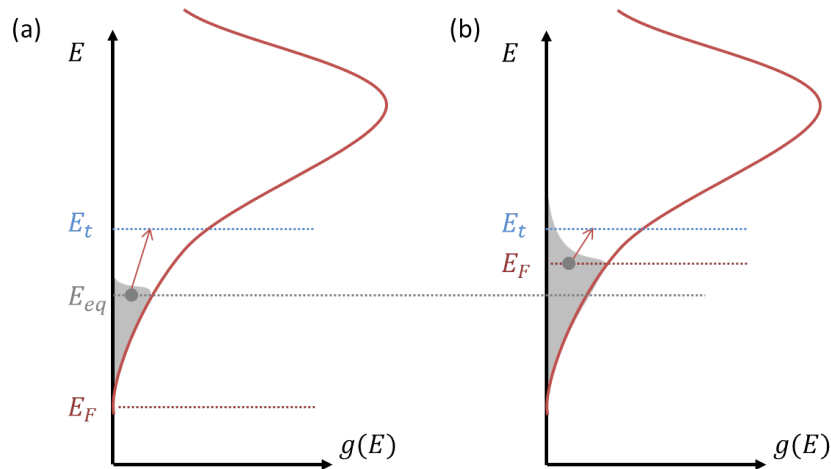
där ν_0 är en prefaktor som beskriver frekvensen för hoppförsök, γ beskriver vågfunk-

tionernas överlappning, ΔR_{nm} är avståndet mellan de två tillstånden och $E_{m,n}$ är energin för respektive tillstånd. Den första faktorn beskriver kvantmekanisk tunnling mellan tillstånden och den andra faktorn beskriver en termiskt aktiverad övergång. En övergång till ett högre energetiskt tillstånd är proportionellt till en Boltzmann-faktor, medan den omvända processen inte är termiskt begränsad.

Genom att anta att den energetiska tillståndstätheten följer en gaussisk fördelning med standardavvikelsen σ och genom att använda Miller-Abrahams hopprat (ekvation (1.34)) kunde Bässler med hjälp av Monte Carlo simulering anpassa ett analytiskt uttryck för mobiliteten i en ockuperad tillståndstäthet [67]. Bässlers uttryck är av formen

$$\mu(E,T) = \mu_0 e^{-(2\sigma/3k_B T)^2} \cdot \begin{cases} e^{C((\sigma/k_B T)^2 - \Sigma^2)\sqrt{E}} & \Sigma > 1,5 \\ e^{C((\sigma/k_B T)^2 - 2,25)\sqrt{E}} & \Sigma < 1,5 \end{cases} \quad (1.35)$$

där C är en konstant som kan beräknas eller bestämmas experimentellt [66], Σ beskriver standardavvikelsen i den positionella ordningen och μ_0 är någon lämplig konstant. Fältberoendet i uttrycket härstammar från det att ett elektriskt fält applicerat över systemet sänker barriärerna som laddningsbärarna måste hoppa över eller tunnla genom [68].



Figur 1.11: (a) Vid låga laddningstätheter kan den temperaturberoende jämviktsnivån E_{eq} ses som startpunkt för hopptransporten. (b) Då laddningskoncentrationen ökar så mycket att fermi-nivån ligger högre än jämviktsnivån utgör fermi-nivån den nya startpunkten för hopptransporten. Detta leder till ett svagare temperaturberoende hos mobiliteten.

Det krävs i allmänhet en aktiveringsenergi för att excitera elektroner i termisk jämvikt till transportnivån, vilket leder till ett temperaturberoende hos mobiliteten. Genom att betrakta ekvation (1.35) fås att mobiliteten beror av temperaturen enligt $\ln(\mu) \propto T^{-2}$.

För låga laddningskoncentrationer kan hopp uppåt antas starta från jämviktsnivån E_{eq} , som ges av maximumet av överlappet mellan tillståndstätheten och Fermi-

Diracs fördelningsfunktion. Då laddningskoncentrationen ökar fylls de lägre liggande tillstånden och därmed kan mobiliteten vara beroende av laddningstätheten [69], vilket inte beaktas i Bässlers uttryck. Då laddningskoncentrationen blir så hög att fermivån E_F passerar jämviktsnivån E_{eq} fungerar fermivån som en ny startpunkt för hoppprocessen och startpunkten är inte längre beroende av den temperaturberoende ockupationen av tillståndstätheten [61, 70]. Detta finns illustrerat i figur 1.11. Temperaturberoendet hos mobiliteten blir därför svagare och går successivt mot $\ln(\mu) \propto T^{-1}$.

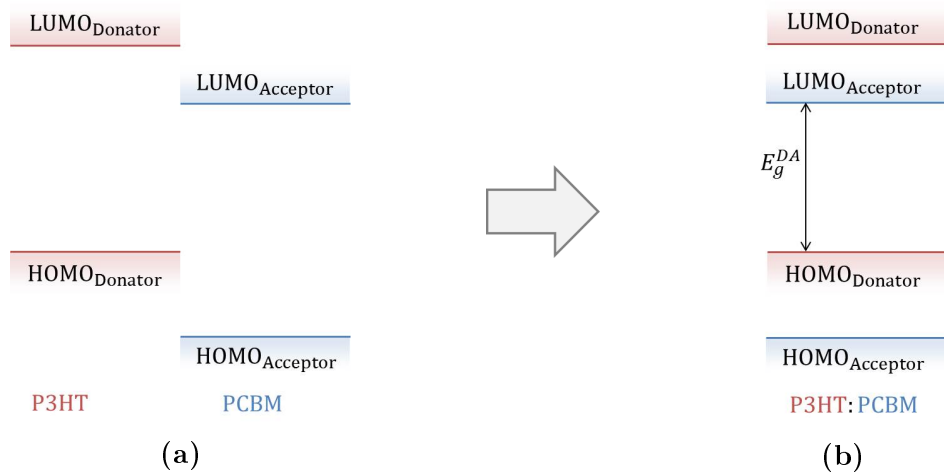
1.2.4 Bulkgränsytmaterial

När ett elektron-hål-par skapas genom fotoexcitation över bandgapet i en polymer bildas inte fria elektroner och hål på motsvarande sätt som i oorganiska material. På grund av den i allmänhet låga dielektriska konstanten i organiska material är Coulombattraktionen mellan en elektron och ett hål mycket starkare än i oorganiska material med högre dielektrisk konstant. Därtill är de exciterade laddningsbärarna i ordnade material delokaliserade över kristallen, vilket gör separationen i fria laddningsbärare effektivare. Ett elektron-hål-par med en separation på 1 nm i ett organiskt material med en relativ dielektrisk konstant på 3,4 har en bindningsenergi på cirka 0,4 eV. Den termiska energin vid rumstemperatur är ungefär en femtededel av detta, vilket innebär att den termiska energin inte är tillräcklig för att separera bundna elektron-hål-par i fria elektroner och hål [54].

Om fotogenererade elektron-hål-par inte separeras i fria elektroner och hål så kommer de efter en viss tid att rekombinera, vilket är en förlustmekanism för solceller. Bundna elektron-hål-par kan separeras till exempel vid gränssytan mellan två material om det är energetiskt fördelaktigt. Eftersom mobiliteten i organiska material är låg är diffusionslängden också liten enligt diskussionen i kapitel 1.1.1 och 1.1.2. I polymeren P3HT är diffusionslängden av storleken 4 nm [71], vilket är betydligt mindre än materialets absorptionsdjup då absorptionskoefficienten är av storleken 10^{-2} nm^{-1} [32]. Detta innebär att man måste göra en kompromiss mellan god absorption och liten rekombination i en cell med två lager, vilket i allmänhet leder till en dålig verkningsgrad.

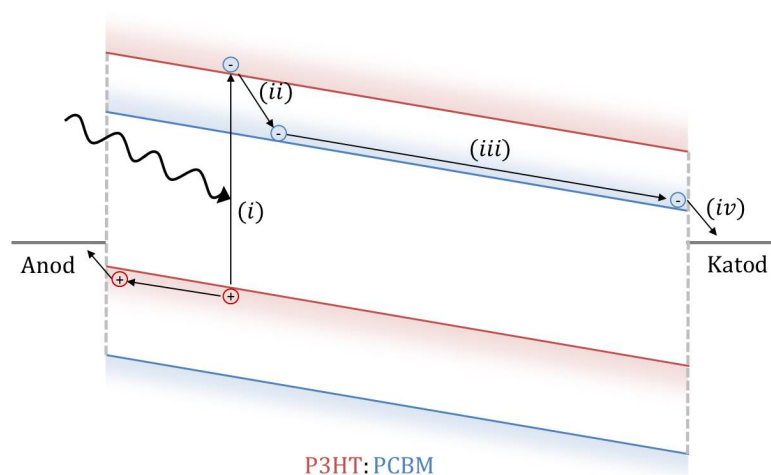
En lösning på problemet med kort diffusionslängd är att använda ett så kallat bulkgränsytmaterial [7]. Genom att blanda polymeren med ett elektronaccepterande material, som till exempel fullerenderivatet PCBM, kan medelavståndet till en gränssyta minskas till samma storleksordning som diffusionslängden. Laddningsöverföringen från polymeren P3HT till PCBM har visats ske betydligt snabbare än rekombinationsprocesserna [72, 73].

Efter att laddningarna separerats vid gränssytan måste laddningarna transporteras genom filmen till kontakterna. Det är därför nödvändigt att ha ett genomgående



Figur 1.12: (a) En schematisk illustration av energinivåerna i elektrondonatorn P3HT och acceptorn PCBM. (b) När de båda materialen blandas i en bulkgränsytesolcell sker elektrontransport i LUMO-nivån hos acceptorn och håltransport sker i HOMO-nivån hos donatorn. De båda transportnivåerna är åtskilda av ett effektivt bandgap E_g^{DA}

och sammanhängande nätverk av de båda komponenterna genom filmen eftersom elektrontransporten sker i elektronacceptorns LUMO-band och håltransporten sker i donatorns HOMO-band. Det går därför intuitivt att förstå att morfologin hos bulkgränsytematerialet är av stor betydelse för solcellens funktion. Morfologin påverkas av flera faktorer vid tillverkningen av solcellerna. Filmernas egenskaper har visats vara kraftigt beroende av värmebehandling [11, 60], användning av olika lösningsmedel [59] och olika torkningstider [74] vid framställning av filmer ur en lösning.

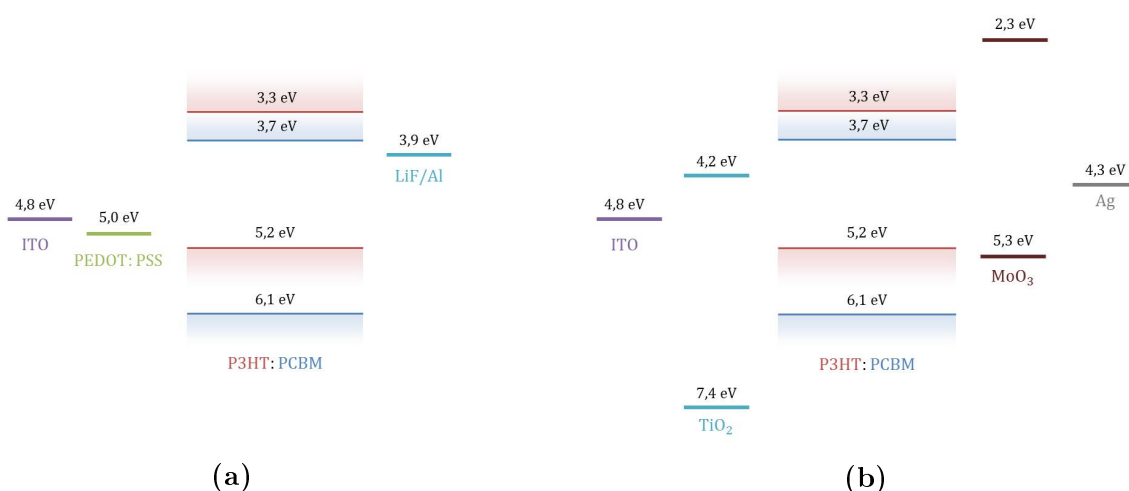


Figur 1.13: En illustration av de olika stegen i generationen av en fotoström i en kortsluten bulkgränsytesolcell. (i) Ett bundet elektron-hål-par skapas då en elektron exciteras från HOMO-nivån till LUMO-nivån i P3HT vid absorption av en foton. (ii) Elektron-hål-paret diffunderar till en gränssyta där den dissocierar och elektronen överförs till LUMO-nivån hos PCBM. (iii) Elektronen separeras från hålet och drivs genom filmen av det inbyggda fältet. (iv) Elektronen extraheras vid katoden och en fotoström genereras.

I strukturen med två lager med olika energinivåer i figur 1.12a finns redan den inbyggda asymmetrin som är nödvändig för att solcellen ska fungera. I bulkgränsyte-solcellen illustrerad i figur 1.12b är det aktiva lagret helt symmetriskt och det finns inget som får laddningsbärarna att spontant röra sig åt motsatta håll. Det är därför nödvändigt att använda kontakter med olika arbetsfunktioner i en bulkgränsytesol-cell för att skapa en potentialskillnad och därmed ett inbyggt fält mellan dem. Det inbyggda elektriska fältet driver laddningsbärarna till respektive kontakter, vilket illustreras i figur 1.13. Kontakterna bör dessutom vara sådana att laddningsöverfö- ringen från det aktiva lagret till kontakten inte är begränsande. De olika momenten från absorption av ljus till generation av en fotoström i en bulkgränsytesolcell illu- streras i figur 1.13.

1.2.5 Inverterade strukturer

I en direkt solcellsstruktur utgör katoden toppkontakten och den genomskinliga ano- den utgör bottenkontakten. En vanlig direkt struktur hos organiska solceller bygger på ett glassubstrat täckt med en genomskinlig anod, vanligtvis indium-tenn-oxid (ITO). Anoden förses ofta med ett tunt lager av den ledande polymeren PEDOT:PSS för att skapa en bättre hålkontakt till det aktiva materialet [75]. Det aktiva materi- alet kan bestå av en tunn film med exempelvis P3HT:PCBM. Som katod används en metall med låg arbetsfunktion som till exempel aluminium eller kalcium. Mellan det aktiva lagret och toppkontakten används ofta ett mycket tunt ytmodifierande lager med exempelvis litiumfluorid [76] för att förbättra elektroninjektionen. Ener- ginivåerna i en vanlig direkt struktur finns illustrerad i figur 1.14a.



Figur 1.14: (a) Energinivåerna för materialen i en direkt solcell med struktu- ren ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al. Fotoströmmen går från höger till vän- ster i denna struktur. (b) Energinivåerna i en inverterad solcell med strukturen ITO/TiO₂/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag. I den här strukturen går fotoströmmen från vänster till höger. Energinivåerna är tagna ur litteraturen [77, 78, 79].

Direkta strukturer har i allmänhet dålig stabilitet [75]. Toppkontaktens låga arbetsfunktion gör den instabil i kontakt med syre och fukt [80]. Dessutom är kombinationen ITO/PEDOT:PSS inte stabil då polymeren PEDOT:PSS är en stark syra som eroderar ITO-lagret [81]. Genom att införa selektiva lager vid kontakterna för att vända det inbyggda fältets riktning kan man tvinga laddningsbärarna att röra sig åt motsatt håll. Den största fördelen med en så kallad inverterad struktur är att man, genom att vända på strukturen, kan placera den instabila kontakten underst och på det viset skydda den från omgivningen.

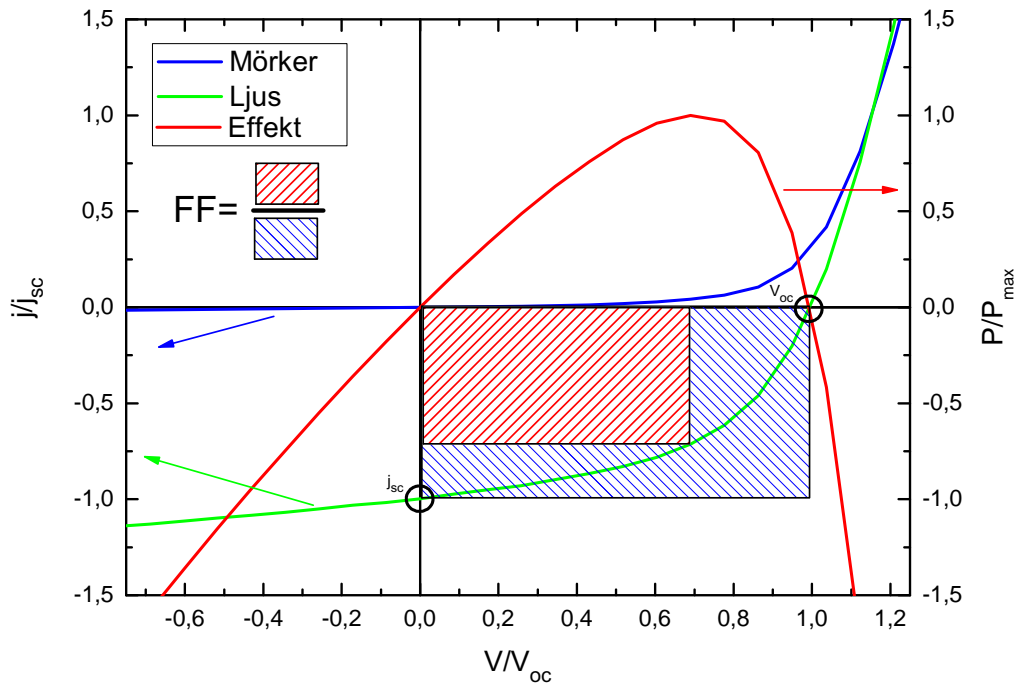
Energivåerna i en inverterad solcell finns illustrerade i figur 1.14b. Ett elektronselektivt lager som till exempel zinkoxid [80], kalcium [82] eller titandioxid [83] kan införas vid den genomskinliga bottenkontakten. Vidare kan ett hålselektivt lager som molybdentrioxid [83] eller volframoxid [84] användas tillsammans med en metall med hög arbetsfunktion som toppkontakt. Vanliga metaller med hög arbetsfunktion som används är till exempel silver eller guld, vilka inte degraderar på samma sätt som till exempel aluminium.

1.2.6 Allmänna egenskaper

För att karakterisera och jämföra prestandan hos solceller använder man ett antal viktiga nyckeltal som beskriver prestandan. Det viktigaste sättet att karakterisera en solcell är att mäta strömmen som funktion av spänningen (IV-kurvan) under belysning. De tre viktigaste nyckeltalen, illustrerade i figur 1.15, är kortslutningsströmtätheten j_{sc} (eng. *short-circuit current density*), spänningen över den öppna kretsen V_{oc} (eng. *open-circuit voltage*) och fyllnadsfaktorn FF (eng. *fill factor*). Dessa nyckeltal är helt allmänna och oberoende av solcellens arkitektur och kan användas för att beskriva alla typer av solceller. De är däremot beroende av den inkommande ljusintensiteten och dess spektrum. Det är därför viktigt att använda samma standardspektrum för att simulera solljus när man vill jämföra solceller med varandra. I vetenskaplig litteratur används vanligen standardspektret AM1.5 illustrerat i figur 1.5 som referens.

Kortslutningsströmtätheten j_{sc} är strömmen som flödar genom kretsen under belysning i kortslutet läge så att den applicerade spänningen över cellen V är lika med noll. Spänningen över den öppna kretsen V_{oc} är den spänning som måste appliceras över kretsen under belysning så att strömmen genom kretsen är lika med noll. Vid $V = V_{oc}$ är den negativa fotoströmmen i balans med den positiva diodströmmen så att totalströmmen är lika med noll och alla laddningar som genereras rekombinerar. Den inbyggda asymmetrin i en solcell leder till en inbyggd potentialskillnad V_{bi} .

Effekten P som en solcell genererar per ytenhet fås som produkten av den genererade spänningen och strömtätheten. Effekten uppnår sitt största värde P_{max} vid en



Figur 1.15: En uppmätt IV-kurva i mörker och under belysning med en AM1.5 solsimulator i ett normaliserat koordinatsystem. Den röda kurvan motsvarar effekten given av produkten av strömtätheten och spänningen under belysning. Fyllnadsfaktorn ges av förhållandet mellan arean av den röstreckade rektangeln och den blåstreckade.

spänning V_M och strömtäthet j_M . Den maximala effekten P_{max} som kan extraheras ur en solcell motsvaras geometriskt av arean av den största rektangeln som får plats mellan koordinataxlarna och strömtäthetskurvan i figur 1.15.

Fyllnadsfaktorn FF är definierad som förhållandet mellan P_{max} och produkten $V_{oc} \cdot j_{sc}$ och kan därmed tolkas som ett mått på hur väl strömtäthetskurvan fyller ut rektangeln med sidlängderna V_{oc} och j_{sc} . Effektiviteten η är definierad som förhållandet mellan den inkommande effekten P_{in} och den maximala effekten P_{max} som solcellen kan producera. Effekten P_{max} kan även skrivas med hjälp av fyllnadsfaktorn som $P_{max} = V_{oc} \cdot j_{sc} \cdot FF$ och på motsvarande sätt kan även effektiviteten skrivas som $\eta = V_{oc} \cdot j_{sc} \cdot FF / P_{in}$.

Kapitel 2

Teori

I detta kapitel behandlas teorin som tillämpas för att analysera resultaten av det experimentella arbetet i kapitel 4. Fotoströmmen i en metall-isolator-metall-solcell (MIM-solcell) behandlas i kapitel 2.1. I bilaga A härleds diodekvationen i den diffusionsbegränsade regimen för en MIM-diod. Denna ekvation är dock inte direkt tillämplig på de mera komplicerade solcellsstrukturer med blockerande lager som studerades, vilket framgår ur analysen av en mycket enklare struktur i bilaga B. Extraktion av laddningar med en linjärt ökande spänning eller CELIV-metoden (från engelskans *charge extraction by linearly increasing voltage*) är en experimentell metod som används för att studera laddningstransport i organiska halvledarmaterial. Den teoretiska bakgrunden till denna metod beskrivs i detalj bilaga C. I kapitel 2.2 behandlas MIS-CELIV-metoden som är en vidareutveckling av CELIV-metoden för en metall-isolator-halvlederstruktur (MIS-struktur) där injicerade laddningar extraheras istället för jämviktsladdningar. MIS-CELIV-teorin utvecklas i kapitel 2.3 genom att beakta diffusion av de injicerande laddningarna.

2.1 MIM-dioden

I en oorganisk pn-diod är det den inbyggda potentialskillnaden V_{bi} över utarmningsområdet som får elektroner och hål att röra sig åt motsatta håll på grund av att de har motsatta laddningar. Sannolikheten att en laddning ska ta sig över denna energibarriär eV_{bi} är proportionell till $e^{-eV_{bi}/kT}$ enligt den statistiska fysikens lagar. Detta är orsaken till det asymmetriska beteendet hos en pn-diod och även drivkraften i en pn-solcell.

De organiska solceller som behandlas i denna avhandling består inte av en pn-diod och kan därmed inte beskrivas med samma teoretiska grund. Ett bulkgränsytmaterial är helt symmetriskt, i skarp kontrast till en pn-koppling. Det är därför nödvändigt att införa en asymmetri som tvingar elektroner och hål att röra sig i motsatta riktningar för att en fotoström ska genereras. I bulkgränsytesolcellen görs

detta genom att använda kontakter med olika arbetsfunktioner. Denna struktur kan beskrivas som en MIM-diod.

Om en hål-ohmsk anod och en elektron-ohmsk katod ansluts till en isolator så fås injektionsbarriärer för elektroner och hål vid respektive kontakt, enligt diskussionen i kapitel 1.1.6. Den injicerade laddningstätheten vid varje kontakt begränsas i detta fall av en faktor proportionell till $e^{-\Delta/kT}$ där $\Delta = e\varphi_{n,p}$ är den aktuella injektionsbarriären. Ledningsförmågan och därmed även strömmen genom isolatorn är därför asymmetrisk som funktion av spänningen på motsvarande sätt som i en pn-diod.

Det är ofta möjligt att anpassa en diod-kurva till strömresponsen hos en organisk solcell då ett bulkgränsytmaterial kan behandlas som en isolator mellan två elektroder. Det är dock inte alltid möjligt att extrahera information ur en sådan anpassning då konstanternas fysikaliska betydelse inte alltid är klar. En noggrannare teoretisk förståelse av MIM-dioden är därför av intresse och en härledning av diodekvationen för en MIM-diod motsvarande den gjord av Kumar et al. [85] finns i bilaga A.

2.1.1 Strömmen under belysning

Ett uttryck för den stationära fotogenererade strömmen i en isolator har härletts av Sokel och Hughes [86]. Härledningen görs för en isolator med längden L , balanserade mobiliteter $\mu_p = \mu_n = \mu$ och negligerbar rekombination. Isolatorn antas vara ansluten till två kontakter med höga injektionsbarriärer så att den injicerade mörkerströmtätheten kan antas vara negligerbar i jämförelse med strömtätheten av fotogenererade laddningar. Extraktionen antas inte vara begränsande så att randvillkoren för hål- och elektrontätheterna $n(x)$ och $p(x)$ ges av $p(0) = p(L) = n(0) = n(L) = 0$.

Eftersom det genereras ett lika stort antal negativa och positiva laddningsbärare antas strömmen inte vara begränsad av rymdladdningen. Med andra ord antas att Gauss lag, given i ekvation (1.15), kan skrivas som

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{e}{\epsilon}(p(x) - n(x)) \approx 0 \quad (2.1)$$

och att fältet därmed är konstant med avseende på positionen x . Det inre fältet bestäms av den applicerade spänningen V och den inbyggda potentialskillnaden V_{bi} och kan skrivas

$$E = \frac{V - V_{bi}}{L}. \quad (2.2)$$

Fria laddningsbärare antas genereras genom fotoexcitation med en konstant generationsrat G i isolatorn och majoriteten av de genererade laddningarna extraheras innan de hinner rekombinera i isolatorn. Kontinuitetsekvationen, definierad i ekva-

tion (1.11), reduceras med dessa antaganden till

$$-\frac{dj_n}{dx} = \frac{dj_p}{dx} = e(G - R) \approx eG \quad (2.3)$$

där R betecknar rekombinationsraten som antogs vara negligerbar. Hålströmtätheten kommer därmed att ges av

$$j_p = eGx + c \quad (2.4)$$

där c är en integrationskonstant.

Genom att kombinera ekvation (1.3) och ekvation (1.10) kan hålströmtätheten även skrivas som

$$j_p = e\mu p(x)E - \mu k_B T \frac{dp(x)}{dx}. \quad (2.5)$$

Identifierar man detta uttryck med hålströmtätheten i ekvation (2.4) och multiplicerar bägge leden med en integrerande faktor $(\mu k_B T)^{-1} e^{-eEx/k_B T}$ fås differential-ekvationen

$$-\frac{d}{dx} (p(x) e^{-eEx/k_B T}) = \left(\frac{eGx}{\mu k_B T} + c' \right) e^{-eEx/k_B T} \quad (2.6)$$

där c' är en ny konstant. Ekvation (2.6) kan integreras direkt och genom insättning av randvillkoren $p(0) = p(L) = 0$ fås uttrycket för håltätheten som

$$p(x) = \frac{Gx}{\mu E} - \frac{GL}{\mu E} \left(\frac{e^{eEx/k_B T} - 1}{e^{eEL/k_B T} - 1} \right). \quad (2.7)$$

Genom insättning av ekvation (2.7) i ekvation (2.5) fås ett uttryck för hålströmtätheten. Ett motsvarande uttryck kan härledas analogt för elektronströmtätheten $j_n(x)$ och de båda strömtätheterna kan skrivas

$$j_p = eGx - \frac{k_B T G}{E} + \frac{eGL}{e^{eEL/k_B T} - 1} \quad (2.8a)$$

$$j_n = -eGx - \frac{k_B T G}{E} - \frac{eGL}{e^{-eEL/k_B T} - 1}. \quad (2.8b)$$

Totalströmtätheten j ges av summan av hål- och elektronströmtätheterna och fås efter en omskrivning¹ som

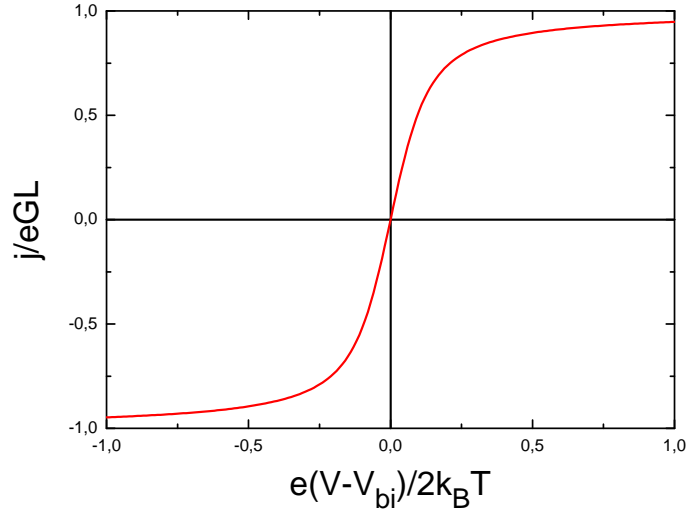
$$j = eGL \left[\coth\left(\frac{e(V - V_{bi})}{2k_B T}\right) - \frac{2k_B T}{e(V - V_{bi})} \right] \quad (2.9)$$

då det elektriska fältet ges av ekvation (2.2). Fotoströmmen i ekvation (2.9) drivs

¹

$$\frac{1}{e^x - 1} - \frac{1}{e^{-x} - 1} = \frac{e^{-x/2}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} + \frac{e^{x/2}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \frac{e^{x/2} + e^{-x/2}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \coth\left(\frac{x}{2}\right)$$

av det inre fältet och om fältet avskärmas, till exempel av en laddningstäthet vid någon av kontaktorna, så går fotoströmmen mot noll.



Figur 2.1: Illustration av strömmen under belysning enligt ekvation (2.9). För stora spänningar saturerar fotoströmmen till $\pm eGL$.

Strömtätheten i ekvation (2.9) fås för spänningar i närheten av $V = V_{bi}$ som

$$j \simeq \frac{e^2 GL}{6k_B T} (V - V_{bi}) \quad (2.10)$$

genom en serieutveckling av den hyperboliska cotangensfunktionen och ökar linjärt med spänningen. För spänningar i närheten av det inbyggda fältet är dock rekombinationen av motsvarande storlek som generationen och antagandet att $R \approx 0$ gäller inte längre. Man kan därför inte förvänta sig att ekvation (2.10) är kvantitativt korrekt. För stora spänningar har uttrycket i ekvation (2.9) ett asymptotiskt beteende

$$\lim_{V \rightarrow \pm\infty} j = \pm eGL. \quad (2.11)$$

Strömmen i ekvation (2.9) illustreras i figur 2.1.

2.1.2 Spänningen över den öppna kretsen

Spänningen som kan genereras i en MIM-solcell är begränsad i första hand av det effektiva bandgapet E_g^{DA} . Det effektiva bandgapet i en bulkgränsytesolcell är definierat som skillnaden mellan den effektiva LUMO-nivån i elektronacceptorn och den effektiva HOMO-nivån i elektrondonatorn. Spänningen över den öppna kretsen V_{oc}

kan skrivas som

$$eV_{oc} = E_g^{DA} - \max(\varphi_p, \delta_p) - \max(\varphi_n, \delta_n) \quad (2.12)$$

där φ_p är injektionsbarriären för hål vid anoden och φ_n är motsvarande injektionsbarriär för elektroner vid katoden [87]. Kvasiferminivån för hål δ_p och elektroner δ_n ges för balanserade mobiliteter av

$$\delta_p = \frac{k_B T}{2} n_{id} \ln \left(\frac{G_0}{G} \right) \quad (2.13a)$$

$$\delta_n = \frac{k_B T}{2} n_{id} \ln \left(\frac{G_0}{G} \right) \quad (2.13b)$$

där G_0 är en konstant och n_{id} är den så kallade ljusidealitetsfaktorn som kan relateras till den dominerande rekombinationsprocessen. Om bimolekylär rekombination dominerar är ljusidealitetsfaktorn lika med ett och om rekombination av Shockley-Read-Hall-typ dominerar går ljusidealitetsfaktorn mot två [88].

2.2 MIS-CELIV-metoden

En linjärt ökande spänning kan användas för att extrahera injicerade laddningar ur ett system bestående av en isolator och ett halvledarmaterial mellan två metallkontakter. Denna metod kallas MIS-CELIV (från engelskans *metal-insulator-semiconductor*) och teorin härleddes ursprungligen av Juška et al. [89].

I den vanliga CELIV-metoden, som behandlades i bilaga C, antas att allt inre fält kompenseras av en bakgrundsspänning (eng. *offset voltage*) innan den linjärt ökande spänningen appliceras för att extrahera jämviktsladdningarna. I MIS-CELIV-metoden appliceras en bakgrundsspänning större än den inbyggda potentialskillnaden för att injicera laddningar, som rör sig genom halvledaren och samlas vid gränssytan mellan isolatorn och halvledaren. De injicerade laddningarna extraheras därefter med en linjärt ökande spänning. Den injicerade laddningen antas vara mycket större än den intrinsiska laddningen som finns i materialet på grund av termisk excitation över bandgapet och på grund av dopning.

2.2.1 Grundläggande antaganden

Laddningarna antas röra sig längs x -axeln i halvledarmaterialet som antas ha tjockleken L och är i kontakt med en perfekt isolator av tjockleken d i punkten $x = 0$ enligt figur 2.2a. Metallkontakter är placerade vid $x = -d$ och $x = L$. Kontakten i $x = L$ antas vara hållohmisk och tätheten av rörliga elektroner i halvledaren kan därmed antas vara lika noll.

En negativ bakgrundsspänning V_{off} till beloppet större än den inbyggda potentialskillnaden appliceras vid kontakten i punkten $x = L$ innan den linjärt ökande spänningspulsen appliceras. Detta leder till att positiva laddningsbärare (hål) injiceras i halvledaren och bygger upp en ytladdningstäthet vid $x = 0$. Injektionen antas fortsätta utan begränsning till termisk jämvikt så att allt spänningsfall slutligen sker över isolatorn och fältet är noll i halvledaren.

Före tiden $t = 0$ är den elektriska potentialen konstant i halvledarmaterialet och linjärt ökande i isolatorn enligt figur 2.2b. All laddning i systemet antas vara i form av en ytladdningstäthet σ i $x = 0$. Ytladdningstätheten som krävs för att uppfylla detta ges av

$$\sigma = \frac{\epsilon_I}{d} (|V_{off}| - V_{bi}) \quad (2.14)$$

där ϵ_I är isolatorns dielektriska konstant. Vid tiden $t = 0$ appliceras den linjärt ökande spänningen och randvillkoren för potentialen, $\phi(x,t)$, kan skrivas som

$$\phi(-d,t) = 0 \quad (2.15a)$$

$$\phi(L,t) = -V_{off} - V_{bi} - At \quad (2.15b)$$

där V_{bi} är den inbyggda potentialskillnaden och V_{off} är bakgrundsspänningen, här definierad som negativ för att följa teckenkonventionen. Strömmen kan beskrivas med ekvation (1.16) där diffusionsströmmen har negligerats och fås som

$$j(t) = e\mu p(x,t)E(x,t) + \epsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial t}. \quad (2.16)$$

Problemet kan indelas i tre olika tidsintervall som alla har olika lösningar illustrerade i figur 2.3. För den första regionen gäller att $t < t_{sc}$, där t_{sc} betecknar tiden det tar innan den första av laddningarna har nått kontakten i $x = L$. Den andra regionen beskrivs av att $t > t_{sc}$ och övergår i en tredje region då strömmen saturerar.

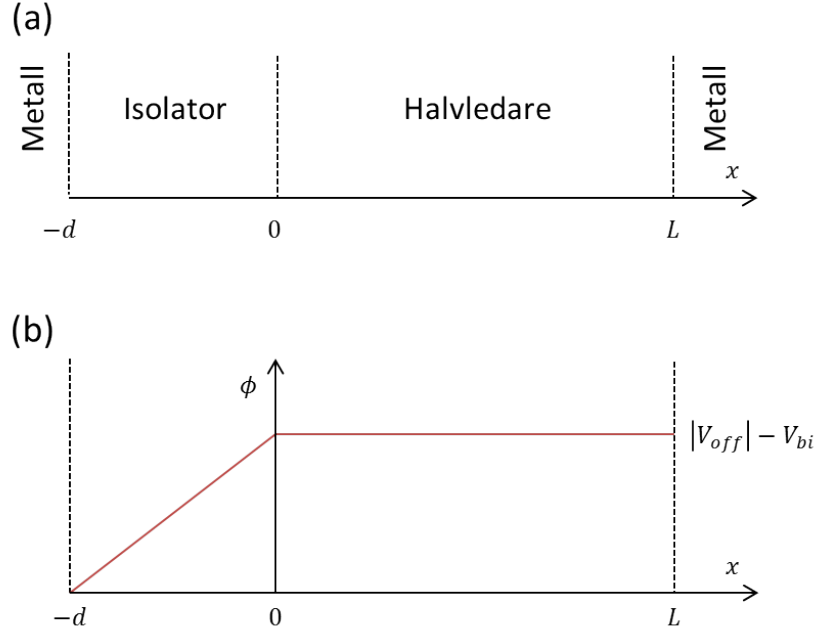
2.2.2 Tiden innan den första laddningen har extraherats

Till att börja med betraktas tider som uppfyller $0 < t < t_{sc}$, vilket motsvarar området I i figur 2.3. Genom att skriva fältet som den negativa gradienten av potentialen och använda Gauss lag given i ekvation (1.15) kan ekvation (2.16) skrivas som

$$j(t) = \frac{\epsilon\mu}{2} \frac{\partial}{\partial x} E^2(x,t) - \epsilon \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x}. \quad (2.17)$$

Genom att integrera ekvation (2.17) över halvledaren och dela med längden L fås

$$j(t) = \frac{\epsilon\mu}{2L} (E^2(L,t) - E^2(0,t)) + \frac{\epsilon}{L} \frac{\partial}{\partial t} (\phi(0,t) - \phi(L,t)) = \epsilon \frac{dE(L,t)}{dt} \quad (2.18)$$



Figur 2.2: (a) Schematisk bild av MIS-strukturen. (b) Den elektriska potentialen innan det att den linjärt ökande spänningen appliceras.

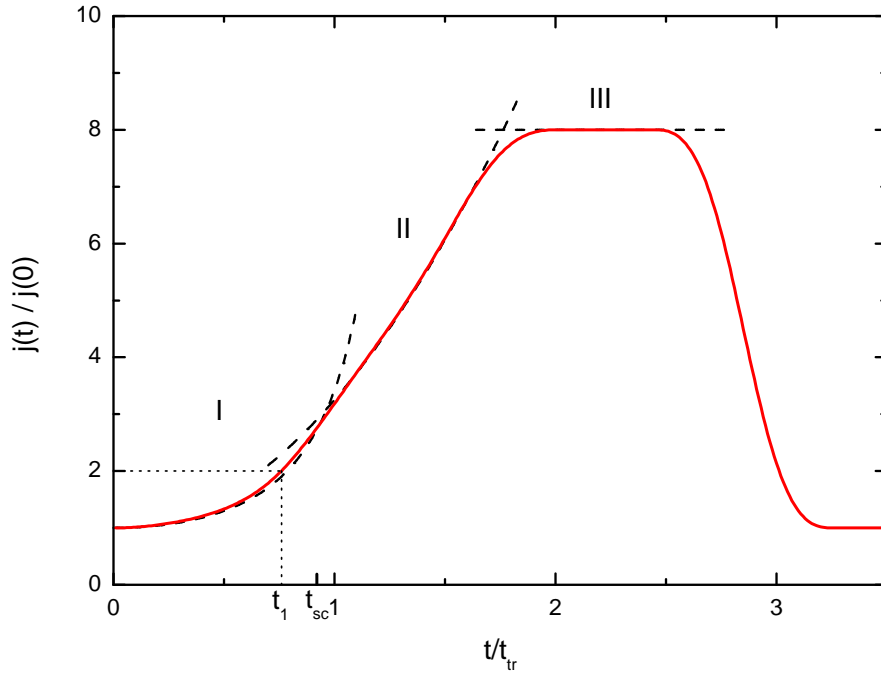
där den sista likheten kommer från att ekvation (2.16) måste gälla för varje x och den första termen försvinner för $x = L$ eftersom $p(L, t < t_{sc}) = 0$ enligt definitionen av tiden t_{sc} .

För att komma vidare måste två antaganden göras. För det första antas den injicerade laddningstätheten vid $x = 0$ vara mycket större än den totala laddningen som kan transporteras genom isolatorn vid den spänning som appliceras. Detta innebär att det alltid finns tillräckligt med laddning vid $x = 0$ som kan delta i transporten och strömmen som går genom systemet begränsas inte av en brist på laddningsbärare. Detta kan matematiskt beskrivas med $E(0, t) = 0$ och är ekvivalent med vad som antas för en ohmsk injicerande kontakt i kapitel 1.1.6. Eftersom det elektriska fältet ges av derivatan av potentialen gäller detta så länge den potentiella energin har ett minimum vid gränssytan [22].

För det andra antas tidsderivatan av potentialen i $x = 0$ vara negligierbar. Potentialen vid gränssytan kan uppskattas genom att betrakta samma system, men utan att ta de rörliga laddningarna i beaktande. Det elektriska fältet i isolatorn E_I kan relateras till fältet i halvledaren E_S genom

$$\epsilon_I E_I(0, t) = \epsilon_S E_S(0, t) = \text{konstant} \quad (2.19)$$

vilket följer direkt ur Gauss lag i ekvation (1.15) [20]. Genom att skriva fältet som den negativa gradienten av potentialen och integrera samt utnyttja relationen mellan



Figur 2.3: Skiss av den normaliserade strömmen som funktion av tiden. Den första regionen (I) beskrivs av ekvation (2.27). I den andra regionen (II) växer strömmen kvadratisk i tiden enligt ekvation (2.36) I den tredje regionen (III) har strömmen saturerat till det värde som ges av ekvation (2.37) och dör slutligen bort efter att laddningarna har extraherats. Tiderna t_1 och t_{sc} , definierade i texten, är markerade i enheter av t_{tr} .

fälten given i ekvation (2.19) fås potentialen vid gränssytan i det här fallet som

$$\phi(0,t) = \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{\epsilon d}{L\epsilon_I}}\right) \phi(L,t). \quad (2.20)$$

Termen som innehåller tidsderivatan av potentialen i ekvation (2.18) kan efter en insättning av ekvation (2.20) skrivas

$$\frac{\epsilon}{L} \frac{\partial}{\partial t} (\phi(0,t) - \phi(L,t)) = -\frac{\epsilon}{L} \left(\frac{1}{1 + \frac{\epsilon d}{L\epsilon_I}}\right) \frac{\partial \phi(L,t)}{\partial t} = \frac{\epsilon A^*}{L} \quad (2.21)$$

då tidsderivatan av potentialen i $x = L$ fås ur randvillkoret i ekvation (2.15). Korrekturen som uppstår på grund av isolatorns kapacitans har tagits med i faktorn

$$A^* = \frac{A}{1 + \frac{\epsilon d}{L\epsilon_I}}. \quad (2.22)$$

Ekvation (2.18) reduceras med dessa antaganden till en differentialekvation

$$j(t) = \frac{\epsilon A^*}{L} + \frac{\epsilon \mu}{2L} E^2(L,t) = \epsilon \frac{dE(L,t)}{dt} \quad (2.23)$$

som kan lösas för $E(L,t)$ genom direkt integration. Lösningen med randvillkoret att $E(L,0) = 0$ ges av

$$E(L,t) = \sqrt{\frac{2A^*}{\mu}} \tan\left(\frac{t}{L\sqrt{\frac{2}{\mu A^*}}}\right) = \sqrt{\frac{2A^*}{\mu}} \tan\left(\frac{t}{t_{tr}^*}\right) \quad (2.24)$$

där t_{tr}^* ges av

$$t_{tr}^* = L\sqrt{\frac{2}{\mu A^*}} = L\sqrt{\frac{2}{\mu A} \left(1 + \frac{\epsilon d}{\epsilon_I L}\right)}. \quad (2.25)$$

Om isolatorns kapacitans är mycket större än halvledarlagrets så är den andra termen i parentesen i ekvation (2.25) negligerbar och tiden t_{tr}^* går mot t_{tr} definierat i ekvation (C.17) i den vanliga CELIV-teorin.

Genom insättning i ekvation (2.23) fås strömtätheten

$$j(t) = \frac{\epsilon A^*}{L} + \frac{\epsilon A^*}{L} \tan^2\left(\frac{t}{t_{tr}^*}\right) = j(0) + \Delta j(t) \quad (2.26)$$

där $j(0) = \epsilon A^*/L$, vilket också kan skrivas som

$$\frac{\Delta j(t)}{j(0)} = \tan^2\left(\frac{t}{t_{tr}^*}\right) \quad (2.27)$$

och ger region I i figur 2.3.

Fältet som den första av laddningarna känner av är identiskt med fältet vid kontakten i $x = L$. Tiden t_{sc} innan den första laddningen når $x = L$ ges därför av

$$L = \int_0^{t_{sc}} \mu E(L,t) dt \quad (2.28)$$

eftersom drifhastigheten ges av $dx/dt = \mu E(x,t)$ [22]. Tiden t_{sc} kan lösas ut genom att använda uttrycket för $E(L,t)$ i ekvation (2.24). Slutligen fås att

$$t_{sc} = t_{tr}^* \arccos\left(e^{-\frac{1}{2}}\right) \simeq 0,92t_{tr}^*. \quad (2.29)$$

Ett användbart uttryck för att beräkna mobiliteten fås genom att betrakta tiden t_1 för vilken $\Delta j(t_1) = j(0)$ uppfylls. Genom insättning i ekvation (2.27) fås

direkt att vänsterledet är lika med ett och

$$t_1 = \frac{\pi}{4} t_{tr}^* \simeq 0,79 t_{tr}^* < t_{sc} \quad (2.30)$$

vilket visar att tiden t_1 tillhör det aktuella tidsintervallet. Mobiliteten kan då beräknas utgående från tiden t_1 som kan relateras till tiden t_{tr} definierad i ekvation (2.25) och fås som

$$\mu = \frac{\pi^2 L^2}{8 t_1^2 A^*}. \quad (2.31)$$

2.2.3 Strömmen efter tiden t_{sc}

För tider större än t_{sc} given i ekvation (2.29) gäller inte längre den andra likheten i ekvation (2.18) och man måste återgå till att betrakta ekvation (2.17). Om antagandet att $E(0,t) = 0$ behålls kan ekvation (2.17) integreras från 0 till x med resultatet

$$j(t)x = \frac{\epsilon\mu}{2} E^2(x,t) - \epsilon \frac{\partial}{\partial t} (\phi(x,t) - \phi(0,t)). \quad (2.32)$$

Om en linjär approximation av potentialen görs och spänningsfallet över isolatorn beaktas fås genom att använda A^* definierade i ekvation (2.22)

$$j(t)x = \frac{\epsilon\mu}{2} \left(\frac{\partial\phi(x,t)}{\partial x} \right)^2 + \frac{\epsilon A^*}{L} x \quad (2.33)$$

vilket kan skrivas som

$$\frac{\partial\phi(x,t)}{\partial x} = \sqrt{\left(\frac{2}{\epsilon\mu} \right) \left(j(t) - \frac{\epsilon A^*}{L} \right) x}. \quad (2.34)$$

Ekvation (2.34) kan integreras över intervallet från $x = 0$ till $x = L$ och ur resultatet kan strömmen lösas ut som

$$j(t) = \frac{\epsilon A^*}{L} + \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{(A^* t)^2}{L^3} \quad (2.35)$$

vilket kan identifieras som en version av Mott-Gurneys lag i ekvation (1.33) för en linjärt ökande spänning. Strömmen beskriver region II i figur 2.3 och kan även skrivas som

$$\frac{\Delta j(t)}{j(0)} = \frac{9}{4} \frac{t^2}{t_{tr}^{*2}} \quad (2.36)$$

där $\Delta j(t)$ och $j(0)$ är definierade i ekvation (2.26) och t_{tr}^* är given i ekvation (2.25).

Strömmen som går genom systemet kan aldrig överstiga den maximala förskjutningsströmmen genom isolatorn. Den fås direkt genom att integrera ekvation (2.16) över isolatorn och anta att allt spänningsfall sker över den. Strömmen saturerar till

ett värde j_{sat} som ges av

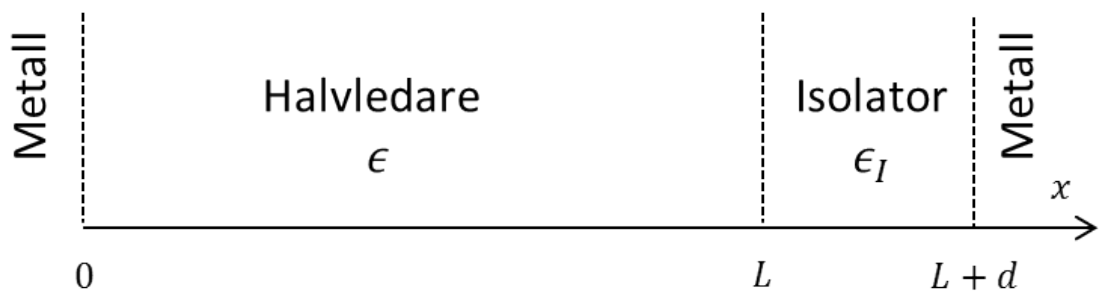
$$j_{sat} = \frac{\epsilon_I A}{d} \quad (2.37)$$

vilket ger en övre gräns som strömmen aldrig kan överstiga och beskriver region III i figur 2.3. För att strömmen ska saturera krävs det en tillräcklig mängd laddningar för att de inte ska hinna extraheras innan satureringsströmmen nås. Laddningstätheten i $x = 0$ får med andra ord inte uppfylla olikheten i ekvation (1.32).

2.3 Laddningsinjektion i en MIS-struktur

I härledningen i kapitel 2.2 antas att allt spenningsfall sker över isolatorn innan den linjärt ökande spenningspulsen appliceras. För att detta ska vara möjligt måste den totala laddningen i systemet ligga vid gränssytan i form av en ytladdningstäthet σ definierad i ekvation (2.14). Laddningsfördelningen har i verkligheten en utsträckning på grund av diffusion, som negligerats i härledningen, och en del av spenningsfallet sker därför i halvledaren. Eftersom teorin bygger på att laddningstätheten är i form av en ytladdningstäthet är det av intresse att känna till laddningsfördelningen i halvledaren för att avgöra när teorin kan tillämpas.

Laddningsfördelningen kan lösas genom att beakta drift och diffusion och kräva att den totala strömtätheten är lika med noll i dynamisk jämvikt (eng. *steady state*). Ett intrinsiskt halvledarmaterial med längden L antas vara i kontakt med en ohmsk kontakt i punkten $x = 0$. En isolator med längden d antas vara i kontakt med halvledaren i $x = L$ och en kontakt i $x = L + d$ enligt figur 2.4. En negativ bakgrundsspänning, till beloppet större än den inbyggda potentialskillnaden, appliceras vid kontakten i $x = L + d$ och de enda laddningarna i systemet antas vara hål injicerade från kontakten i $x = 0$.



Figur 2.4: Schematisk illustration av MIS-strukturen.

2.3.1 Det allmänna fallet

Den totala strömtätheten i systemet ges av ekvation (1.3) och genom att tillämpa Gauss lag i ekvation (1.15) och Einsteinrelationen i ekvation (1.10) kan hålströmtätheten skrivas

$$j = \epsilon\mu E \frac{dE}{dx} - \epsilon\mu \frac{k_B T}{e} \frac{d^2 E}{dx^2} = \epsilon\mu \frac{d}{dx} \left(\frac{E^2}{2} - \frac{k_B T}{e} \frac{dE}{dx} \right) \quad (2.38)$$

där subindex p lämnats bort. Strömtätheten j är lika med noll i dynamisk jämvikt och det elektriska fältet kan därmed lösas ur ekvation (2.38) genom direkt integrering. Det elektriska fältet fås som

$$E(x) = \frac{2k_B T}{eL} C \tan \left(\frac{C}{L} (x - x_0) \right) \quad (2.39)$$

där C och x_0 är integrationskonstanter.

Det elektriska fältet antas i MIS-CELIV teorin gå mot noll vid kontakten i $x = 0$ och därför fås att $x_0 = 0$. Detta är en något konstgjord beskrivning av situationen som inte kan användas för att beskriva ohmska kontakter då bandböjningen som uppstår på grund av diffusion av laddningsbärare från kontakten gör att fältet inte försvinner vid kontakten. I MIS-CELIV-teorin antas att fältet i halvledaren är noll och randvillkoret $x_0 = 0$ ger den lösning som närmast motsvarar den antagna situationen.

Genom att integrera Gauss lag över halvledaren fås ytterligare ett randvillkor för konstanten C

$$E(L) = E(0) + \int_0^L \frac{ep(x)}{\epsilon} dx = \frac{Q}{\epsilon} \quad (2.40)$$

där Q är den totala injicerade fria laddningen i halvledaren. Konstanten C kan därmed relateras till den totala laddningen i halvledaren och halvledarens tjocklek genom den transcendentala ekvationen

$$C \tan(C) = \frac{eQL}{2k_B T \epsilon}. \quad (2.41)$$

Eftersom det elektriska fältet är definierat som den negativa gradienten av den elektriska skalärpotentialen fås en relation mellan det totala spänningsfallet över systemet och den totala injicerade laddningen genom att integrera det elektriska fältet. Det totala spänningsfallet för en negativ bakgrundsspänning V_{off} till beloppet större än den effektiva inbyggda potentialskillnaden V_{bi} kan skrivas som

$$|V_{off}| - V_{bi} = \phi(0) - \phi(L + d) = \int_0^{L+d} E(x) dx. \quad (2.42)$$

Det elektriska fältet i isolatorn är konstant eftersom laddningstätheten i isolatorn är lika med noll. Det elektriska fältet i isolatorn E_I ges med hjälp av Gauss lag som

$$E_I = \frac{\epsilon}{\epsilon_I} E(L) = \frac{Q}{\epsilon_I} \quad (2.43)$$

där ϵ_I är isolatorns dielektriska konstant och $E(L)$ är definierad i ekvation (2.40). Det är därmed möjligt att evaluera integralen i ekvation (2.42) med det elektriska fältet definierat i ekvation (2.39) och ekvation (2.43) med resultatet

$$\begin{aligned} |V_{off}| - V_{bi} &= \int_0^L \frac{2k_B T}{eL} C \tan\left(C \frac{x}{L}\right) dx + \int_L^{L+d} E_I dx \\ &= -\frac{2k_B T}{e} \ln(\cos(C)) + \frac{Q}{\epsilon_I} d. \end{aligned} \quad (2.44)$$

I det allmänna fallet ges den injicerade laddningen av summan av den fria ytladdningen och laddningen i halvledaren enligt

$$Q = \frac{\epsilon_I}{d} \left(|V_{off}| - V_{bi} + \frac{2k_B T}{e} \ln(\cos(C)) \right) \quad (2.45)$$

där C är en funktion av Q definierad i ekvation (2.41). För stora bakgrundsspänningar dominerar den första termen i uttrycket i parentesen och laddningen Q ges approximativt av ekvation (2.14).

2.3.2 Gränsfallet för liten laddning

Om laddningen i halvledaren är tillräckligt liten för att olikheten

$$Q < \frac{2k_B T \epsilon}{eL} \quad (2.46)$$

ska gälla så kan ekvation (2.41) och ekvation (2.45) serieutvecklas. Den totala laddningen uppfyller då ekvationen

$$Q \simeq \frac{1}{\frac{d}{\epsilon_I} + \frac{L}{2\epsilon}} (|V_{off}| - V_{bi}). \quad (2.47)$$

och den effektiva kapacitansen kan förstås som isolatorns kapacitans och halvledarlagrets kapacitans i serie. På grund av diffusionen ligger laddningarna i halvledarlagret och en faktor två uppstår eftersom laddningarna i medeltal befinner sig vid mitten av halvledarlagret. Om isolatorns kapacitans är mycket större än halvledarlagrets fås ur ekvation (2.46) och (2.47) att spänningen $|V_{off}| - V_{bi}$ ska vara mindre än $k_B T/e$ för att olikheten i ekvation (2.46) ska uppfyllas.

2.3.3 Gränsfallet för stor laddning

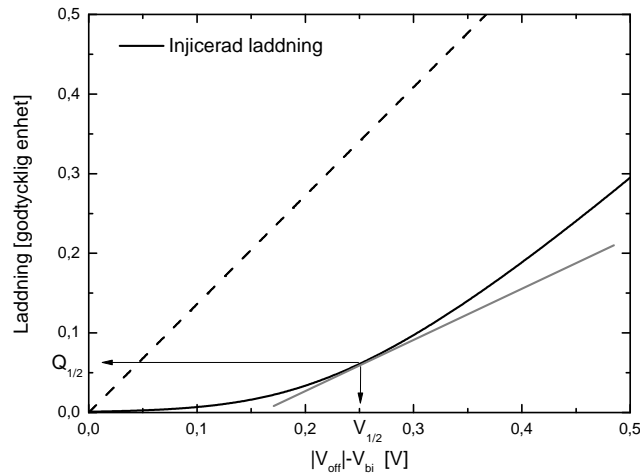
Om laddningen i halvledaren är tillräckligt stor för att uppfylla olikheten

$$Q > \frac{\pi k_B T \epsilon}{eL} \quad (2.48)$$

kan igen ekvation (2.41) och ekvation (2.45) serieutvecklas med resultatet att den injicerade laddningen kan skrivas som

$$Q \simeq \frac{\epsilon_I}{d} \left(|V_{off}| - V_{bi} + \frac{2k_B T}{e} \ln \left(\frac{\pi k_B T \epsilon}{QeL} \right) \right). \quad (2.49)$$

Olikheten i ekvation (2.48) gäller när spänningen $|V_{off}| - V_{bi}$ är stor i jämförelse med $k_B T/e$, vilket i praktiken alltid är fallet. Det approximativa uttrycket i ekvation (2.49) är därför under normala förhållanden en god approximation av ekvation (2.45). Den injicerade laddningen given i ekvation (2.49) som funktion av $|V_{off}| - V_{bi}$ illustreras i figur 2.5.



Figur 2.5: Den injicerade laddningen som funktion av $|V_{off}| - V_{bi}$ beskriven av ekvation (2.49). Den streckade linjen har riktningskoefficienten ϵ_I/d och den gråa har riktningskoefficienten $\epsilon_I/2d$.

Genom att betrakta derivatan av ekvation (2.49) är det möjligt att extrahera ytterligare information ur uttrycket. Derivatan av laddningen i halvledaren med avseende på det totala spänningsfallet $V = |V_{off}| - V_{bi}$ fås som

$$\frac{\partial Q}{\partial V} = \frac{1}{1 + \frac{2k_B T \epsilon_I}{edQ}} \frac{\epsilon_I}{d}. \quad (2.50)$$

När laddningen är mycket mindre än det kritiska värdet $Q_{1/2}$ definierat genom

$$Q_{1/2} = \frac{2k_B T \epsilon_I}{ed} \quad (2.51)$$

dominerar den andra termen i nämnaren i ekvation (2.50) och laddningen ökar exponentiellt med spänningen V . För laddningar mycket större än det kritiska värdet definierat i ekvation (2.51) dominerar ettan i nämnaren och derivatan går asymptotiskt mot värdet ϵ_I/d .

Genom insättning av den kritiska laddningen $Q_{1/2}$ definierad i ekvation (2.51) i ekvation (2.49) fås ett villkor som uttrycker vid vilken spänning laddningstätheten går från att vara utspridd i halvledaren till att vara i form av en ytladdningstäthet vid gränssytan. Den kritiska spänningen $V_{1/2}$ som måste överskridas för att kunna behandla laddningen som en ytladdningstäthet fås som

$$V_{1/2} = \frac{2k_B T}{e} \left(1 - \ln \left(\frac{\pi \epsilon d}{2L \epsilon_I} \right) \right). \quad (2.52)$$

Om de båda lagrens tjocklekar och dielektriska konstanter är kända kan ekvation (2.52) användas för att bestämma den inbyggda potentialskillnaden V_{bi} ur experimentell data genom att hitta punkten där den extraherade laddningstätheten som funktion av $|V_{off}|$ tangerar en linje med riktningskoefficienten $\epsilon_I/2d$. Tangeringspunkten ligger vid det värde på $|V_{off}|$ som uppfyller $|V_{off}| = V_{bi} + V_{1/2}$. En annan metod för att bestämma den inbyggda potentialskillnaden är att lösa ekvation (2.45), eller dess approximation ekvation (2.49), numeriskt med V_{bi} som anpassningsparameter.

Kapitel 3

Experimentellt

En stor del av arbetet bakom denna avhandling är experimentellt arbete. Proven tillverkades under arbetets gång enligt metoder och protokoll beskrivna i kapitel 3.1. Elektriska egenskaper hos proven klargjordes med mätuppställningar beskrivna i kapitel 3.2.

3.1 Provtillverkningen

Solceller med varierande strukturer tillverkades. Proven tillverkades på ett glassubstrat med en beläggning av elektriskt ledande indiumtennoxid (ITO). Glassubstraten tillverkade av Bruker Daltonics (Part No.:237001) och består av mikroskopglas med ett tunt lager ITO på en av sidorna. Substraten skars i mindre bitar och halva substratet maskerades med tejp varefter den otäckta ITO-ytan etsades bort med kungsvatten.

Substraten rengjordes enligt ett standardprotokoll [90]. Först rengjordes de med vatten i tio minuter i ett ultraljudsbad vid temperaturen 60°C. Därefter rengjordes substraten tio minuter i aceton och slutligen tio minuter i isopropanol. Substraten blåstes slutligen torra med komprimerad kvävgas.

För strukturer med ett lager titandioxid (TiO_2) applicerades detta lager genom doppning i en titankloridlösning enligt förfarandet i referens [77]. Substraten rengjordes med syreplasma i tre minuter innan de doppades i titankloridlösningen. Tjockleken på titandioxidlagret bestämdes med röntgendifraktion till cirka 15 nm efter tre doppningar. Proven värmebehandlades tre minuter vid 400°C efter de två första doppningarna och efter den sista doppningen värmebehandlades proven tio minuter vid 500°C för att skapa en anatas TiO_2 -film [77]. Upphettningen har visats ha en inverkan på de optiska och elektriska egenskaperna hos ITO [91], men eftersom samma protokoll användes för samtliga prov kan de antas vara jämförbara med varandra.

Efter att proven försetts med en titandioxidbeläggning tvättades de enligt samma procedur som tidigare. Proven behandlades i vissa fall med ett syreplasma i 30 sekunder för att sänka ytenergin innan det togs in i en handskbox med en kväveatmosfär där den resterande delen av tillverkningsprocessen ägde rum. Det aktiva lagret framställdes genom rotationsbstrykning ur en lösning bestående av lika delar P3HT (Plextronics, OS2100) och PCBM (Solenne PV) lösta i klorobensen i viktförhållandet 50 mg/ml. För att erhålla tjocka filmer på typiskt 700 nm användes en rotationshastighet på 400 rpm i 18 sekunder och efterföljt av rotation med hastigheten 750 rpm tills det att filmen torkat. För att erhålla tunnare filmer användes lösningsmedlet diklorobensen och rotationshastigheten 1000 rpm. Efter rotationsbstrykningen värmebehandlades proven i tio minuter vid temperaturen 120°C.

Efter att det aktiva lagret applicerats tillverkades en toppkontakt genom termisk evaporering i vakuum (10^{-4} Pa) genom en schablon. Toppkontakten består antingen av en metall som förångas direkt på det aktiva lagret eller av ett lager molybdtrioxid (MoO_3) förångat på det aktiva lagret på vilket metallkontakten sedan förångas. Molybdtrioxidlagrets funktion är att skapa en bättre hållkontakt till det aktiva lagret i en inverterad struktur. Efter att toppkontakten evaporerats transporteras de färdiga proven oskyddade till ett vakuumkryostat där mätningarna utförs.

Provets yta uppskattas som överlappningen av toppkontakten med ITO-beläggningen på substratet och är av storleken 5-10 mm². Strömtätheterna beräknas från den uppmätta strömmen genom att dela med denna area.

3.2 Mätuppställningarna

För att bestämma strömmen som funktion av spänningen användes ett datorstyrt mätinstrument (Keithley 2636). Som ljuskälla användes, för en del av mätningarna, en solsimulator med ett spektrum som följer standarden AM1.5, illustrerat i figur 1.5. Mätningar med solsimulatorn som ljuskälla gjordes oskyddade i luft. För prov i vakuumkryostatet kan inte solsimulatorn användas och istället användes en grön lysdiod som ljuskälla för att generera fotoexciterade laddningsbärare. För mätningar där ljusintensiteten varierar användes en argon-laser som genererar ljus vid våglängden 514 nm och intensiteten på ljuset varierades sedan med optiska filter.

CELIV-mätningar gjordes i vakuumkryostatet med ett digitalt oscilloskop (Tektronix TDS 680B), en pulsgenerator (SRS DG535) och en funktionsgenerator (SRS DS345). Hela uppställningen kontrollerades med hjälp av en dator och ett LabVIEW-program. För CELIV-uppställningen är polariteten omvänd och en positiv ström definieras från katod till anod för att följa teckenkonventionen i litteraturen [92]. För att UV-exponera proven användes antingen solsimulatorn, en UV-lysdiod eller en Nd:YAG laser (Quantel Ultra) i UV-läge.

Kapitel 4

Resultat och diskussion

Två olika solcellsstrukturer har studerats. Båda strukturerna är baserade på ett bulkgränssystemmaterial bestående av P3HT:PCBM men har olika anoder. Syftet var att klargöra kontakternas betydelse i organiska solceller och effekten av titandioxid som ett blockerande lager vid bottenkontakten i en inverterad solcellsstruktur. Som ett första modellsystem för att tillämpa MIM-diodekvationen, som härleds i bilaga A, används en struktur utan blockerande lager. Resultaten finns presenterat i bilaga B. Slutsatsen är dock att teorin inte är direkt tillämpbar på mera komplicerade system och ett annat tillvägagångssätt bör användas för att kvantitativt analysera IV-kurvorna.

De experimentella metoderna som används är mätning av strömmen som funktion av spänningen, både i mörker och under belysning, samt CELIV-metoden. Dessa behandlas teoretiskt i kapitel 2 samt bilaga A och C. För att bestämma provens tjocklek används atomkraftsmikroskopi som komplement till CELIV-metoden. Mätupställningarna som används och tillverkningen av prov beskrivs i kapitel 3. Alla prov som undersöktes har i efterhand konstaterats vara dopade i varierande grad.

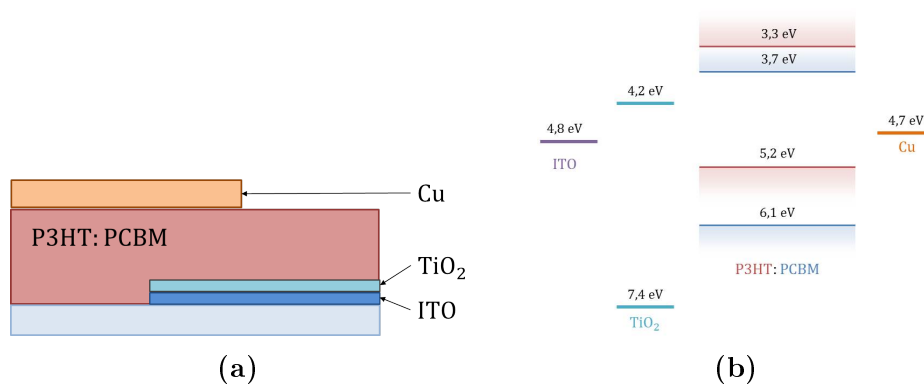
4.1 Strukturen ITO/TiO₂/P3HT:PCBM/Cu

I prov med strukturen ITO/TiO₂/P3HT:PCBM/Cu fungerar ett lager titandioxid som ett hålblokerande lager mellan ITO-kontakten och det aktiva lagret [77]. Tjockleken av titandioxidlagret bestämdes med röntgendiffraktion till cirka 15 nm. Titandioxidens elektriska egenskaper ändrar vid exponering för UV-ljus och detta har en stor betydelse för solcellernas prestanda. Det aktiva lagrets tjocklek varierades mellan proven och bestämdes med atomkraftsmikroskop när den var av intresse. Strukturen illustreras schematiskt i figur 4.1a och energinivåerna för de isolerade materialen illustreras i figur 4.1b.

Arbetsfunktionerna för Cu- och ITO/TiO₂-kontakterna är av ungefär samma storlek, vilket gör att det inbyggda fältet är litet på grund av symmetrin. Kontakternas

energinivåer ligger nära mitten av det effektiva bandgapet, vilket betyder att injektionsbarriärerna är höga för både elektroner och hål. Mörkerströmmen begränsas av injektionen från kontakterna och är negligerbart liten jämfört med den ström som kan fotogenereras, vilket illustreras i figur 4.2.

Prov med denna struktur behandlas som inverterade solceller, vilket betyder att topkontakten utgör anod och bottenkontakten fungerar som katod enligt kapitel 1.2.5. Alla mätningar av strömmen som funktion av spänningen gjordes så att en positiv spänning appliceras till toppkontakten av koppar i framriktningen. På grund av kontakternas arbetsfunktioner är det inbyggda fältet litet och utgående från resultaten i kapitel 4.1.5 är det inbyggda fältet negativt före UV-exponeringen. Detta betyder att strukturen egentligen är en direkt struktur före UV-exponeringen, men efter exponeringen byter det inbyggda fältet riktning och strukturen blir inverterad.

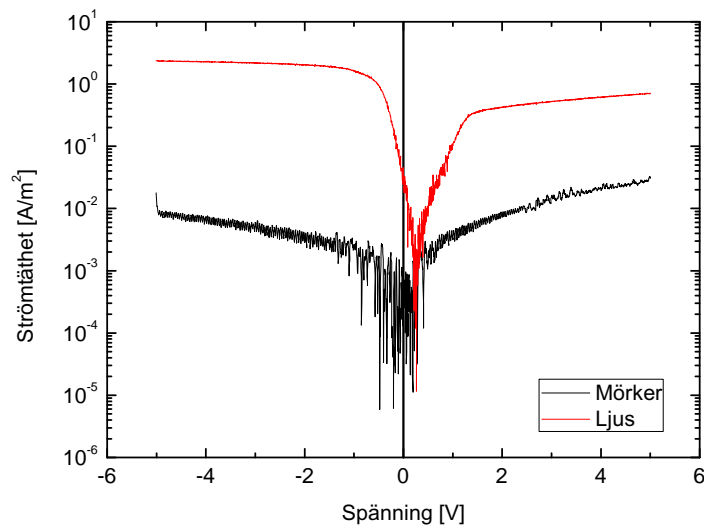


Figur 4.1: (a) En skiss av ett prov med strukturen ITO/TiO₂/P3HT:PCBM/Cu. (b) De motsvarande energinivåerna tagna ur litteraturen [77, 78].

4.1.1 Effekten av UV-ljus på ITO/TiO₂ gränssytan

När ITO/TiO₂ gränssytan utsätts för ultraviolett (UV) elektromagnetisk strålning påverkas dess elektriska egenskaper [83, 93, 94]. Effektiviteten hos inverterade solceller med titandioxid som hålblokerande lager har visats öka drastiskt efter att de behandlats med UV-ljus [83] och det är därför av intresse att kvantifiera och förstå den bakomliggande fysikaliska processen. Ökningen av effektiviteten härstammar från en kraftig ökning av FF då det sker en övergång i IV-kurvan från att vara kraftigt s-formad till att vara en exponentiellt ökande diodkurva efter UV-exponering. Effekten har diskuterats i litteraturen, men ingen konsensus har kunnat nås om den bakomliggande orsaken till effekten [95].

En fri ITO-yta som utsätts för UV-ljus och syre har visats reversibelt ändra arbetsfunktion från 4,7 eV till 4,5 eV [96], vilket förklarats med adsorption och desorption av syre. Arbetsfunktionen för en ITO-yta täckt med ett 20 nm tunt lager



Figur 4.2: De höga injektionsbarriärerna gör att mörkerströmmen är betydligt mindre än den fotogenererade strömmen.

av titanoxid har visats ändra från 4,3 eV till 3,8 eV när den utsätts för UV-ljus och syre [95]. Även om en sänkning av katodens arbetsfunktion kan vara en bidragande orsak till den ökade effektiviteten så kan det inte förklara den typiska s-formade strömkurvan. För att en s-formad IV-kurva ska uppstå räcker det inte med injektionsbarriärer vid kontakterna utan det krävs ytterligare begränsande faktorer [44].

I kapitel 1.1.7 behandlas reducerade ytrekombinationshastigheter, vilket är ett allmänt sätt att matematiskt beskriva begränsande faktorer vid kontakterna. En reducerad ytrekombinationshastighet räcker dock inte till för att fullständigt beskriva titandioxidens egenskaper. Titandioxidlagrets kapacitiva egenskaper och djupt liggande laddningsfällor i titandioxidlagret beaktas exempelvis inte om det beskrivs med en reducerad ytrekombinationshastighet.

En möjlig förklaring till UV-effekten, föreslagen av J. Kim et al. [93], är en extraktionsbarriär för elektroner från titanoxidens ledningsband till ledningsbandet i ITO. Elektrontransporten genom energibarriären sker via lokaliserade laddningsfällor. Efter UV-exponering förskjuts fermivån i titanoxiden uppåt och laddningsfällorna fylls upp samtidigt som energibarriären blir smalare. Detta ger elektronerna en möjlighet att tunnla genom barriären och fotogenererade elektroner kan extraheras vid ITO-katoden.

Schmidt et al. [97] förklarar effekten med att negativt laddade syremolekyler adsorberas kemiskt, vilket leder till att energibandet i titanoxiden böjs och bildar en extraktionsbarriär för elektroner. Vid UV-exponering neutraliseras syremolekylerna och desorberas från ytan vilket leder till att extraktionsbarriären reduceras. Effekten

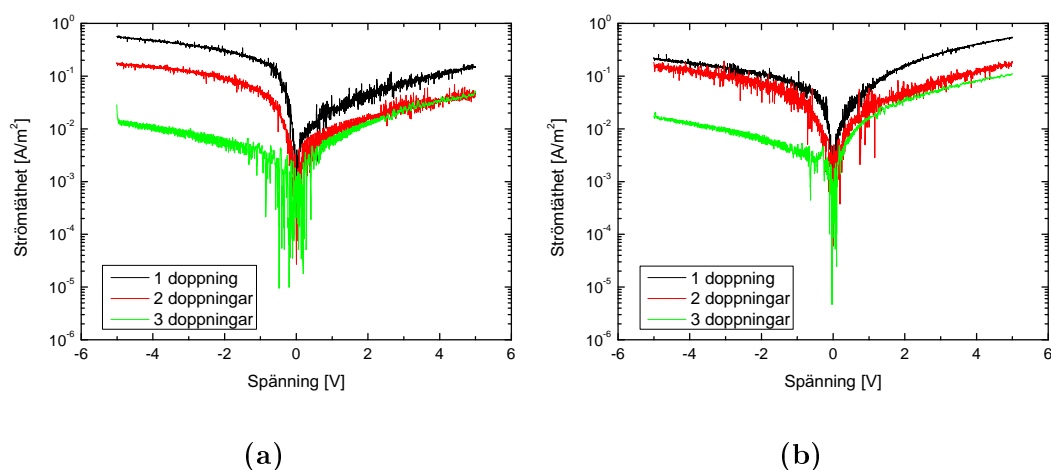
är reversibel och tidsskalan på vilken den sker är starkt beroende av omgivningen med en direkt korrelation till syrehalten [97].

Av C. Kim et al. [98] förklaras effekten med att fotoexciterade elektroner först fyller laddningsfällorna i titanoxiden, vilket gör att mobiliteten ökar och serieresistansen minskar. Fotogenererade hål kan bindas till negativt laddade syremolekyler, vilket effektivt motsvarar en negativ dopningskoncentration vid gränssytan. Detta innebär att antalet elektroner som kan fylla laddningsfällorna och leda elektrisk ström ökar efter UV-exponeringen.

4.1.2 IV-kurvor för olika tjocklekar på TiO₂-lagret

Att titandioxidlagret har en avgörande betydelse för strukturens polaritet ses i figur 4.3a där mörkerströmtätheten för olika tjocka titandioxidlager illustreras. De olika tjocklekarna erhöles genom att doppa proven en, två eller tre gånger vid framställningen. Efter att proven exponerats för UV-ljus övergår strömtätheterna i mörker till de som illustreras i figur 4.3b och alla prov har samma polaritet efter UV-exponeringen.

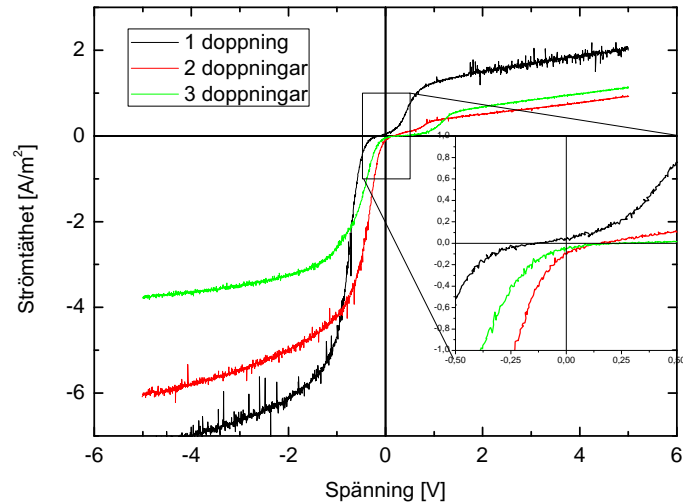
Utgående från detta beteende kan man dra slutsatsen att ett tjockare titandioxidlager leder till en lägre arbetsfunktion för ITO/TiO₂-kontakten, vilket minskar barriären för elektroninjektion. Samtidigt blir hålblockeringen effektivare med ökande tjocklek på det hålblockerande lagret och den blockerade håltätheten inducerar en diffusionsström riktad bort från kontakten. När proven exponeras för UV-ljus sänks arbetsfunktionen vilket leder till att elektroninjektionen blir effektivare.



Figur 4.3: Mörkerströmtätheter för tre prov med olika tjocklekar på det hålblockerande titandioxidlagret (a) före och (b) efter UV-exponering

I figur 4.4 illustreras hur tjockleken av titandioxidlagret inverkar på IV-kurvan under belysning före UV-exponering. Då titandioxidlagrets tjocklek ökar förskjuts

V_{oc} och byter till och med tecken, vilket kan ses i den infällda grafen i figur 4.4. Detta sker dels för att ITO/TiO₂-kontaktens arbetsfunktion blir lägre och dels för att hålblokeringen blir effektivare med tjockare titandioxidlager.



Figur 4.4: Strömmen under belysning med en grön lysdiod för tre olika tjocklekar på titandioxidlagret före UV-exponering. När tjockleken ökar förskjuts V_{oc} och byter till och med tecken.

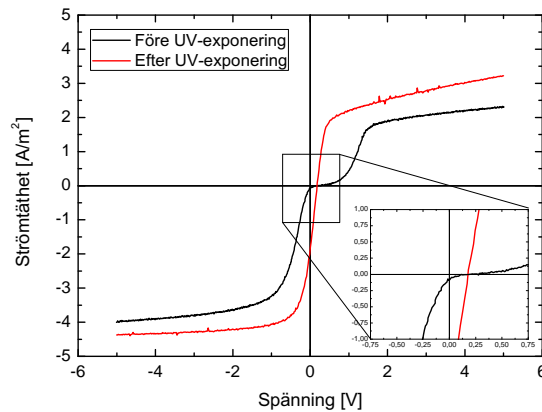
Under belysning uppvisar alla IV-kurvorna s-formade deformationer i närheten av V_{oc} . Spänningsintervallet där strömkurvan är deformerad ökar med ökande tjocklek på titandioxidlagret, vilket bekräftar att titandioxidlagret är orsaken till de s-formade strömkurvorna eftersom proven i övrigt är likadana. De s-formade IV-kurvorna kan inte förklaras med injektionsbarriärer, men kan uppstå som följd av en begränsad laddningsextraktion [44].

4.1.3 IV-kurvan under belysning före och efter UV-exponering

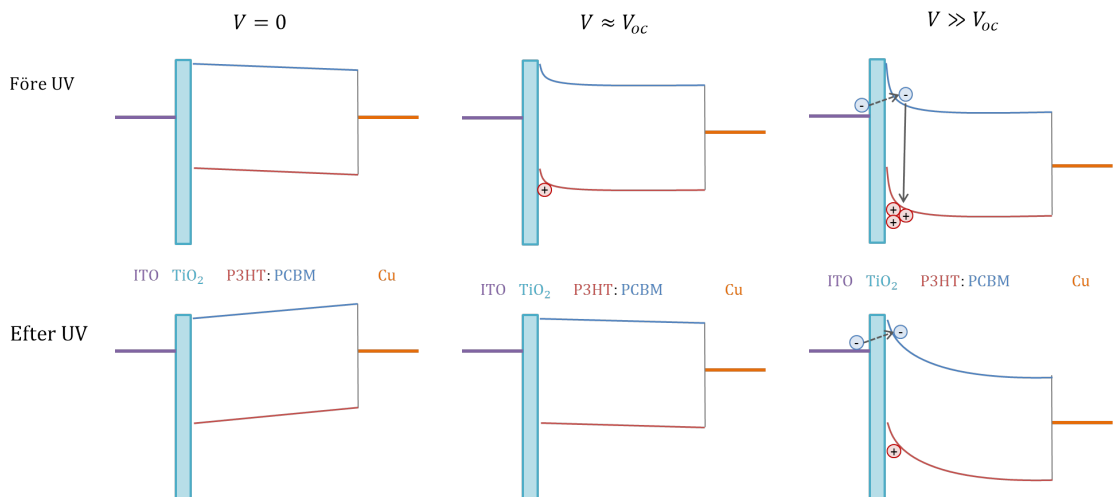
Alla prov uppvisar en s-formad deformation av IV-kurvan under belysning innan de exponerats för ultraviolett strålning. Efter att proven exponerats för UV-ljus minskar deformationen kring V_{oc} och efter en tillräcklig exponering försvinner den helt, vilket illustreras i figur 4.5. Prov som det gjorts många mätningar på och varit nedkylda till låga temperaturer observerades reagera svagare på UV-behandlingen.

Den bakomliggande orsaken till den s-formade IV-kurvan är titandioxidlagrets hålblokerande egenskaperna i kombination med ITO/TiO₂-kontaktens höga effektiva arbetsfunktion innan UV-exponering. Hål som drivs mot ITO/TiO₂-kontakten blockeras och bygger upp en hålreservoar som avskärmar det inre elektriska fältet och det saknas därför drivkraft för fotoströmmen vilket leder till att IV-kurvan

blir s-formad. Före UV-exponeringen ligger ITO/TiO₂-kontaktens effektiva arbetsfunktion nära mitten av bandgapet och kontakten är varken hål- eller elektronohmsk men hålextraktionen är begränsad vid kontakten. Efter UV-exponeringen blir ITO/TiO₂-kontakten elektroninjicerande medan den blockerar hål, som nu är minoritetsladdningar vid kontakten, vilket gör att den s-formade deformationen av IV-kurvan försvinner.



Figur 4.5: IV-kurvan under belysning för ett prov med en kraftig s-formad deformation (svart) som försvinner efter att provet UV-behandlats (röd).



Figur 4.6: Schematiska illustrationer av energibanderna och ansamlingar av laddningar för olika spänningsområden före och efter UV-behandlingen. Strömmen är definierad som positiv när den går från höger till vänster på grund av den inverterade strukturen. Efter UV-exponeringen blir den effektiva arbetsfunktionen för ITO/TiO₂-kontakten lägre vilket leder till att det inbyggda fältet växlar tecken och den s-formade deformationen av IV-kurvan försvinner.

Före UV-behandlingen aktiveras fotoströmmen när det inbyggda fältet kompenseras av den applicerade spänningen, vilket sker vid $V \lesssim 0$ i figur 4.5. I närheten

av V_{oc} blockeras hål vid titandioxidgränsytan och eftersom största delen av spänningsfallet sker i närheten av gränsytan är fotoströmmen mycket nära noll. När den applicerade spänningen blir tillräckligt stor och elektroninjektionen aktiveras kan hålen som samlats upp vid gränsytan extraheras genom rekombination med injicerade elektroner, vilket leder till att fotoströmmen aktiveras för stora positiva spänningar.

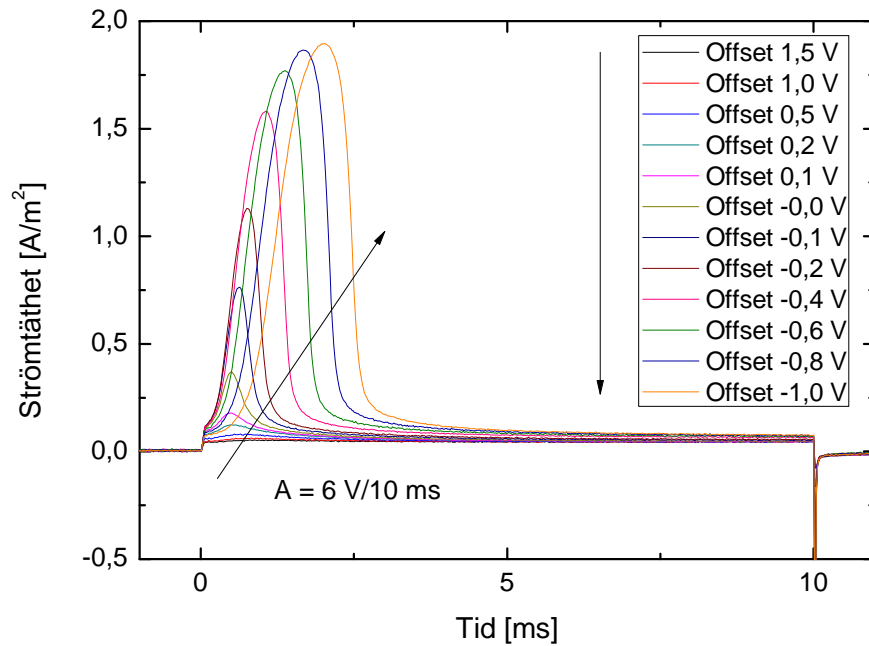
I figur 4.6 illustreras energiband och laddningstätheter schematiskt före och efter UV-exponering för olika spänningsområden. Fotogenererade laddningar drivs av det inre fältet och extraheras vid kontaktarna. I närheten av V_{oc} byggs en håltäthet upp vid ITO/TiO₂-kontakten före UV-exponeringen och det inre fältet avskärmas av denna håltäthet, vilket är orsaken till den s-formade IV-kurvan. Efter UV-exponeringen minskar håltätheten och det inre fältet avskärmas inte vilket gör att strömmen byter riktning i närheten den spänning för vilken det inre fältet byter riktning.

Efter att deformationen av IV-kurvan avlägsnats genom UV-behandling har strömmen i figur 4.5 liknande karaktär som det som beskrivs i kapitel 2.1.1 och illustreras i figur 2.1. Detta är väl motiverat eftersom de antaganden som görs i härledningen i kapitel 2.1.1 är uppfyllda och mörkerströmmen är negligerbart liten i förhållande till den fotogenererade strömmen. Den bimoekylära rekombinationen i P3HT:PCBM är reducerad med mer än en faktor 10^3 [99], vilket motiverar antagandet $R \approx 0$. Enligt teorin ges V_{oc} i detta fall direkt av V_{bi} och utgående från detta kan man dra slutsatsen att ITO/TiO₂-kontaktens arbetsfunktion blivit ca 0,3 eV lägre efter UV-exponeringen. Detta kan jämföras med värdet 0,5 eV för en fri ITO/TiO₂-film [95].

4.1.4 MIS-CELIV-resultat

För CELIV-mätningar appliceras den linjärt ökande spänningen till ITO-kontakten och en negativ bakgrundsspänning leder därmed till att hål injiceras från kopparkontakten. Bakgrundsspänningen måste appliceras under en relativt lång tid, upp till några minuter, för att uppnå dynamisk jämvikt. Den bakomliggande orsaken till den långa stabiliseringstiden kan vara den begränsade injektionen från kopparkontakten men orsaken kan även vara djupt liggande laddningsfällor i titandioxiden.

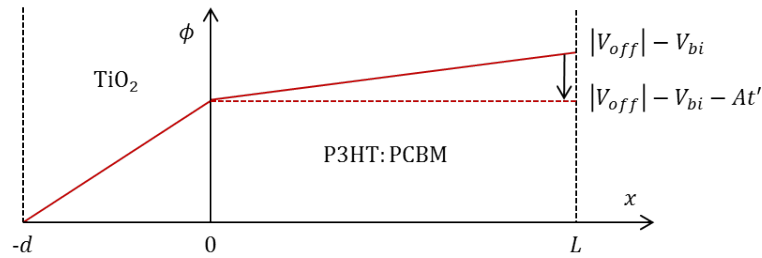
Ur transienterna i figur 4.7 ses att en till beloppet större negativ bakgrundsspänning leder till en större extraktionsströmtäthet. Detta beror på att en hålrervoar byggs upp vid titandioxidgränsytan då en bakgrundsspänning appliceras, vilket är vad som förutsägs ur teorin i kapitel 2.2. Den injicerade reservoaren extraheras när den linjärt ökande spänningen appliceras och de extraherade laddningarna kan ses i transienten som en rymdladdningsbegränsad ström. Efter att provet exponerats för UV-ljus försvinner denna reservoar, vilket kan förklaras med att elektroninjektionen vid katoden, och därmed även hålextraktionen som sker genom rekombination med injicerade elektroner, blir effektivare efter UV-exponeringen.



Figur 4.7: CELIV-transienter för olika bakgrundsspänningar vid rumstemperatur. En större bakgrundsspänning leder till att en större hålreservoar kan byggas upp vid titandioxidgränssytan, vilket ses som en större ström i CELIV-transienten när reservoaren extraheras.

För negativa bakgrundsspänningar till beloppet större än 0,4 eV sker en förskjutning i tiden av kurvorna i figur 4.7. Kurvorna ändrar inte karaktär, men förskjutningen ökar med till beloppet ökande negativ bakgrundsspänning. Enligt teorin i kapitel 2.2 ska kurvorna överlappa varandra så länge extraktionen är rymdladdningsbegränsad oberoende av hur stor bakgrundsspänningen är. I teorin behandlas dock titandioxidlagret som en perfekt isolator och anoden antas vara ohmsk. Förskjutningen av kurvorna i figur 4.7 kan förklaras med en begränsad injektion vid anoden i kombination med läckage genom isolatorn.

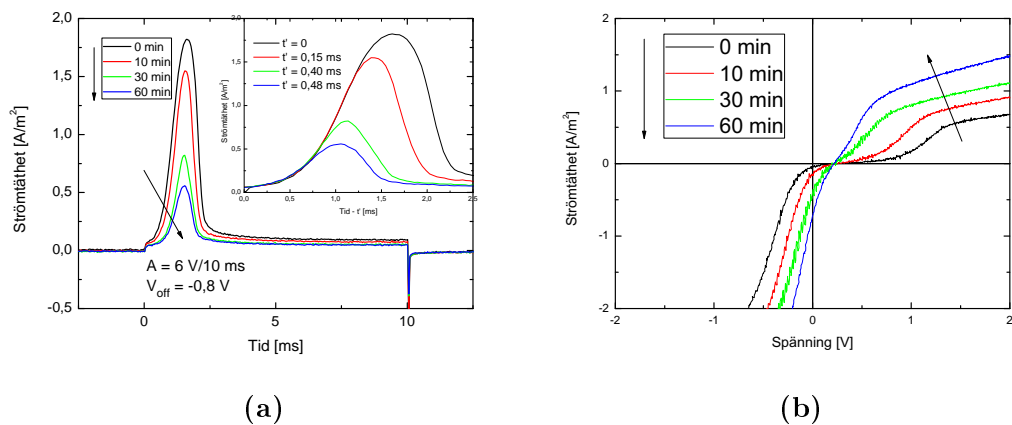
I den idealiserade situationen som antas i härledningen i kapitel 2.2 sker allt spänningsfall över isolatorn och en ytladdningstäthet i $x = 0$ avskärmar fältet i halvledaren innan den linjärt ökande spänningspulsen appliceras. När den linjärt ökande spänningspulsen appliceras börjar laddningarna direkt röra sig genom provet för att extraheras vid kontakten i $x = L$. Om laddningar kan läcka genom isolatorn, det vill säga extraheras, och injektionen från kontakten i $x = L$ är begränsad så kan en tillräckligt stor laddningstäthet inte byggas upp för att effektivt avskärma det elektriska fältet. Detta leder till att allt spänningsfall inte sker över isolatorn och en del av spänningsfallet sker över halvledaren, vilket illustreras schematiskt i figur 4.8. När den linjärt ökande spänningen appliceras tar det därför en tid t' innan



Figur 4.8: Den heldragna kurvan illustrerar den elektriska potentialen i provet vid tiden $t = 0$ för en negativ bakgrundsspänning så stor att den injicerade laddningen vid gränssytan i $x = 0$ inte är tillräckligt stor för att helt avskärma det elektriska fältet i halvledaren. Vid tiden t' byter det elektriska fältet i halvledaren tecken och laddningarna börjar röra sig.

fältet i isolatorn byter tecken varefter laddningarna börjar röra sig. Detta leder till att kurvorna förskjuts med tiden t' .

Genom att integrera kurvorna kan den extraherade laddningen bestämmas, vilket behandlas i detalj i kapitel 4.1.5. Den extraherade laddningen ökar först linjärt med den applicerade bakgrundsspänningen, vilket förväntas utgående från teorin i kapitel 2.3. Vid samma bakgrundsspänning som kurvorna börjar förskjutas börjar också den extraherade laddningen avvika från sitt linjära beteende, vilket bekräftar att detta beror på läckage genom titandioxiden.



Figur 4.9: (a) CELIV-transienter för en konstant bakgrundsspänning efter olika UV-exponeringstider. I den infällda grafen illustreras samma kurvor som funktion av tiden $t - t'$ där t' är tiden som kurvorna förskjuts med på grund av läckage genom titandioxidlagret. (b) IV-kurvor under belysning efter olika långa exponeringstider med en UV-lysdiod. Laddningsreservoarens storlek kan ses vara relaterad till hur starkt s-formad IV-kurvan är.

I figur 4.9a illustreras CELIV-transienterna för ett prov efter olika långa exponeringstider med en UV-lysdiod. För längre exponeringstider i figur 4.9a ökar tiden t' samtidigt som den extraherade laddningen minskar. Detta kan förstås med

att läckaget genom titandioxidlagret ökar medan injektionen från kopparkontakten hålls konstant. Samtidigt ökar det inbyggda fältet för längre exponeringstider och den totala injicerande bakgrundsspänningen blir effektivt mindre då den applicerade spänningen hålls konstant. Ur den motsvarande IV-kurvan under belysning i figur 4.9b ses att en mera s-formad IV-kurva kan relateras till en större hålreservoar vid titandioxidgränsytan. Den s-formade IV-kurvan kan förklaras med att det inre fältet avskärmas av hålreservoaren vid titandioxidlagret.

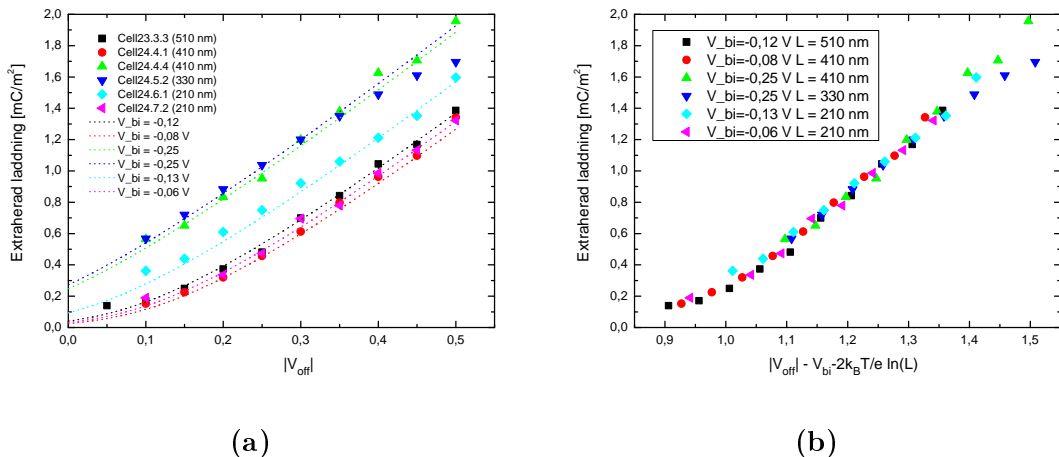
4.1.5 Den extraherade laddningstätheten

Den extraherade laddningstätheten antas i MIS-CELIV-teorin bestå av en injicerad ytladdningstäthet, vilket beskrivs i kapitel 2.2. I kapitel 2.3 utvidgas teorin och laddningstätheten tillåts ha en utsträckning på grund av diffusion. Dopning i det aktiva lagret beaktas inte i härledningen i kapitel 2.3 och leder i praktiken till en större extraherad laddningstäthet. En annan källa till osäkerhet är randvillkoret $x_0 = 0$ i ekvation (2.39) som inte nödvändigtvis beskriver den verkliga situationen.

Den extraherade laddningen kan bestämmas experimentellt genom att integrera CELIV-transienten och subtrahera det kapacitiva steget $j(0)$. Genom att sedan göra en numerisk anpassning av ekvation (2.49) till mätdata kan isolatorns kapacitans och den inbyggda potentialskillnaden bestämmas. Detta gjordes för ett antal prov med varierande tjocklek och resultatet illustreras i figur 4.10a. Tjockleken på det aktiva lagret bestämdes med atomkraftsmikroskop och har markerats i figuren. Det bör noteras att ekvation (2.49) inte är känslig för tjockleken och en variation i tjocklek med en faktor två har motsvarande effekt som en variation i V_{bi} med 0,1 V. Alla anpassningarna i figur 4.10a gjordes med kapacitansen på titandioxidlagret fixerad till värdet 4.10 mF/m². Den statistiska relativa dielektriska konstanten för anatas titandioxid är av storleken 6 [100]. Använder man detta värde kan tjockleken för titandioxidlagret uppskattas till 13 nm, vilket stämmer väl överens med tjockleken 15 nm som bestämdes med röntgendiffraktion.

Ur anpassningarna i figur 4.10a fås den inbyggda potentialskillnaden och för samtliga prov fås ett negativt värde för V_{bi} som varierar mellan -0,06 V och -0,25 V. Alla datapunkter fås i figur 4.10b att sammanfalla på samma kurva när de plottas som funktion av $|V_{off}| - V_{bi} - \frac{2k_B T}{e} \ln(L)$ där V_{bi} kan bestämmas ur de numeriska anpassningarna i figur 4.10a. Laddningstätheten ser ut att saturera mot ett konstant värde på cirka 0,15 mC/m² då bakgrundsspänningen går mot noll, vilket inte är vad som förväntas utgående från teorin i kapitel 2.3. Orsaken till detta kan vara dopning av det aktiva lagret.

Före UV-exponeringen observerades V_{oc} variera mellan olika prov, vilket stöder resultatet att även V_{bi} varierar mellan proven. Det är dock svårt att noggrannt bestämma V_{oc} ur de kraftiga s-formade IV-kurvorna. Variationen mellan proven



Figur 4.10: (a) Numeriska anpassningar av ekvation (2.49) till uppmätta extraherade laddningstätheter. Alla anpassningar är gjorda med samma kapacitans för titandioxidlagret motsvarande en dielektrisk konstant på $6\epsilon_0$ och en tjocklek på 13 nm. Anpassningarna är gjorda med V_{bi} som enda anpassningsparameter. (b) Genom att normalisera x-axeln och rita den extraherade laddningen som funktion av $|V_{off}| - V_{bi} - \frac{2k_B T}{e} \ln(L)$ sammanfaller alla datapunkter på samma kurva.

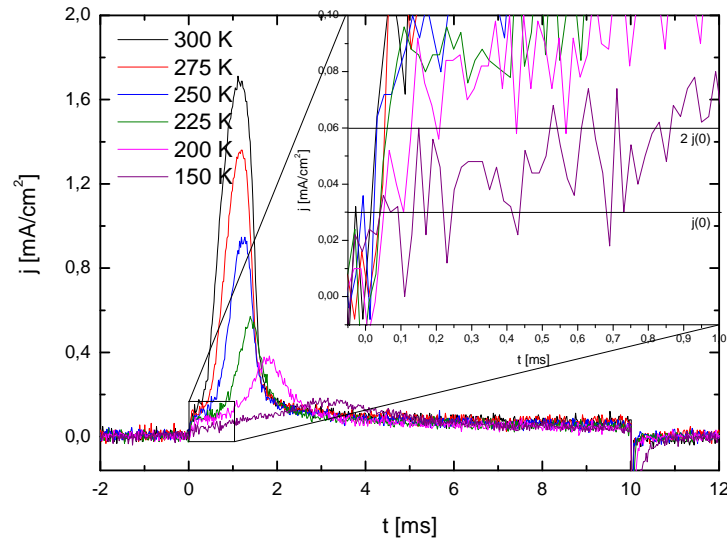
kan ha sitt ursprung i tillverkningsprocessen eftersom titandioxiden inte ger helt reproducerbara resultat och slutsatsen är att arbetsfunktionen för den obehandlade ITO/TiO₂-gränssytan varierar mellan de olika proven på ett okontrollerbart sätt.

4.1.6 Mobiliteten och dess temperaturberoende

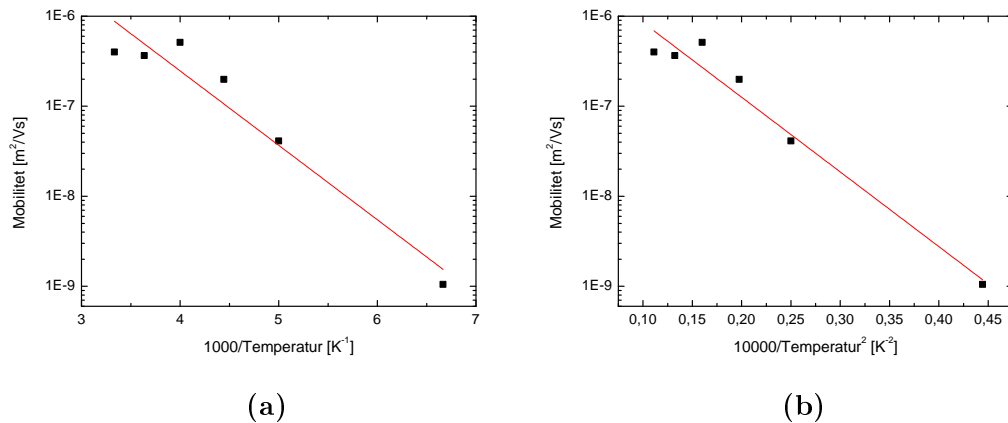
Mobiliteten kan bestämmas utgående från CELIV-teorin i bilaga C med ekvation (C.25) för små bakgrundsspänningar och MIS-CELIV-teorin i kapitel 2.2 med ekvation (2.31) för stora bakgrundsspänningar. På grund av dopning av det aktiva lagret går inte CELIV-teorin att tillämpa då strömmen som uppmättes för små bakgrundsspänningar domineras av en kapacitiv ström som uppstår som följd av ett växande utarmningsområde. Dopningsgraden kunde bestämmas till $\sim 7 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ utgående från doping-CELIV-metoden beskriven i referens [101]. Noggrannheten med vilken mobiliteten kan bestämmas utgående från det data som samlats in är dålig eftersom experimentens syfte var att klargöra laddningsreservoarens storlek.

I figur 4.11 illustreras MIS-CELIV-transienter från vilka mobiliteten kan uppskattas genom att uppskatta skärningspunkten med den horisontala linjen vid $2 \cdot j(0)$. Kapacitansen för titandioxidlagret är mycket högre än det aktiva lagrets kapacitans, vilket innebär att $A^* \approx A$ i ekvation (2.22) och korrekturen på grund av isolatorns kapacitans är mindre än två procent och kan negligeras. Mobiliteten vid rumstemperatur beräknad utgående från kurvorna i figur 4.11 med ekvation (2.31) ur MIS-CELIV-teorin är $5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$ om provets tjocklek antas vara 600 nm. Hålmobiliteten i P3HT:PCBM vid rumstemperatur är cirka $4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$ [102] vil-

ket stämmer mycket väl överens med den med MIS-CELIV bestämda mobiliteten. Den goda överensstämmelsen antyder att MIS-CELIV-teorin kan tillämpas även för dopade prov med en dopningsgrad på $\sim 7 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$.



Figur 4.11: MIS-CELIV-transienter för olika temperaturer och en konstant bakgrunds-spänning på 0,5 V. Mobiliteten kan bestämmas utgående från ekvation (2.31) genom att bestämma skärningspunkten med den horisontala linjen vid $2 \cdot j(0)$.



Figur 4.12: Temperaturberoendet av mobiliteten beräknad utgående MIS-CELIV-teorin i kapitel 2.2 som funktion av (a) $10^3/T$ och (b) $10^4/T^2$ på logaritmisk skala.

Temperaturberoendet för mobiliteten klargjordes genom att bestämma mobiliteten för sex temperaturer mellan 300 K och 150 K. Mobiliteten som funktion av den inversa temperaturen illustreras i figur 4.12a och i figur 4.12b som funktion av den inversa temperaturen i kvadrat. För höga laddningstätheter förväntas mobiliteten

ha temperaturberoendet

$$\mu \propto e^{-\Delta/kT} \quad (4.1)$$

där Δ är en aktiveringsenergi. För låga laddningstätheter förväntas mobiliteten ha ett temperaturberoende

$$\mu \propto e^{-(2\sigma/3kT)^2} \quad (4.2)$$

enligt diskussionen i kapitel 1.2.3.

Mobilitetens beroende av det elektriska fältet beaktas ej och den uppmätta mobiliteten antas därmed ges av mobiliteten utan elektriskt fält. Detta är inte nödvändigtvis en bra approximation då det elektriska fältet i provet under en mätning varierar med 6 V/600 nm och korrektionen vid rumstemperatur kan utgående från ekvation (1.35) uppskattas till en faktor av storleksordning 10. Mobilitetens fältberoende innehåller dessutom ett beroende av temperaturen, enligt diskussionen i kapitel 1.2.3, som inte beaktas här.

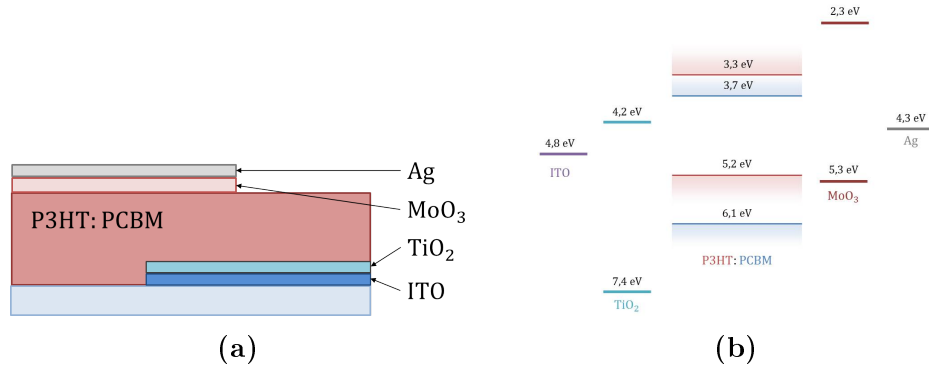
För att klargöra typen av temperaturberoende gjordes linjära anpassningar till mätpunkterna i figur 4.12a och 4.12b. Anpassningen i figur 4.12b är något bättre, men det finns en stor spridning i datat. Ur de linjära anpassningarnas riktningskoefficienter kan parametrarna i ekvation (4.1) och (4.2) uppskattas. Aktiveringsenergin Δ kan uppskattas till $\Delta \approx 0,16$ eV ur riktningskoefficient för den linjära anpassningens i figur 4.12a. Aktiveringsenergin för ren P3HT förväntas vara av storleken 0,3 eV [70]. Den energetiska oordningsparametern σ kan uppskattas till $\sigma \approx 56$ meV ur riktningskoefficient för den linjära anpassningens i figur 4.12a, vilket är i närheten av litteraturvärden på 60-70 meV [103]. Trots den dåliga noggrannheten kan man dra slutsatsen att temperaturberoendet följer vad som väntas för låga laddningstätheter och beskrivs av ekvation (1.35).

4.2 Strukturen ITO/TiO₂/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag

Genom att ersätta toppkontakten av koppar i strukturen som behandlas i kapitel 4.1 med en kontakt av molybdtrioxid och silver erhålls den nya strukturen ITO/TiO₂/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag. Ett lager molybdtrioxid med en tjocklek på 15 nm och en silverelektrod med en tjocklek på 60 nm utgör en hålömsk toppkontakt [104]. Strukturen illustreras schematiskt i figur 4.13a och de motsvarande energinivåerna illustreras i figur 4.13b. Strukturen som behandlas i detta kapitel är inverterad som en följd av kontakternas energinivåer, enligt diskussionen i kapitel 1.2.5.

Eftersom bottenkontakten behålls oförändrad förväntas de hålblokerande egenskaperna hos titandioxiden och även effekten av UV-exponering som observerades i kapitel 4.1 vara viktig för denna struktur. Asymmetrin i kontakternas arbetsfunk-

tioner ger, i kontrast till strukturen i kapitel 4.1, upphov till ett betydande inbyggt fält och därmed en mer effektiv solcell.



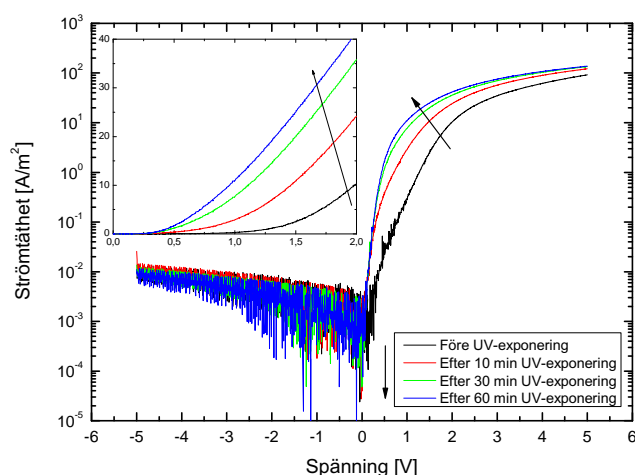
Figur 4.13: (a) En schematisk illustration av ett prov med strukturen ITO/TiO₂/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag. (b) De motsvarande energinivåerna tagna ur litteraturen [77, 83].

4.2.1 IV-kurvan i mörker

Alla mätningar av strömmen som funktion av spänningen gjordes så att en positiv spänning i framriktningen appliceras till toppkontakten av silver. I mörker har strömtätheten en diodkaraktär och strömmen i framriktningen är tre till fyra storleksordningar större än i backriktning, vilket illustreras i figur 4.14. Den hål-ohmska toppkontakten gör att hålinjektionen från anoden inte är begränsad med resultatet att strömtätheterna är en faktor 100 större i framriktningen än för strukturen med en kopparanod i kapitel 4.1.

Utan det blockerande lagret skulle strömmen aktiveras när den applicerade spänningen är i närheten av V_{bi} . På grund av titandioxidlagret blockerar injicerade hål för spänningar större än V_{bi} vid ITO/TiO₂-kontakten och strömmen aktiveras inte förrän elektroninjektionen från katoden aktiveras. Den blockerade hålreservoaren kan även ses i extraktionsströmmen i CELIV-mätningarna som behandlas i kapitel 4.2.4.

Efter UV-exponeringen blir det inbyggda fältet större samtidigt som injektionsbarriären för elektroner vid ITO/TiO₂-kontakten minskar på grund av att kontaktens arbetsfunktionen blir lägre. Detta leder till att strömmen aktiveras vid en lägre spänning efter UV-exponering, vilket ses i figur 4.14. Eftersom elektroninjektionen inte längre är begränsande sker aktiveringen i närheten av det nya V_{bi} . För stora positiva spänningar har UV-exponeringen ingen dramatisk effekt, vilket kan förstås eftersom strömmen i den regimen i huvudsak är begränsad av laddningstransporten i det aktiva lagret och inte av kontaktarna.

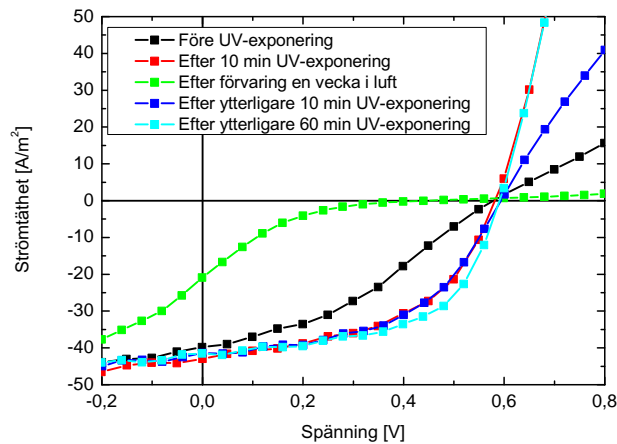


Figur 4.14: IV-kurvan i mörker hos ett prov före UV-exponering och efter olika långa UV-exponeringstider med en UV-lysdiod. I den infällda grafen illustreras IV-kurvan i den första kvadranten på linjär skala.

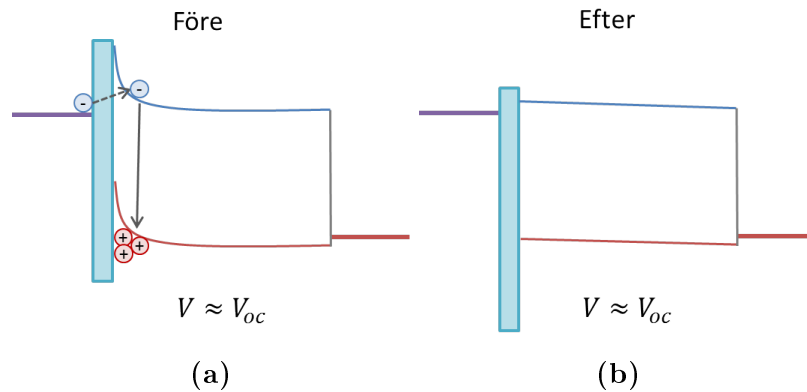
4.2.2 IV-kurvan under belysning

Strömmen som funktion av spänningen under belysning uppvisar en kraftig s-formad deformation innan UV-exponering, vilket illustreras i figur 4.15. Provet i figur 4.15 har en tjocklek på uppskattningsvis 200 nm och ljuskällan är en solsimulator som följer standarden AM1.5. Efter att provet exponerats för UV-ljus i tio minuter med solsimulatorn försvinner deformationen och effektiviteten ökar från 0,52 % till 1,1 %. Ökningen av effektiviteten sker till största del på grund av en ökning av FF från 0,26 till 0,49 medan både V_{oc} och j_{sc} påverkas minimalt. Efter att provet förvarats en vecka i luft ses igen deformationen av IV-kurvan och effektiviteten är endast en bråkdel av den ursprungliga. Ytterligare UV-exponering leder till att deformationen försvinner. Deformationen i fjärde kvadranten försvinner redan efter tio minuter UV-exponering med solsimulatorn. Efter en timmes exponering försvinner även deformationen i första kvadranten samtidigt som fyllnadsfaktorn ökar ytterligare, vilket illustreras i figur 4.15.

Den s-formade IV-kurvan och effekten av UV-exponering kan förklaras helt analogt med förklaringen i kapitel 4.1 och uppstår på grund av att hål blockerar vid titandioxidgränsytan. När den applicerade spänningen kompenserar den inbyggda potentialskillnaden minskar strömmen kraftigt eftersom hål samlas upp vid ITO/TiO₂-gränsytan och skärmar av det inre fältet vilket illustreras schematiskt i figur 4.16a. Vid spänningen V_{bi} ändrar fältet riktning, men eftersom hål blockerar vid katoden består nettoströmmen av en diffusionsström riktad mot fältet och strömmen börjar växa först när elektroninjektionen aktiveras. Utgående från detta kan den inbyggda



Figur 4.15: IV-kurvan under belysning med en solsimulator för ett prov före och efter UV-exponering, samt efter förvaring i luft och därpå följande UV-exponering.



Figur 4.16: (a) Före UV-exponeringen går strömmen till noll vid den spänning när injektionsströmmen av injicerade elektroner är lika stor som diffusionsströmmen av hål. (b) Efter UV-exponeringen är elektroninjektionen inte längre begränsande och strömmen byter tecken i närheten av den spänning för vilken det inre fältet byter tecken.

potentialskillnaden uppskattas. För den kraftigt s-formade gröna kurvan i figur 4.15 ges den inbyggda potentialskillnaden ungefär av $V_{bi} = 0,3$ V.

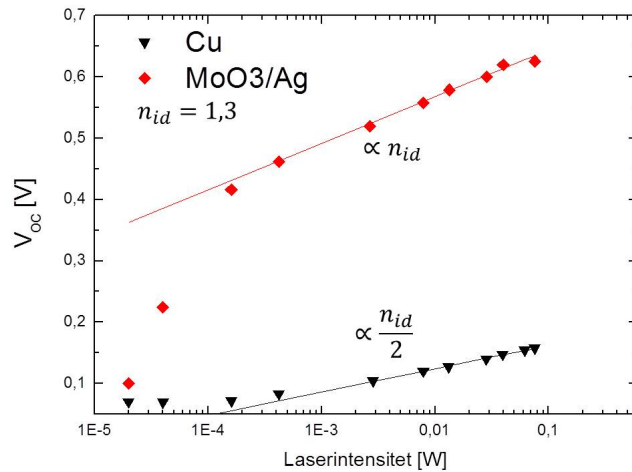
Efter UV-exponering blir det inbyggda fältet större och elektroninjektionen blir effektivare eftersom injektionsbarriären för elektroner blir mindre. Genom att göra en grov uppskattning av den inbyggda potentialskillnaden utgående från V_{oc} efter UV-behandlingen och värdet $V_{bi} = 0,3$ V före UV-behandlingen kan den effektiva förändringen i den inbyggda potentialskillnaden uppskattas till cirka 0,3 V. Denna uppskattning är av samma storlek som uppskattningen som gjordes i kapitel 4.1.3.

4.2.3 Ljusintensitetsberoendet för V_{oc}

Efter att proven UV-behandlats kan V_{oc} som funktion av ljusintensiteten bestämmas genom att använda en Ar-laser vars ljusintensitet varieras över flera magnituder med hjälp av gråfilter. I figur 4.17 illustreras V_{oc} som funktion av den totala laserintensiteten för ett prov med en tjocklek på cirka 200 nm. Om intensitetsberoendet för V_{oc} antas följa ekvation (2.12) kan riktningskoefficienten förstås. För strukturen med en toppkontakt av MoO₃/Ag ges V_{oc} enligt ekvation (2.12) av

$$eV_{oc} = E_g^{DA} - k_B T n_{id} \ln \left(\frac{G_0}{G} \right) \quad (4.3)$$

då δ_p och δ_n är större än φ_p respektive φ_n . Genom att bestämma riktningskoefficienten för en linjär anpassning i figur 4.17 kan ljusidealitetsfaktorn bestämmas till $n_{id} = 1,3$. Det uppmätta värdet är jämförbart med värdet 1,2 ur litteraturen [105].



Figur 4.17: Spänningen över den öppna kretsen som funktion av laserintensitet för två prov med olika toppkontakter. Riktningskoefficienten för provet med Cu-kontakt är hälften så stor som den för provet med MoO₃/Ag-kontakt, vilket kan förstås utgående från ekvation (2.12). De två heldragna linjerna har riktningskoefficienter proportionella till n_{id} och $n_{id}/2$.

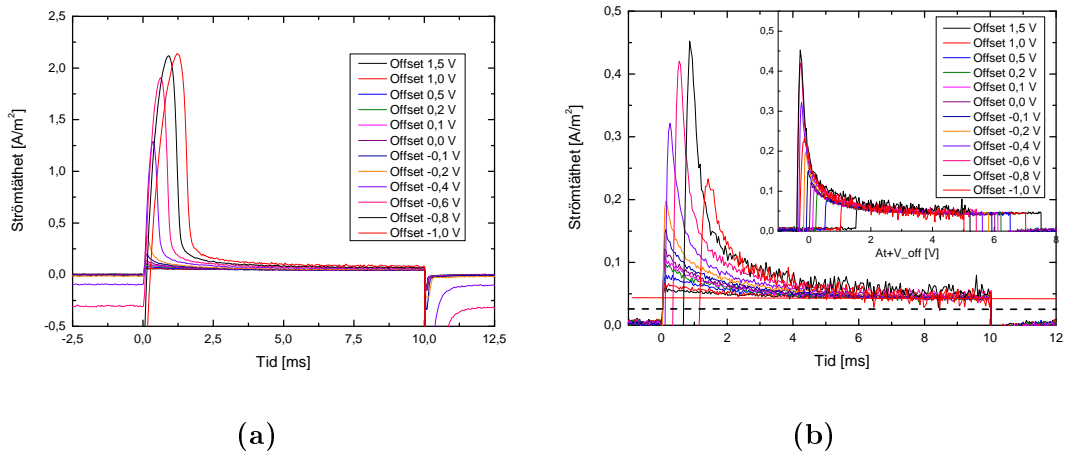
Görs samma sak för strukturen i kapitel 4.1 med en toppkontakt av koppar fås ett intensitetsberoende som är svagare med en faktor två, vilket illustreras i figur 4.17. För strukturen med en toppkontakt av koppar är hålinjektionsbarriären φ_p större än δ_p och V_{oc} ges utgående från ekvation (2.12) av

$$eV_{oc} = E_g^{DA} - \varphi_p - \frac{k_B T}{2} n_{id} \ln \left(\frac{G_0}{G} \right) \quad (4.4)$$

vilket förklarar det svagare intensitetsberoendet.

4.2.4 CELIV-resultat

I figur 4.18a och 4.18b illustreras CELIV-transienter före och efter en timmes UV-exponering med en UV-lysdiod. Den linjärt ökande spänningspulsens maxvärde är 6 V och pulslängden är 10 ms för alla mätningar. Före UV-exponeringen byggs en hålreservoar upp vid titandioxidgränsytan när en negativ bakgrundsspänning appliceras och denna reservoar kan sedan extraheras genom att applicera en linjärt ökande spänningspuls. Efter att provet exponerats för UV-ljus blir elektroninjektionen effektivare från ITO/TiO₂-kontakten och hålreservoaren kan inte längre byggas upp på grund av rekombination med injicerade elektroner. Transienterna i figur 4.18b är helt kapacitiva även om de inte är stegfunktioner, vilket förväntas av en geometrisk kapacitans enligt diskussionen i kapitel 2.2 och bilaga C. Om provet är dopat kan kapacitansen av ett växande utarmningsområde ge upphov till transienter som de i figur 4.18b [101]. Utarmningsområdets kapacitans är proportionell till det totala inre fältet $At + V_{off}$ och genom att plotta CELIV-transienterna som funktion av $At + V_{off}$ sammanfaller de på samma kurva, vilket verifierar transienternas kapacitiva ursprung och illustreras i den infällda grafen i figur 4.18b.



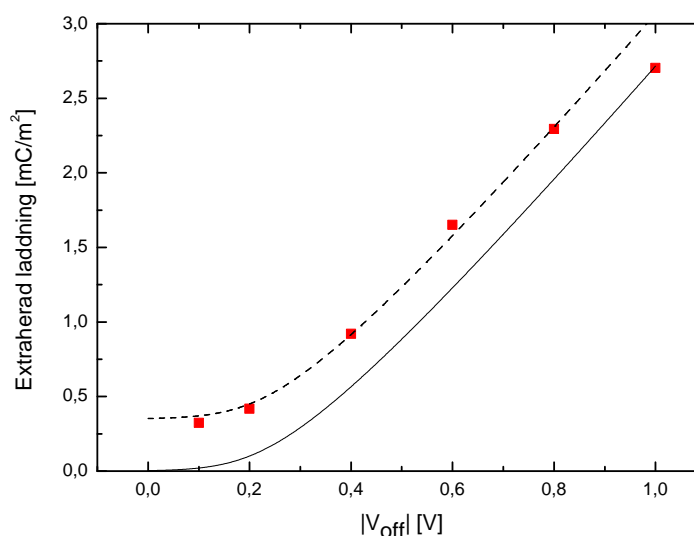
Figur 4.18: CELIV-transienter med $A = 6 \text{ V}/10 \text{ ms}$ för olika bakgrundsspänningar för ett prov (a) före och (b) efter UV-exponering. Den streckade linjen är strömtätheten $j(0)$ motsvarande den med atomkraftmikroskop bestämda tjockleken på 750 nm.

För denna struktur stämmer teorin i kapitel 2.2 inte helt överens med vad som observeras experimentellt. För det första överensstämmer inte det kapacitiva steget $j(0)$ definierat i ekvation (C.10) med den med atomkraftmikroskop bestämda tjockleken på 750 nm. I figur 4.18b är den beräknade strömtätheten $j(0)$ markerad som en streckad linje. Detta kan inte förklaras med att kapacitansen effektivt ges av kapacitansen för halvledarlagret i serie med titandioxidlagret då korrektionen på grund av titandioxidlagrets kapacitans är mindre än 2 %.

För det andra växer inte strömmen superlinjärt, vilket förväntas ur teorin i kapitel 2.2 och observerades i kapitel 4.1. En möjlig orsak är diffusion av laddningsbärare in i halvledaren från den ohmska kontakten. Detta skulle innebära att laddningsprofilen är en annan än vad som antas i MIS-CELIV-teorin och man måste därför ifrågasätta huruvida teorin kan tillämpas på en struktur med en ohmsk injicerande kontakt.

4.2.5 Den extraherade laddningstätheten

Analyserar man den extraherade laddningen på samma sätt som i kapitel 4.1.5 fås en kapacitans för titandioxidlagret av samma storlek som den i kapitel 4.1.5. Om man försöker beräkna den inbyggda potentialskillnaden genom att anpassa ekvation (2.49) fås värdet $V_{bi} = 0,0$ V, vilket är betydligt lägre än vad som förväntas. Detta antyder att teorin i kapitel 2.3 inte går att tillämpa och beror sannolikt på att antagandet $x_0 = 0$ i härledningen inte beskriver en ohmsk kontakt. En annan möjlig orsak till diskrepansen kan vara dopning av det aktiva lagret.



Figur 4.19: Den extraherade laddningstätheten som funktion av bakgrundsspänningen för provet i figur 4.18a. Genom att anpassa ekvation (2.49) med $V_{bi} = 0,0$ V fås den heldragna kurvan. Adderar man en konstant laddningstäthet $0,35$ mC/m² till kurvan fås den streckade kurvan.

En anpassning av ekvation (2.49) till den extraherade laddningen beräknad för provet i figur 4.18a finns illustrerad med en heldragen kurva i figur 4.19. Anpassningen är gjord med samma värde för titandioxidlagrets kapacitans ($6 \cdot \epsilon_0/13$ nm) som användes för anpassningarna i kapitel 4.1.5, vilket är vad som förväntas eftersom alla titandioxidfilmer producerades enligt samma protokoll. Anpassningen ger

en betydligt lägre laddningskoncentration än integralen av den experimentella extraktionsströmmen, vilket kan bero på dopning av det aktiva lagret. Den kapacitiva responsen av ett växande utarmningsområde leder till att den extraherade laddningen överskattas om den kapacitiva responsen antas ges av en konstant $j(0)$. Genom att addera en konstant laddningstäthet på $0,35 \text{ mC/m}^2$ till anpassningen i figur 4.19 fås en bättre anpassning och en uppskattning av hur mycket den extraherade laddningen överskattas.

Kapitel 5

Sammanfattning och slutsatser

Det hålblokerande titandioxidlagrets egenskaper har klargjorts och de s-formade IV-kurvorna före UV-exponering har förklarats kvalitativt bero på de hålblokerande egenskaperna hos titandioxidlagret. För positiva spänningar större än den inbyggda potentialskillnaden drivs hål mot ITO/TiO₂-kontakten och en hålreservoar byggs upp vid titandioxidgränsytan. Det inre fältet avskärmas av denna laddningstäthet vilket leder till en s-formad IV-kurva. MIS-CELIV-metoden har använts för att klargöra de blockerande egenskaperna hos titandioxiden och resultaten stöder analysen av IV-kurvorna. Genom att applicera en negativ bakgrundsspänning större än den inbyggda potentialskillnaden kan en hålreservoar byggas upp vid titandioxidgränsytan före UV-exponering och denna hålreservoar kan sedan extraheras med en linjärt ökande spänningspuls. Den extraherade hålreservoaren har visats vara direkt relaterad till de s-formade IV-kurvorna.

Efter tillräcklig exponering för UV-ljus försvinner s-formen från IV-kurvorna vilket förklarats med att arbetsfunktionen för ITO/TiO₂-kontakten blir lägre. En lägre arbetsfunktion hos ITO/TiO₂-kontakten leder till en inverterad struktur till ett större inbyggt fält och en lägre injektionsbarriär för elektroner. Ett större inbyggt fält innebär att en större spänning måste appliceras för att bygga upp en hålreservoar. Samtidigt leder en ökad elektroninjektion till att hål vid gränsytan effektivare kan extraheras genom rekombination med injicerade elektroner. Detta förklarar både att hålreservoaren försvinner och att s-formen försvinner från IV-kurvan som en följd av detta. Förändringen i det inbyggda fältet uppskattades utgående från kvalitativa argument för båda strukturerna till cirka 0,3 eV. För att klargöra om även de blockerande egenskaperna påverkas av UV-ljus borde en mera omfattande analys göras t.ex. med hjälp av drift-diffusionsmodellering.

MIS-CELIV-teorin har i kapitel 2.3 utvidgats genom att även beakta diffusion och analytiska uttryck för den injicerade laddningen har härletts i gränfallen för både stor och liten injicerad laddning. Utgående från dessa uttryck kan det isolerande lagrets kapacitans och den effektiva inbyggda potentialskillnaden bestämmas. Därtill

har ett analytiskt uttryck härletts för spänningen som måste överskridas för att kunna behandla laddningen som en ytladdningstäthet.

Härledningarna är gjorda med antagandet att det elektriska fältet försvinner vid den injicerande kontakten. I framtida studier borde härledningen utvidgas så att den injicerande kontaktens egenskaper tas i beaktande, vilket kan göras genom att tillämpa Gauss lag för att bestämma randvillkoret vid den injicerande kontakten. Detta kommer att göras i vidare studier och resultaten kommer även att publiceras tillsammans med resultat från denna avhandling. Detta kan ha kritiska följder för tillämpbarheten av MIS-CELIV-teorin för en ohmsk kontakt då diffusion av laddningsbärare från kontakten leder till en annan laddningsprofil än vad som antas i den teoretiska behandlingen i kapitel 2.2. Genom att beakta den injicerande kontakten går det därför att förstå diskrepansen mellan teorin i kapitel 2.2 och de experimentella resultaten i kapitel 4.2.

Förskjutningen i tiden av extraktionsströmtätheterna i MIS-CELIV-metoden i kapitel 4.1 har kunnat förklaras och beror på en begränsad hålinjektion från kopparranoden i kombination med läckage genom det blockerande titandioxidlagret. Detta leder till att en del av spänningsfallet sker över halvledaren och strömmen börjar inte gå förrän detta spänningsfall har kompenserats och det inre fältet byter riktning. För prov med en hålohmsk anod i kapitel 4.2 ses motsvarande beteende som en negativ ström innan det att den linjärt ökande spänningen appliceras.

Beroendet av V_{oc} på ljusintensiteten kan förstås för de två strukturerna utgående från teorin i kapitel 2.1.2. För strukturen med en toppkontakt av koppar i kapitel 4.1 leder den höga injektionsbarriären till ett svagare intensitetsberoendet med en faktor två jämfört med strukturen med en toppkontakt av MoO_3/Ag i kapitel 4.2 för vilken kontakten inte är begränsande. Om denna faktor två beaktas fås ljusidealitetsfaktorn för båda strukturerna som $n_{id} \simeq 1,3$, vilket visar att toppkontakten inte är av avgörande betydelse för vilken rekombinationsprocess som dominerar i de studerade solcellsstrukturerna.

Analysen av de experimentella resultaten försvårades märkbart av att alla prov som studerades i varierande grad varit dopade, vilket beror på att gamla material och lösningsmedel användes. Att använda titandioxid som hålblokerande lager medför även problem med reproducerbarheten och den effektiva arbetsfunktionen före UV-exponering verkar vara något slumpmässig. Den dåliga effektiviteten före UV-exponering gör användning av titandioxid i storskalig produktion oattraktiv. För forskningssyfte har dock titandioxid attraktiva egenskaper eftersom dess elektriska egenskaper kan varieras med hjälp av UV-ljus på ett i åtminstone någon mån reversibelt sätt. För detta syfte skulle det vara viktigt att genom vidare studier mera noggrant kvantifiera effekten av UV-ljus på titandioxid.

Litteraturförteckning

- [1] *World Energy Outlook 2012* (International Energy Agency, 2012).
- [2] Market report 2013. European Photovoltaic Industry Association, <<http://www.epia.org/news/publications/>>, hämtad 22.04.2014.
- [3] American society for testing and materials (astm) terrestrial reference spectra for photovoltaic performance evaluation. National Renewable Energy Laboratory, <<http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>>, hämtad 17.10.2013.
- [4] D. M. Chapin, C. S. Fuller och G. L. Pearson, A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *Journal of Applied Physics* **25**, 676 (1954).
- [5] H. Kallman och M. Pope, Photovoltaic effect in organic crystals. *J. Chem. Phys.* **30** (1959).
- [6] C. W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters* **48**, 183 (1986).
- [7] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl och A. J. Heeger, Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science* **270**, 1789 (1995).
- [8] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. Greenham, C., E. A. Marseglia, R. Friend, H., S. C. Moratti, A. Holmes och B., Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature* **376**, 498 (1995).
- [9] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta och E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 43). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **22**, 1 (2014).
- [10] Best research-cell efficiencies. National Renewable Energy Laboratory, <<http://www.nrel.gov/ncpv/>>, 2014, hämtad 22.4.2014.
- [11] G. Dennler, M. C. Scharber och C. J. Brabec, Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Advanced Materials* **21**, 1323 (2009).

- [12] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta och E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 39). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **20**, 12 (2012).
- [13] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8 uppl. (John Wiley & Sons Incorporated, 2005), kap. 8, s. 185–222.
- [14] N. W. Ashcroft och N. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976), kap. 29, s. 589–613.
- [15] V. D. Cristoph Brabec och U. Scherf, *Organic Photovoltaics*, 1 uppl. (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008), kap. 4, s. 118–158.
- [16] F. Mandl, *Statistical Physics*, 2 uppl. (John Wiley & Sons Incorporated, 1988), kap. 2, s. 31–67.
- [17] A. Einstein, Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der Physik* **322**, 549 (1905).
- [18] N. F. Mott och R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, 2 uppl. (Oxford University Press, 1946), kap. 2, s. 26–63.
- [19] G. A. H. Wetzelaer, L. J. A. Koster och P. W. M. Blom, Validity of the einstein relation in disordered organic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 066605 (2011).
- [20] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3 uppl. (John Wiley & Sons Incorporated, 1999), kap. 1, s. 1–56.
- [21] G. B. Arfken och H. J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, 6 uppl. (Elsevier Academic Pres, 2005), kap. 1, s. 1–101.
- [22] M. A. Lampert och P. Mark, *Current injection in solids*, 1 uppl. (Academic Press, 1970), kap. 6, s. 112–138.
- [23] R. Serway, C. Moses och C. Moyer, *Modern Physics* (Thomson Learning, 2004), kap. 12, s. 404–29.
- [24] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons Incorporated, 1981), kap. 1, s. 7–60.
- [25] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito och K. Seki, Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces. *Advanced Materials* **11**, 605 (1999).

- [26] M. Pope och C. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals and polymers*, 2 uppl. (Oxford University Press, 1999), kap. II.E., s. 273–336.
- [27] S. M. Sze och M. K. Lee, *Semiconductor devices, physics and technology*, 3 uppl. (John Wiley & Sons Incorporated, 2012), kap. 2, s. 43–81.
- [28] J. Nelson, *Physics of Solar Cells*, 1 uppl. (Imperial College Press, 2003), kap. 2, s. 17–40.
- [29] L. Koster, V. Mihailetschi och P. Blom, Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters* **88**, 093511 (2006).
- [30] P. Würfel, *Physics of Solar Cells, From Principles to New Concepts*, 1 uppl. (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005), kap. 6, s. 109–136.
- [31] D. H. Menzel, *Fundamental Formulas of Physics* (Prentice-Hall, Inc., 1955).
- [32] S. Günes, H. Neugebauer och N. S. Sariciftci, Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chemical reviews* **107**, 1324 (2007).
- [33] M. A. Green, Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92**, 1305 (2008).
- [34] J. Simmons, Theory of metallic contacts on high resistivity solids (I) shallow traps. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **32**, 1987 (1971).
- [35] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons Incorporated, 1981), kap. 5, s. 245–311.
- [36] W. Schottky, Zur halbleitertheorie der sperrschicht- und spitzengleichrichter. *Zeitschrift für Physik* **113**, 367 (1939).
- [37] N. F. Mott, The theory of crystal rectifiers. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **171**, 27 (1939).
- [38] R. T. Tung, The physics and chemistry of the schottky barrier height. *Applied Physics Reviews* **1**, 011304 (2014).
- [39] W. Brütting och C. Adachi, *Physics of Organic Semiconductors*, 2 uppl. (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012), kap. 2, s. 35–63.
- [40] P. de Bruyn, A. H. P. van Rest, G. A. H. Wetzelaer, D. M. de Leeuw och P. W. M. Blom, Diffusion-limited current in organic metal-insulator-metal diodes. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 186801 (2013).

- [41] M. A. Lampert och P. Mark, *Current injection in solids*, 1 uppl. (Academic Press, 1970), kap. 3, s. 31–43.
- [42] L. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetschi och P. W. M. Blom, Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B* **72**, 085205 (2005).
- [43] S. M. Sze och M. K. Lee, *Semiconductor devices, physics and technology*, 3 uppl. (John Wiley & Sons Incorporated, 2012), kap. 5, s. 160–194.
- [44] A. Wagenpfahl, D. Rauh, M. Binder, C. Deibel och V. Dyakonov, S-shaped current-voltage characteristics of organic solar devices. *Physical Review B* **82**, 115306 (2010).
- [45] N. F. Mott och R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, 2 uppl. (Oxford University Press, 1946), kap. 5, s. 152–201.
- [46] M. A. Lampert och P. Mark, *Current injection in solids*, 1 uppl. (Academic Press, 1970), kap. 2, s. 14–30.
- [47] M. Pope och C. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals and polymers*, 2 uppl. (Oxford University Press, 1999), kap. II.G., s. 379–425.
- [48] M. A. Lampert och P. Mark, *Current injection in solids*, 1 uppl. (Academic Press, 1970), kap. 11, s. 217–238.
- [49] M. Pope och C. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals and polymers*, 2 uppl. (Oxford University Press, 1999), kap. I.A., s. 1–5.
- [50] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau och A. G. MacDiarmid, Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- [51] The nobel prize in chemistry 2000. *Nobelprize.org* Nobel Media AB 2013, <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/advanced.html>, hämtad 27.05.2014.
- [52] File:ae4h.svg, orbital hybridisation sp3. Wikimedia Commons, <<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:AE4h.svg>>, hämtad 27.05.2014.
- [53] File:ae3h.svg, orbital hybridisation sp2. Wikimedia Commons, <<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:AE3h.svg>>, hämtad 27.05.2014.
- [54] C. Brabec, *Organic Photovoltaics: Concepts and Realization* (Springer, 2003), kap. 1, s. 1–56.

- [55] W. Barford, *Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers* (OUP Oxford, 2005), kap. 2, s. 7–25.
- [56] A. Blythe och D. Bloor, *Electrical Properties of Polymers* (Cambridge University Press, 2005), kap. 4, s. 111–153.
- [57] C. Brabec, *Organic Photovoltaics: Concepts and Realization* (Springer, 2003), kap. 3, s. 91–117.
- [58] R. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Clarendon Press, 1955), kap. 5, s. 101–114.
- [59] 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).
- [60] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels och R. A. J. Janssen, Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells. *Nano Letters* **5**, 579 (2005).
- [61] H. Bässler och A. Köhler, Charge transport in organic semiconductors, ingår i *Unimolecular and Supramolecular Electronics I*, redigerad av R. M. Metzger, volume 312, s. 1–65. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [62] S. V. Yampolskii, Y. A. Genenko, C. Melzer och H. von Seggern, Self-consistent model of unipolar transport in organic semiconductor diodes: Accounting for a realistic density-of-states distribution. *Journal of Applied Physics* **109**, 073722 (2011).
- [63] S. Baranovski, *Charge transport in disordered solids with applications in electronics* (Wiley, 2006), s. 49–96.
- [64] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova och G. J. Adriaenssens, Effective transport energy versus the energy of most probable jumps in disordered hopping systems. *Phys. Rev. B* **64**, 125125 (2001).
- [65] A. Miller och E. Abrahams, Impurity conduction at low concentrations. *Phys. Rev.* **120**, 745 (1960).
- [66] M. Pope och C. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals and polymers*, 2 uppl. (Oxford University Press, 1999), kap. XIV.B., s. 973–987.
- [67] H. Bässler, Charge transport in disordered organic photoconductors a monte carlo simulation study. *Physica status solidi (b)* **175**, 15 (1993).

- [68] N. I. Craciun, J. J. Brondijk och P. W. M. Blom, Diffusion-enhanced hole transport in thin polymer light-emitting diodes. *Phys. Rev. B* **77**, 035206 (2008).
- [69] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, P. Heremans och H. Bässler, Analytic model of carrier mobility in doped disordered organic semiconductors. *Phys. Rev. B* **72**, 235202 (2005).
- [70] N. I. Craciun, J. Wildeman och P. W. M. Blom, Universal arrhenius temperature activated charge transport in diodes from disordered organic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 056601 (2008).
- [71] L. Lüer, H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, G. Cerullo, G. Lanzani, B.-H. Huisman och D. de Leeuw, Oxygen-induced quenching of photoexcited states in polythiophene films. *Organic Electronics* **5**, 83 (2004).
- [72] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger och F. Wudl, Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science* **258**, 1474 (1992).
- [73] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. D. Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen och S. Sariciftci, Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. *Chemical Physics Letters* **340**, 232 (2001).
- [74] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery och Y. Yang, High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nature materials* **4**, 864 (2005).
- [75] 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).
- [76] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci och P. Denk, Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells. *Applied Physics Letters* **80**, 1288 (2002).
- [77] S. Sandén, O. Sandberg, Q. Xu, J.-H. Smatt, G. Juška, M. Linden och R. Österbacka, Effect of a large hole reservoir on the charge transport in TiO₂/organic hybrid devices. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 14186 (2012).
- [78] V. D. Cristoph Brabec och U. Scherf, *Organic Photovoltaics*, 1 uppl. (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008).

- [79] C. Tao, S. Ruan, X. Zhang, G. Xie, L. Shen, X. Kong, W. Dong, C. Liu och W. Chen, Performance improvement of inverted polymer solar cells with different top electrodes by introducing a MoO₃ buffer layer. *Applied Physics Letters* **93**, 193307 (2008).
- [80] Y. Sun, J. H. Seo, C. J. Takacs, J. Seifert och A. J. Heeger, Inverted polymer solar cells integrated with a low-temperature-annealed sol-gel-derived ZnO film as an electron transport layer. *Advanced Materials* **23**, 1679 (2011).
- [81] M. P. de Jong, L. J. van IJzendoorn och M. J. A. de Voigt, Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters* **77**, 2255 (2000).
- [82] D. W. Zhao, P. Liu, X. W. Sun, S. T. Tan, L. Ke och A. K. K. Kyaw, An inverted organic solar cell with an ultrathin Ca electron-transporting layer and MoO₃ hole-transporting layer. *Applied Physics Letters* **95**, 153304 (2009).
- [83] Z. Lin, C. Jiang, C. Zhu och J. Zhang, Development of inverted organic solar cells with TiO₂ interface layer by using low-temperature atomic layer deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces* **5**, 713 (2013).
- [84] C. Tao, S. Ruan, G. Xie, X. Kong, L. Shen, F. Meng, C. Liu, X. Zhang, W. Dong och W. Chen, Role of tungsten oxide in inverted polymer solar cells. *Applied Physics Letters* **94**, 043311 (2009).
- [85] P. Kumar, S. C. Jain, V. Kumar, S. Chand och R. P. Tandon, A model for the j-v characteristics of p3ht:pcbm solar cells. *Journal of Applied Physics* **105**, 104507 (2009).
- [86] R. Sokel och R. Hughes, Numerical analysis of transient photoconductivity in insulators. *Journal of Applied Physics* **53**, 7414 (1982).
- [87] O. J. Sandberg, M. Nyman och R. Österbacka, Effect of contacts in organic bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. Applied* **1**, 024003 (2014).
- [88] T. Kirchartz och J. Nelson, Meaning of reaction orders in polymer:fullerene solar cells. *Phys. Rev. B* **86**, 165201 (2012).
- [89] G. Juška, N. Nekrašas och K. Genevičius, Investigation of charge carriers transport from extraction current transients of injected charge carriers. *Journal of Non Crystalline Solids* **358**, 748 (2012).

- [90] M. D. Clark och B. J. Leever, Analysis of ito cleaning protocol on surface properties and polymer: Fullerene bulk heterojunction solar cell performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **116**, 270 (2013).
- [91] L.-J. Meng och F. Placido, Annealing effect on ito thin films prepared by microwave-enhanced dc reactive magnetron sputtering for telecommunication applications. *Surface and Coatings Technology* **166**, 44 (2003).
- [92] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas och J. Kočka, Extraction current transients: New method of study of charge transport in microcrystalline silicon. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4946 (2000).
- [93] J. Kim, G. Kim, Y. Choi, J. Lee, S. Heum Park och K. Lee, Light-soaking issue in polymer solar cells: Photoinduced energy level alignment at the sol-gel processed metal oxide and indium tin oxide interface. *Journal of Applied Physics* **111**, 114511 (2012).
- [94] M. R. Lilliedal, A. J. Medford, M. V. Madsen, K. Norrman och F. C. Krebs, The effect of post-processing treatments on inflection points in current-voltage curves of roll-to-roll processed polymer photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**, 2018 (2010).
- [95] K. Zilberberg, A. Behrendt, M. Kraft, U. Scherf och T. Riedl, Ultrathin interlayers of a conjugated polyelectrolyte for low work-function cathodes in efficient inverted organic solar cells. *Organic Electronics* **14**, 951 (2013).
- [96] Y. Zhou, J. W. Shim, C. Fuentes-Hernandez, A. Sharma, K. A. Knauer, A. J. Giordano, S. R. Marder och B. Kippelen, Direct correlation between work function of indium-tin-oxide electrodes and solar cell performance influenced by ultraviolet irradiation and air exposure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 12014 (2012).
- [97] H. Schmidt, K. Zilberberg, S. Schmale, H. Flügge, T. Riedl och W. Kowalsky, Transient characteristics of inverted polymer solar cells using titaniumoxide interlayers. *Applied Physics Letters* **96**, 243305 (2010).
- [98] C. S. Kim, S. S. Lee, E. D. Gomez, J. B. Kim och Y.-L. Loo, Transient photovoltaic behavior of air-stable, inverted organic solar cells with solution-processed electron transport layer. *Applied Physics Letters* **94**, 113302 (2009).
- [99] A. Pivrikas, N. S. Sariciftci, G. Juška och R. Österbacka, A review of charge transport and recombination in polymer/fullerene organic solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **15**, 677 (2007).

- [100] S.-D. Mo och W. Y. Ching, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Phys. Rev. B* **51**, 13023 (1995).
- [101] 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).
- [102] R. Mauer, M. Kastler och F. Laquai, The impact of polymer regioregularity on charge transport and efficiency of p3ht:pcbm photovoltaic devices. *Advanced Functional Materials* **20**, 2085 (2010).
- [103] A. J. Mozer, N. S. Sariciftci, A. Pivrikas, R. Österbacka, G. Juška, L. Brassat och H. Bässler, Charge carrier mobility in regioregular poly(3-hexylthiophene) probed by transient conductivity techniques: A comparative study. *Phys. Rev. B* **71**, 035214 (2005).
- [104] N. K. Elumalai, A. Saha, C. Vijila, R. Jose, Z. Jie och S. Ramakrishna, Enhancing the stability of polymer solar cells by improving the conductivity of the nanostructured MoO₃ hole-transport layer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 6831 (2013).
- [105] A. Foertig, J. Rauh, V. Dyakonov och C. Deibel, Shockley equation parameters of p3ht:pcbm solar cells determined by transient techniques. *Phys. Rev. B* **86**, 115302 (2012).
- [106] S. Braun, W. R. Salaneck och M. Fahlman, Energy-level alignment at organic/metal and organic/organic interfaces. *Advanced Materials* **21**, 1450 (2009).
- [107] O. Sandberg, Modelling av laddningstransport och rekombination i polymera solceller, Pro gradu-avhandling, Åbo Akademi, 2012.
- [108] J. Lorrmann, B. H. Badada, O. Inganäs, V. Dyakonov och C. Deibel, How should you measure your excitonic solar cells? *Energy & environmental science* **5**, 6513 (2012).
- [109] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, K. Genevičius, R. Österbacka och H. Stubb, Charge transport in π -conjugated polymers from extraction current transients. *Phys. Rev. B* **62**, R16235 (2000).
- [110] N. Nekrašas, K. Genevičius, M. Viliunas och G. Juška, Features of current transients of photogenerated charge carriers, extracted by linearly increased voltage. *Chemical Physics* **404**, 56 (2012).

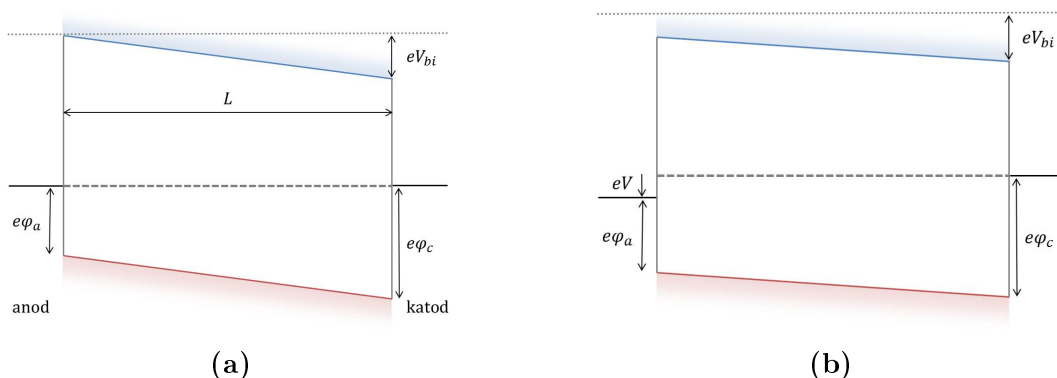
- [111] G. B. Arfken och H. J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, 6 uppl. (Elsevier Academic Pres, 2005), kap. 18, s. 1079–1108.
- [112] M. Abramowitz och I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, 9 uppl. (Dover Publications Inc., 1972), kap. 10, s. 435–478.

Bilaga A

MIM-diodekvationen

A.1 Grundläggande antaganden och randvillkor

En isolator med tjockleken L antas ha ett lednings- och ett valensband separerade av ett bandgap. Isolatorn antas vara i mörker och är ansluten till två kontakter, en anod i $x = 0$ och en katod i $x = L$, över vilka en yttre potential V kan appliceras. Anodens ferminivå antas ligga nära valensbandet så att injektionsbarriären för hål vid anoden $e\varphi_a$ är liten i jämförelse med injektionsbarriärerna för elektroner enligt figur A.1a. Elektrontätheten kan därmed antas vara negligerbar i förhållande till den injicerade håltätheten i isolatorn. Injektionsbarriären $e\varphi_a$ antas vara mindre än $e\varphi_c$, vilket ger upphov till en inbyggd potentialskillnad $V_{bi} = \varphi_c - \varphi_a$. Om en positiv spänning appliceras över isolatorn förskjuts anodens ferminivå neråt, vilket illustreras i figur A.1b.



Figur A.1: (a) Energinivåer i en MIM-diod i kortslutet läge. Injektionsbarriärerna för hål vid anod $e\varphi_a$ antas vara mycket lägre än injektionsbarriärerna för elektroner. (b) En yttre spänning V kopplad över dioden i figur A.1a motsvarar att anodens energinivå förskjuts neråt med eV .

Randvillkoren för håltätheten diskuterades i kapitel 1.1.6 och ges av

$$p(0) = N_v e^{-e\varphi_a/k_B T} \quad (\text{A.1a})$$

$$p(L) = N_v e^{-e\varphi_c/k_B T} \quad (\text{A.1b})$$

där N_v är den effektiva tillståndstäthet i valensbandet. Om valensbandets nollnivå väljs så att energin är noll i $x = L$ så ges randvillkoren för valensbandet E_v av

$$E_v(0) = e(V_{bi} - V) \quad (\text{A.2a})$$

$$E_v(L) = 0. \quad (\text{A.2b})$$

A.2 Strömmen genom en MIM-diod

Den stationära hålströmtätheten genom dioden kan beskrivas med den endimensionella versionen av ekvation (1.3). Einsteinrelationen i ekvation (1.10) kan tillämpas och det elektriska fältet kan relateras till gradienten av valensbandet enligt ekvation (1.17). Hålströmtätheten fås då som

$$j = p(x)\mu \frac{dE_v(x)}{dx} - \mu k_B T \frac{dp(x)}{dx} \quad (\text{A.3})$$

där subindex p lämnats bort.

Ekvation (A.3) kan multipliceras med en integrerande faktor $e^{-E_v(x)/k_B T}$ och genom integration över isolatorn fås då

$$j \int_0^L e^{-E_v(x)/k_B T} dx = \int_0^L \left(\mu p(x) \frac{dE_v(x)}{dx} - \mu k_B T \frac{dp(x)}{dx} \right) e^{-E_v(x)/k_B T} dx. \quad (\text{A.4})$$

Den första termen i högerledet kan integreras partiellt och strömtätheten i ekvation (A.4) kan slutligen, efter insättning av randvärden i ekvation (A.1-A.2), skrivas som

$$j = \frac{\mu k_B T N_v e^{-e\varphi_c/k_B T}}{\int_0^L e^{-E_v(x)/k_B T} dx} [e^{eV/k_B T} - 1]. \quad (\text{A.5})$$

Uttrycket i ekvation (A.5) beaktar både drift och diffusion och inga approximationer har varit nödvändiga så här långt för den idealiserade situationen som betraktas. För att uttrycket ska vara användbart krävs dock information om valensbandet för att evaluera integralen i nämnaren. Om den injicerade laddningstätheten i isolatorn antas ha en negligierbar inverkan på fältet kan Gauss lag, given i ekvation (1.15) med antagandet $\rho \simeq 0$, och ekvation (1.17) kombineras och lösas. Detta ger valensbandet som ett förstgradspolynom i positionen x . Genom att tillämpa randvillkoren i ekvation (A.2) fås valensbandet som

$$E_v(x) = \frac{e(V_{bi} - V)}{L}(L - x). \quad (\text{A.6})$$

Integralen i ekvation (A.5) kan lösas med valensbandet givet i ekvation (A.6). För små laddningstätheter fås MIM-diodekvationen för hålströmtätheten som

$$j = \frac{e\mu N_v (e^{eV/k_B T} - 1) (V_{bi} - V)}{(e^{e\varphi_c/k_B T} - e^{e(\varphi_a + V)/k_B T}) L}. \quad (\text{A.7})$$

För stora laddningstätheter, då kontakterna inte är begränsande, är strömmen istället begränsad av den injicerade rymdladdningstätheten och kan då behandlas som i kapitel 1.1.8.

Om man antar att det finns en ohmsk anod i $x = 0$ så reduceras randvillkoret för håltätheten till $p(0) = N_v$ och lösningen i det fallet fås genom att sätta $\varphi_a = 0$ i ekvation (A.7). En ohmsk kontakt leder dock i verkligheten till en energibarriär b på grund av bandböjning enligt diskussionen i kapitel 1.1.6. Eftersom uttrycket har ett exponentiellt beroende av denna energibarriär är det kritiskt att känna till energibarriärens storlek för att tillämpa ekvation (A.7) [40].

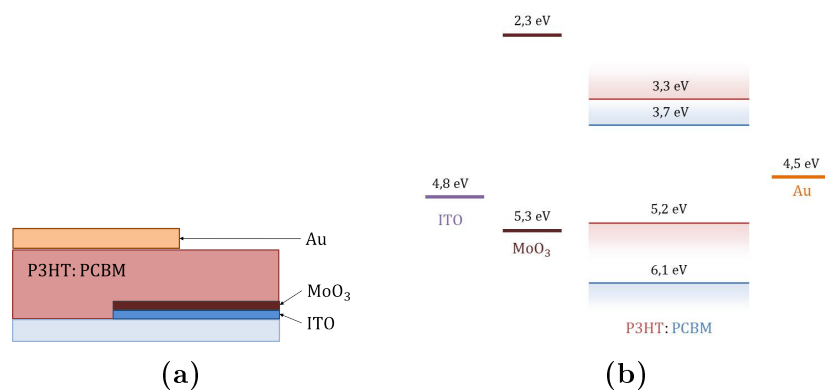
Bilaga B

Strukturen

ITO/MoO₃/P3HT:PCBM/Au

Prov med strukturen ITO/MoO₃/P3HT:PCBM/Au används som ett första modellsystem för att tillämpa de analytiska uttrycken i bilaga A. Tjockleken av MoO₃-lagret är 3 nm och Au-kontaktens tjocklek är 60 nm. Denna struktur illustreras i figur B.1a och de motsvarande energinivåerna illustreras i figur B.1b. Molybden-trioxid har ett valensband vid energin 5,3 eV [79] och fungerar som en hålhmsk kontakt till HOMO-nivån hos P3HT på 5,1 eV. Topkontakten av guld har en effektiv arbetsfunktion på cirka 4,5 eV [106] och injektionsbarriären till HOMO-nivån hos P3HT är därmed betydligt lägre än till LUMO-nivån hos PCBM som ligger vid 3,7 eV. Detta betyder att strukturens elektriska egenskaper bestäms av håltransport i HOMO-nivån hos P3HT och elektronernas inverkan kan negligeras.

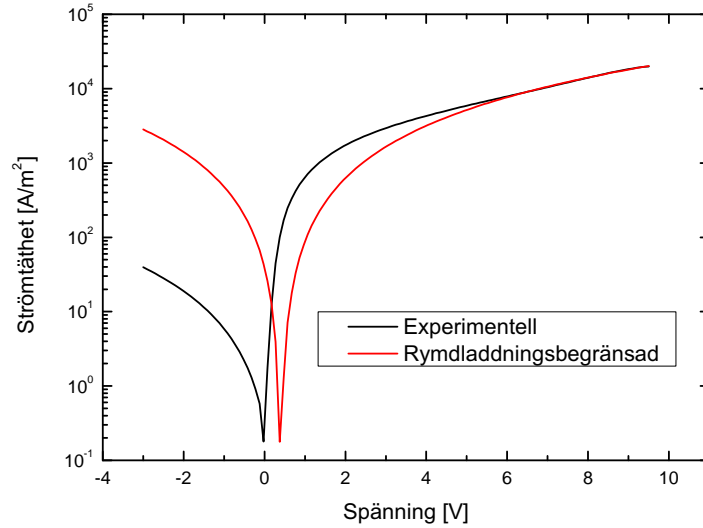
Tjockleken av provet bestämdes utgående från CELIV-metoden med hjälp av ekvation (C.11) till ca 520 nm. Med atomkraftsmikroskopi kunde tjockleken bestämmas till cirka 500 nm, vilket verensstämmer väl med resultatet av CELIV-mätningen. I alla beräkningar antas tjockleken vara 500 nm.



Figur B.1: (a) En skiss av ett prov med strukturen ITO/MoO₃/P3HT:PCBM/Au. (b) De motsvarande energinivåerna tagna ur litteraturen [78, 79, 106].

B.1 Analytisk behandling

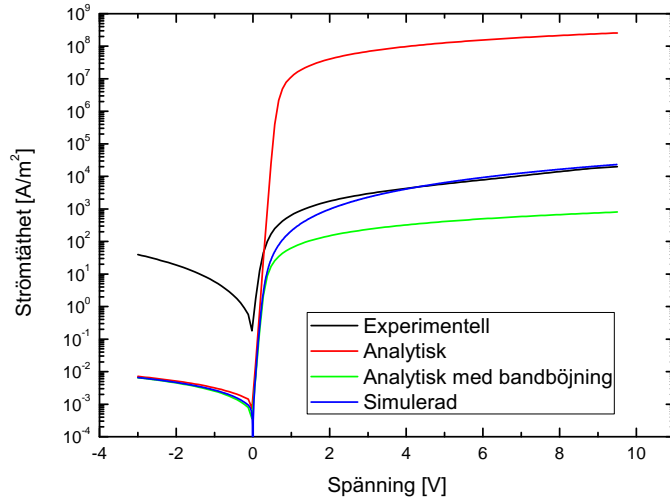
När tjockleken är känd och endast hål antas delta i laddningstransporten kan strömmen för stora spänningar i framriktningen jämföras med den ryndladdningsbegränsade strömtätheten given av Mott-Gurneys lag i ekvation (1.33). Då den relativa permitiviteten i P3HT:PCBM är cirka 3,4 [44] kan mobiliteten bestämmas genom att anpassa strömtätheten i ekvation (1.33) till den uppmätta strömtätheten. Detta har gjorts i figur B.2 där den ryndladdningsbegränsade strömtätheten centrerats vid $V_{oc} = 0,4$ V, eftersom spänningen i ekvation (1.33) är det totala inre spänningsfallet över halvledaren. Mobiliteten som fås genom att göra denna anpassning är $9 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$, vilket är mer än en storleksordning större än typiska värden för hålmobiliteten [103].



Figur B.2: Den uppmätta strömtätheten och den ryndladdningsbegränsade strömtätheten given i ekvation (1.33) centrerad vid $V_{oc} = 0,4$ V med en mobilitet $\mu = 9 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$.

När mobiliteten är känd är alla parametrar i ekvation (A.7) kända då temperaturen vid mätningarna var 297 K och den effektiva tillståndstätheten N_v typiskt är av storleken 10^{26} m^{-3} [44]. Injektionsbarriärerna antas ges av skillnaden mellan kontakternas arbetsfunktioner och HOMO-nivån i P3HT. Med detta antagande fås $\varphi_c = 0,6 \text{ eV}$ och $\varphi_a \approx 0 \text{ eV}$ då ITO/MoO₃ kontakten antas vara ohmsk. Det analytiska uttrycket för strömmen i ekvation (A.7) finns uppritat med rött i figur B.3 och överensstämmelsen med den svarta experimentella kurvan är usel.

Orsaken till den dåliga överensstämmelsen är inte att mobiliteten har antagits vara en faktor tio för stor då uttrycket inte beror starkt av mobiliteten. Uttrycket i ekvation (A.7) är dock starkt beroende av injektionsbarriärerna vid kontaktarna och bandböjning vid den ohmska kontakten är av avgörande betydelse för strömmen.



Figur B.3: Det analytiska uttrycket för strömmen i ekvation (A.7) jämfört med de experimentellt uppmätta strömtätheten. För den gröna kurvan har bandböjningen vid anoden beaktats genom att använda ekvation (1.22). Den simulerade strömmen för solcellen stämmer väl överens med den analytiska, men inte med den experimentellt uppmätta förutom för stora positiva spänningar. Detta beror antingen på att de använda parametrarna inte är korrekta eller att någon fysikalisk effekt saknas.

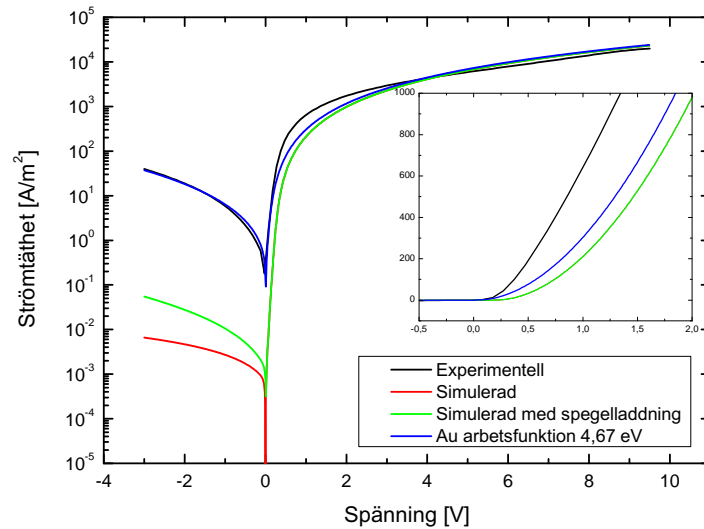
Bandböjningen vid en ohmsk kontakt kan uppskattas med ekvation (1.22) och leder i det här fallet till en injektionsbarriär på cirka $0,326 \text{ eV}$. Använder man detta värde fås den gröna kurvan i figur B.3, men även den överensstämmer dåligt med den experimentella kurvan.

Injektionsbarriärerna vid kontaktorna kan justeras för att få en bättre anpassning till den experimentellt uppmätta strömmen, men att få en bra anpassning är problematiskt. Detta visar bristerna i den analytiska modellen och att mera sofistikerade metoder är nödvändiga för att analysera resultatet. En makroskopisk endimensionell numerisk drift-diffusionsmodell utvecklad av Oskar Sandberg [107] kommer därför att användas som hjälpmedel för att analysera resultaten. Resultat beräknade med modellen refereras till som simulerade resultat.

B.2 Simulerade resultat

Om samma parametrar som ovan används för att simulera strömmen som funktion av spänningen fås den blåa kurvan i figur B.3. För negativa spänningar och små positiva spänningar överensstämmer den simulerade kurvan väl med den analytiska, förutsatt att bandböjningen beaktas i det analytiska uttrycket. Den simulerade kurvan överensstämmer dåligt med den uppmätta kurvan, förutom för höga spänningar där båda kurvorna är i den rymdladdningsbegränsade regimen. Orsaken till

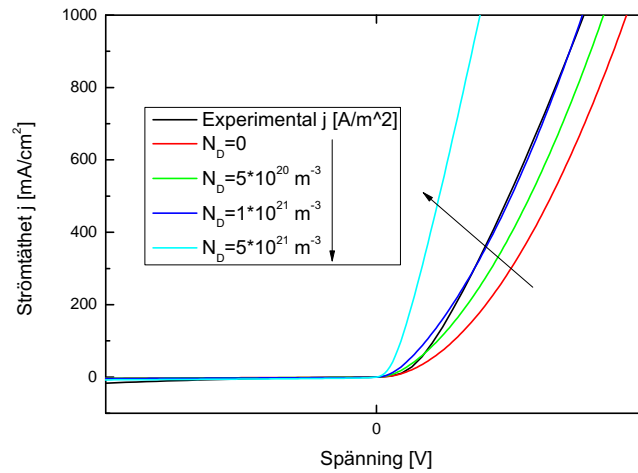
den dåliga överensstämelsen kan antingen vara att parametrarna som används inte är korrekta eller så saknas någon viktig fysikalisk effekt.



Figur B.4: När spegelladdningseffekten tas i beaktande får den simulerade strömmen för negativa spänningar ett liknande beteende som det experimentella. För positiva spänningar har spegelladdningseffekten ingen betydelse och kurvorna överlappar. Storleken av den simulerade strömmen är dock en faktor 1000 mindre än den experimentella för negativa spänningar. För att få en bättre överensstämmelse måste arbetsfunktionen för guldkontakten höjas till $4,67 \text{ eV}$ i simuleringen. I den infällda grafen är samma kurvor uppritade på linjär skala i närheten av origo.

För negativa spänningar blir spegelladdningseffekten vid katoden viktig och leder effektivt till att injektionsbarriären vid katoden sänks [35], vilket leder till en större ström. Om alla parametrar behålls oförändrade och spegelladdningseffekten tas i beaktande fås den gröna kurvan i figur B.4. För positiva spänningar är spegelladdningseffekten inte av betydelse och kurvan överlappar den röda, för vilken spegelladdningseffekten inte beaktats. För negativa strömmar blir strömmen mera lik den experimentellt uppmätta, vilket antyder att spegelladdningseffekten är av betydelse. Den uppmätta strömmen är dock cirka 1000 gånger större än den simulerade för negativa spänningar, vilket under dessa antaganden endast kan förklaras med att arbetsfunktionen för guld är högre än litteratuvärdet $4,5 \text{ eV}$. Genom att ändra arbetsfunktionen för guldkontakten till $4,67 \text{ eV}$ fås den blåa kurvan i figur B.4.

För små positiva spänningar växer inte den simulerade strömmen lika kraftigt som den experimentella, vilket ses tydligt i den infällda grafen i figur B.4. En möjlig förklaring till olikheten mellan de simulerade och experimentella kurvorna är dopning i solcellen. En håldopningskoncentration leder till att strömmen ökar kraftigare vid små spänningar och ger en bättre överensstämmelse med den experimentella kurvan, vilket illustreras i figur B.5. En annan möjlig förklaring är en fältberoende



Figur B.5: Simulerade resultat för hur olika dopningskoncentrationer N_D påverkar strömmen. En högre dopningskoncentration leder till en större strömtäthet.

mobilitet enligt uttrycket i ekvation (1.35).

Även om de analytiska verktygen är viktiga för att kvalitativt förstå organiska solceller så visar denna analys tydligt behovet av mera sofistikerade modeller för kvantitativa beräkningar. De analytiska uttrycken gäller strikt taget endast för de situationer då alla antaganden uppfylls. Detta leder till problem när effekter som till exempel dopning, bandböjning, reducerad ytrekombination och spegelladdnings-effekter blir viktiga eller när både elektroner och hål bidrar till de elektriska egenskaperna. Detta visar att teorin i bilaga A inte är direkt tillämpbar på de mer komplicerade strukturerna i kapitel 4.1 och 4.2 och ett annat tillvägagångssätt bör användas för att analysera dessa strukturer.

Bilaga C

CELIV-metoden

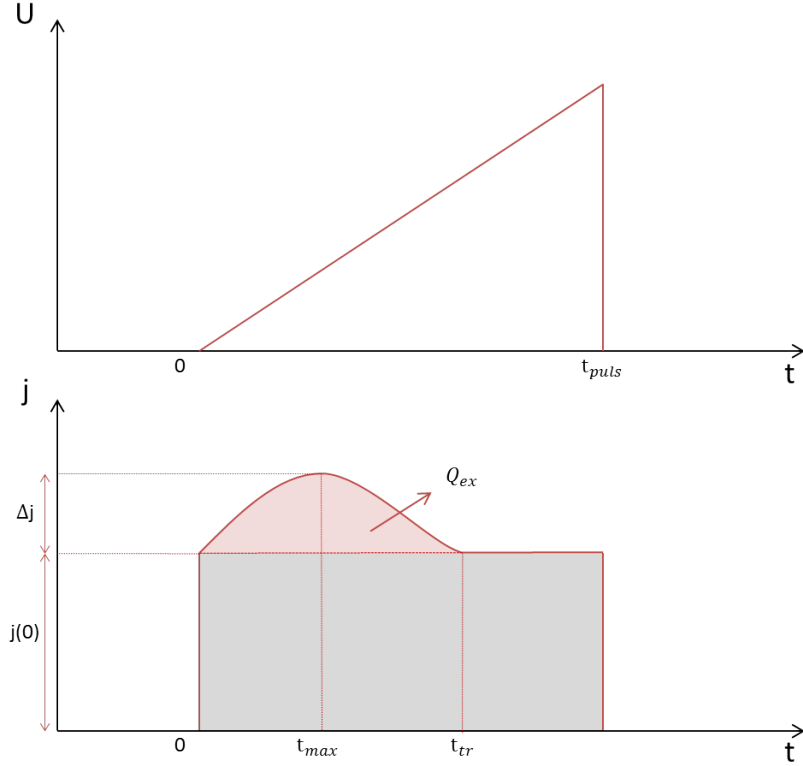
Extraktion av laddningar med en linjärt ökande spänning eller CELIV-metoden (från engelskans *charge extraction by linearly increasing voltage*) är en metod som används för att studera laddningstransport i organiska halvledarmaterial. CELIV-metoden är speciellt användbar eftersom man ur en mätning i princip kan extrahera information om mobilitet, laddningskoncentration och provets tjocklek. Det krävs i allmänhet en blockerande kontakt för att inte den extraherade laddningstätheten ska döljas av en injektionsström.

C.1 Grundläggande antaganden

Grundprincipen för CELIV-metoden illustreras i figur C.1 och baserar sig på att en i tiden linjärt ökande spänning appliceras över provet för att extrahera rörliga laddningsbärare. En analytisk beskrivning av metoden, motsvarande den ursprungliga härledningen av Juška et al. [92], kommer att presenteras. Härledningen görs för hål, men kan göras helt analogt för elektroner med motsvarande resultat.

Laddningarna antas röra sig längs x -axeln som här definieras att gå genom provet som har en tjocklek L . För att beräkna den extraherade strömtätheten antas att det finns en blockerande kontakt i punkten $x = 0$ och en ohmsk kontakt i punkten $x = L$. Vidare antas att det inte finns något inbyggt fält, eller att det kan kompenseras med en applicerad bakgrundsspänning, så att energibanden är horisontala och laddningsfördelningen homogen innan den linjärt ökande spänningspulsen appliceras.

Ett material där hålmobiliteten är mycket högre än elektronernas mobilitet betraktas och som en följd av detta kan elektronerna behandlas som stationära laddningar. Detta är vad som normalt antas om en p-dopad halvledare. Mobiliteten antas vara konstant genom provet som är linjärt och isotropt med tätheten p av fria laddningsbärare (hål) i termodynamisk jämvikt. För ett sådant material kan ett analytiskt uttryck för strömtransienten härledas ur Maxwells ekvationer om man



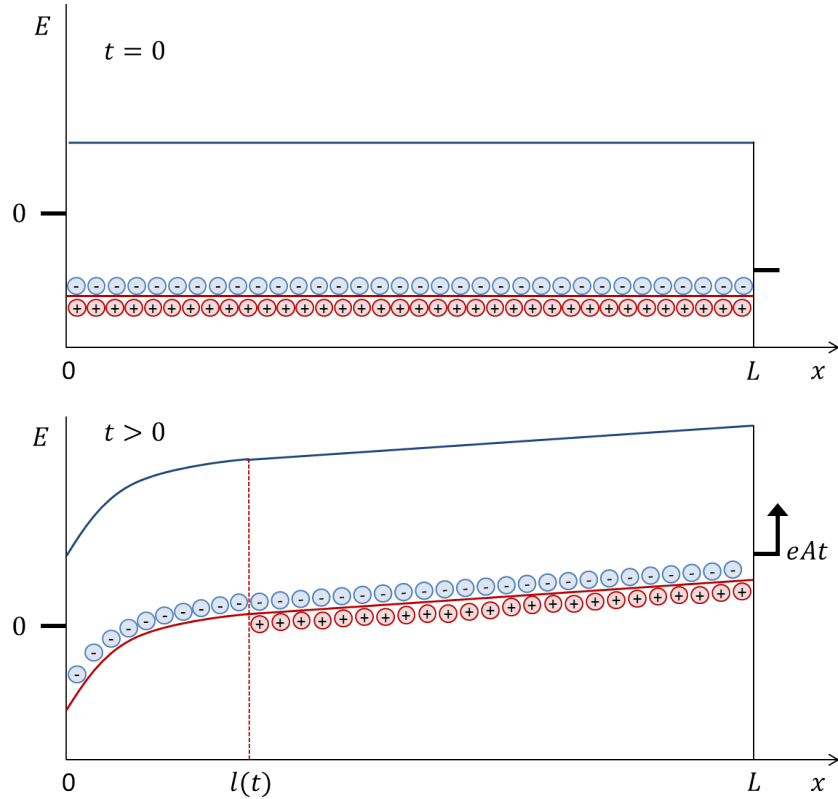
Figur C.1: En schematisk illustration av CELIV metoden. Den övre grafen visar den applicerade spänningen som funktion av tiden och den nedre visar den motsvarande strömtätheten. Den gråa ytan i den nedre grafen är den kapacitiva responsen och den röda ytan motsvarar de extra-erade rörliga laddningarna Q_{ex} som ger upphov till en strömtäthet med maxvärdet Δj vid tiden t_{max} .

kan anta att totalströmmen är en hålström given av ekvation (1.3) där diffusionstermen negligeras. Diffusionstermen kan negligeras när den totala spänningen är stor i förhållande till $k_B T/e$ [22].

En i tiden linjärt ökande spänning appliceras vid kontakten i $x = 0$ vid tiden $t = 0$ vilket leder till att de rörliga (positiva) laddningsbärarna rör sig mot och extraheras vid kontakten i $x = L$. Ett utarmningsområde med längden $l(t)$ bildas vid kontakten i $x = 0$ då injektionen antas vara negligerbar, vilket illustreras i figur C.2. Efter tiden t_{tr} har alla rörliga laddningar extraherats och utarmningsområdet uppfyller därför $l(t_{tr}) = L$. Dessutom gäller $l(0) = 0$.

Innan den linjärt ökande spänningspulsen appliceras antas provet vara elektriskt neutralt och den totala laddningstätheten är noll. Då utarmningsområdet växer och hål extraheras kommer okompenserade negativa laddningar att lämnas kvar och den totala laddningstätheten $\rho(x,t)$ kommer därför att ges av

$$\rho(x,t) = \begin{cases} -ep & \text{för } 0 \leq x \leq l(t) \\ 0 & \text{för } l(t) < x \leq L \end{cases} \quad (\text{C.1})$$



Figur C.2: En schematisk illustration av energibanden. Det övre diagrammet visar banden innan det att den linjärt ökande spänningen har applicerats. Banden antas vara flata så att de stationära elektronerna och de rörliga hålen är jämnt fördelade. Det undre diagrammet visar banden när den linjärt ökande spänningspulsen appliceras och laddningar har börjat extraheras vid kontakten i $x = L$.

där e är elementarladdningen. Laddningsfördelningen illustreras i figur C.2.

C.2 Den transienta strömmen

En integration av den endimensionella kontinuitetsekvationen, given i ekvation (1.11) med laddningstätheten i ekvation (C.1), ger

$$j_f(L,t) - j_f(0,t) = -\frac{\partial}{\partial t} \int_0^L \rho(x,t) dx = ep \frac{dl(t)}{dt} \quad (\text{C.2})$$

där termen $j_f(0,t) = 0$ eftersom kontakten i $x = 0$ antas vara blockerande. Kontakten i $x = L$ antas vara ohmsk och Ohms lag ger att $j_f(L,t) = \sigma E(L,t)$, där $\sigma = ep\mu$ är konduktiviteten och μ är mobiliteten. Därmed fås, genom insättning i ekvation (C.2), uttrycket

$$E(L,t) = \frac{1}{\mu} \frac{dl(t)}{dt} \quad (\text{C.3})$$

för det elektriska fältet vid kontakten i $x = L$.

Det elektriska fältet kan lösas ur Gauss lag (ekvation (1.15)) genom direkt integration, vilket ger

$$E(x,t) = \begin{cases} E(0,t) - \frac{epx}{\epsilon} & \text{för } 0 \leq x \leq l(t) \\ E(L,t) & \text{för } l(t) \leq x \leq L. \end{cases} \quad (\text{C.4})$$

En linjärt ökande spänning över provet, som applicerad vid tiden $t = 0$, kan skrivas som en linjärt ökande potentialskillnad mellan kontaktorna

$$\phi(0,t) - \phi(L,t) = At \quad (\text{C.5})$$

där $\phi(x,t)$ är den elektriska skalärpotentialen och A är en konstant som beskriver hur snabbt spänningen ökar. Eftersom $E(x,t) = -\frac{\partial\phi(x,t)}{\partial x}$ fås genom integration att

$$\begin{aligned} At = \phi(0,t) - \phi(L,t) &= \int_0^L E(x,t) dx \\ &= \int_0^{l(t)} \left(E(0,t) - \frac{epx}{\epsilon} \right) dx + \int_{l(t)}^L E(L,t) dx \\ &= (E(0,t) - E(L,t))l(t) + E(L,t)L - \frac{ep l^2(t)}{2\epsilon} \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

och efter insättning ekvation (C.3) och ekvation (C.4) fås den så kallade Riccati-ekvationen för $l(t)$

$$\frac{dl(t)}{dt} + \frac{\sigma}{2\epsilon L} l^2(t) = \frac{\mu At}{L}. \quad (\text{C.7})$$

Den totala strömtätheten definierad i ekvation (1.16) kan, om man endast beaktar driftströmmen, skrivas som

$$j(t) = \sigma(x,t)E(x,t) + \epsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} \quad (\text{C.8})$$

där $\sigma(x,t) = 0$ i utarmningsområdet $0 \leq x \leq l(t)$ eftersom det saknas rörliga laddningsbärare. Integrerar man ekvation (C.8) över x och delar längden L fås

$$\begin{aligned} j(t) &= \frac{\sigma}{L} \int_{l(t)}^L E(x,t) dx + \frac{\epsilon}{L} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^L E(x,t) dx \\ &= \sigma E(L,t) \frac{(L - l(t))}{L} + \frac{\epsilon}{L} \frac{\partial}{\partial t} (\phi(0,t) - \phi(L,t)) \\ &= \frac{\sigma}{\mu} \frac{dl(t)}{dt} \left(1 - \frac{l(t)}{L} \right) + \frac{\epsilon A}{L} \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

genom att använda ekvation (C.3), ekvation (C.4) och ekvation (C.5).

Genom att gruppera om termerna och utnyttja ekvation (C.7) för att uttrycka

tidsderivatan av $l(t)$ kan den extraherade strömtätheten slutligen skrivas som

$$j(t) = \frac{\epsilon A}{L} + \frac{\sigma}{\mu} \left(1 - \frac{l(t)}{L}\right) \left(\frac{\mu A t}{L} - \frac{\sigma}{2\epsilon L} l^2(t)\right). \quad (\text{C.10})$$

För att detta uttryck ska vara användbart behövs ett uttryck för $l(t)$, vilket i princip fås genom att lösa Riccatiekvationen i ekvation (C.7).

C.3 De rörliga laddningarna och den kapacitiva responsen

Den första termen i ekvation (C.10) beskriver den kapacitiva responsen som är en följd av att materialet polariseras och laddningar ackumuleras vid kontakterna och motsvarar provets geometriska kapacitans. Denna term fås explicit ut ur ekvation (C.10) som $j(0)$, det vill säga strömmen vid tidpunkten $t = 0$. Utgående från $j(0)$ kan antingen permittiviteten ϵ eller provets tjocklek L beräknas om en av dem är känd från förut. Provets tjocklek kan exempelvis beräknas enligt

$$L = \frac{A\epsilon}{j(0)} \quad (\text{C.11})$$

och genom att lösa ut permittiviteten ur ekvation (C.11) kan denna beräknas om tjockleken L är känd.

Den andra termen i högerledet av ekvation (C.10) är den transienta delen av strömtätheten, $\Delta j(t) = j(t) - j(0)$, som uppstår som en följd av att de fria laddningarna rör sig och extraheras. Efter tiden t_{tr} har alla fria laddningar extraherats och strömtätheten $\Delta j(t) = 0$ eftersom $l(t) = L$ för $t \geq t_{tr}$ och strömmen återgår därför till det konstanta värdet $j(0)$.

Konduktiviteten σ kan evalueras utgående från den initiala förändringen av den extraherade strömtätheten. Eftersom $l(0) = 0$ fås

$$\left. \frac{dj(t)}{dt} \right|_{t=0} = \frac{\sigma A}{L} = \frac{\sigma j(0)}{\epsilon} \quad (\text{C.12})$$

genom att derivera ekvation (C.10) med avseende på tiden. Konduktiviteten kan därmed uttryckas som

$$\sigma = \epsilon \left. \frac{dj(t)/j(0)}{dt} \right|_{t=0}. \quad (\text{C.13})$$

Genom att integrera strömtransienten given i ekvation (C.9) över pulslängden

och subtrahera det kapacitiva steget fås

$$\int_0^{t_{tr}} [j(t) - j(0)] dt = \int_0^L \frac{\sigma}{\mu} \left(1 - \frac{l(t)}{L}\right) dl(t) = \frac{epL}{2} \quad (\text{C.14})$$

och den extraherade laddningstätheten kan lösas ut som

$$p = \frac{2}{eL} \int_0^{t_{tr}} [j(t) - j(0)] dt. \quad (\text{C.15})$$

C.3.1 Approximativa uttryck för mobiliteten

Ekvation (C.7) är ett specialfall av den allmänna Riccattiekvationen. Detta specialfall har en analytisk lösning, som härleds i bilaga D, men lösningen går inte att invertera analytiskt. Användbara uttryck för att beräkna mobiliteten kan härledas genom att göra vissa antaganden. För låg konduktivitet kan man anta att $t_{tr} \ll \tau_\sigma$ där $\tau_\sigma = \epsilon/\sigma$ är den dielektriska relaxationstiden. Detta innebär att den andra termen i vänsterledet av ekvation (C.7) kan negligeras och ekvationen kan då lösas med avseende på $l(t)$ genom direkt integration. Görs detta med antagandet att $l(0) = 0$ fås det paraboliska uttrycket

$$l(t) = \frac{\mu A}{2L} t^2 \quad (\text{C.16})$$

för $t < t_{tr}$. Genom att kräva att $l(t_{tr}) = L$ kan tiden t_{tr} lösas ut som

$$t_{tr} = \sqrt{\frac{2}{\mu A}} L. \quad (\text{C.17})$$

Samma uttryck kan härledas genom att anta $dx/dt = \mu E = \mu At/L$ och integrera med avseende på tiden.

Genom att använda det approximativa uttrycket för $l(t)$ givet i ekvation (C.16) kan ekvation (C.10) skrivas som

$$j(t) = \begin{cases} \frac{A\epsilon}{L} + \frac{\sigma At}{L} \left(1 - \frac{t^2}{t_{tr}^2}\right) & \text{för } t \leq t_{tr} \\ \frac{A\epsilon}{L} = j(0) & \text{för } t > t_{tr}. \end{cases} \quad (\text{C.18})$$

Beloppet av strömtätheten når ett maximum vid tiden t_{max} , vilken kan beräknas genom att kräva att tidsderivatan av strömtätheten $j(t)$ i ekvation (C.18) försvinner. Detta leder till uttrycket

$$t_{max} = \frac{t_{tr}}{\sqrt{3}} = \sqrt{\frac{2}{3\mu A}} L \quad (\text{C.19})$$

varifrån mobiliteten kan lösas ut som

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{L^2}{At_{max}^2}. \quad (\text{C.20})$$

Samma resultat fås även genom att göra en serieutveckling i första ordning av den exakta lösningen till Riccatiekvationen given i ekvation (D.4) [108].

Beräknar man förhållandet mellan den transitiva strömtäthetens största värde $\Delta j(t_{max})$ och den kapacitiva strömtätheten $j(0)$ får man för låg konduktivitet uttrycket

$$\frac{\Delta j(t_{max})}{j(0)} = \frac{j(t_{max}) - j(0)}{j(0)} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \frac{t_{tr}}{\tau_\sigma} < 1. \quad (C.21)$$

Den sista olikheten kommer från antagandet att $t_{tr} < \tau_\sigma$. Ekvation (C.21) ger därmed en möjlighet att experimentellt uppskatta om man är i rätt regim genom att kontrollera att $\Delta j(t_{max}) < j(0)$.

För hög konduktivitet kan uttrycket

$$\mu = \frac{\tau_\sigma d^2}{At_{max}^2} \quad (C.22)$$

härledas [92, 109]. Det här fallet karakteriseras av förhållandet

$$\frac{\Delta j(t_{max})}{j(0)} > 1. \quad (C.23)$$

För medelhög konduktivitet, eller

$$\frac{\Delta j(t_{max})}{j(0)} \approx 1, \quad (C.24)$$

går det inte att analytiskt härleda ett uttryck för mobiliteten. Ett numeriskt uttryck för mobiliteten har dock härletts av Juška et al. [109, 110]. Vid medelhög konduktivitet ges mobiliteten approximativt av

$$\mu = \frac{2L^2}{3At_{max}^2 [1 + 0,36 \frac{\Delta j}{j(0)}]} \quad (C.25)$$

vilket är samma uttryck som ekvation (C.20) med en numeriskt beräknad korrektionsfaktor.

Bilaga D

Analytisk lösning av Riccatiekvationen

Riccatiekvationen är en icke-linjär differentialekvation som saknar en exakt allmän lösning [111]. Ekvation (C.7) är dock ett specialfall av Riccatiekvationen för vilken en analytisk lösning existerar. Multipliceras båda leden i ekvation (C.7) med $\sigma/(2\epsilon L)$ fås

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\sigma}{2\epsilon L} l(t) \right) + \left(\frac{\sigma}{2\epsilon L} l(t) \right)^2 = \frac{\sigma \mu A t}{2\epsilon L^2}. \quad (\text{D.1})$$

Genom att göra substitutionerna

$$\frac{\sigma}{2\epsilon L} l(t) = \frac{u'(t)}{u(t)} \quad (\text{D.2a})$$

$$s = \frac{\mu \sigma A}{2\epsilon L^2} \quad (\text{D.2b})$$

kan ekvation (D.1) skrivas som

$$u''(t) - stu(t) = 0. \quad (\text{D.3})$$

Detta är den så kallade Airyekvationen och lösningen till denna differentialekvation ges av en linjärkombination av Airyfunktionerna $Ai(\sqrt[3]{st})$ och $Bi(\sqrt[3]{st})$ [112].

Den allmänna lösningen till ekvation (C.7) kommer därför att ges av

$$l(t) = \frac{2\epsilon L}{\sigma} \frac{c_1 \frac{d}{dt} Ai(\sqrt[3]{\frac{\mu \sigma A}{2\epsilon L^2} t}) + c_2 \frac{d}{dt} Bi(\sqrt[3]{\frac{\mu \sigma A}{2\epsilon L^2} t})}{c_1 Ai(\sqrt[3]{\frac{\mu \sigma A}{2\epsilon L^2} t}) + c_2 Bi(\sqrt[3]{\frac{\mu \sigma A}{2\epsilon L^2} t})} \quad (\text{D.4})$$

där konstanterna c_1 och c_2 väljs så att randvillkoren uppfylls [108]. Ekvation (D.4) ger en komplett analytisk beskrivning av extraktionslängden $l(t)$, men eftersom analytiska inversa funktioner till Airyfunktionerna saknas går det inte att invertera ekvationen för att komma åt mobiliteten.