
SUBSTITUIERTE PERYLENDIIMIDE ALS ELEKTRONEN- AKZEPTOREN IN ORGANISCHEN SOLARZELLEN

Dissertation zur Erlangung des Grades

"Doktor der Naturwissenschaften"
im Promotionsfach Chemie



JOHANNES GUTENBERG
UNIVERSITÄT MAINZ

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Valentin Bernhard Kamm

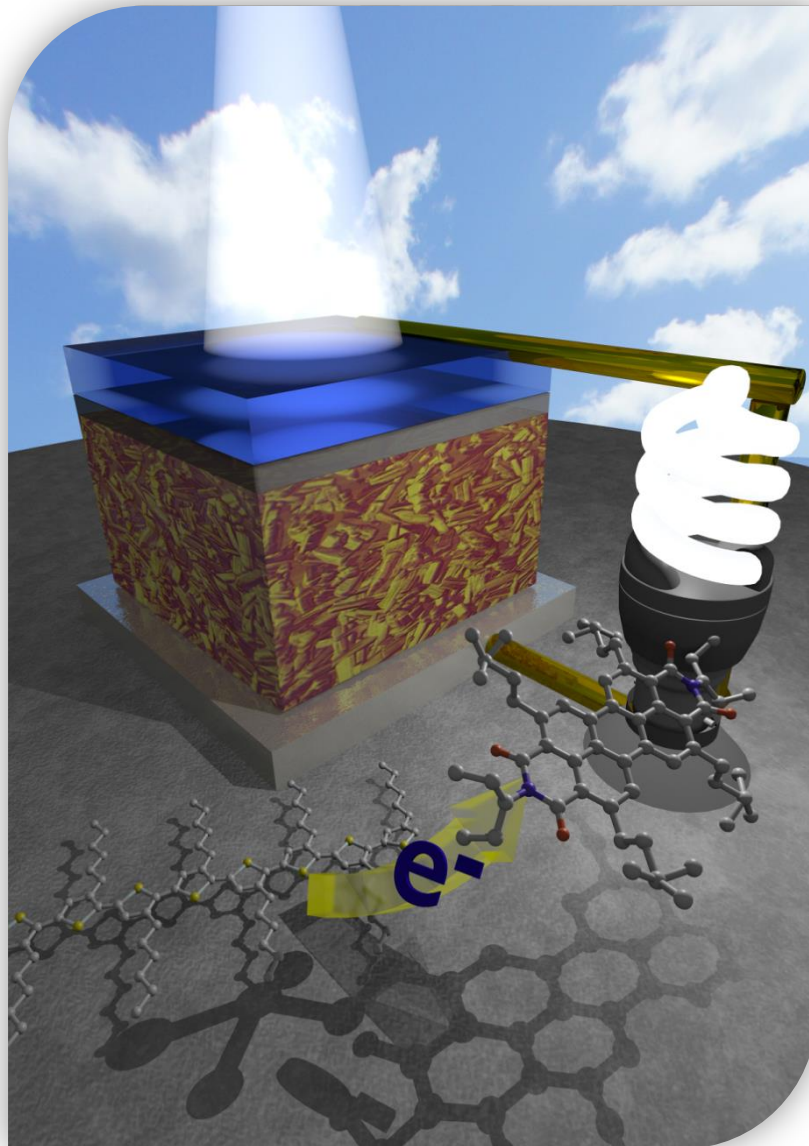
Geboren am 1. Dezember 1981 in Dachau

Mainz, den 1. Juli 2013

Gutachter

Dr. Frédéric Laquai

Prof. Dr. Thomas Basché



Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit ohne unerlaubte externe Hilfe erstellt habe und nur die Quellen verwendet habe, die in der Arbeit kenntlich gemacht wurden. Alle Textstellen, die inhaltlich oder wörtlich aus anderen Arbeiten entnommen wurden, wurden dementsprechend genau gekennzeichnet. Darunter fallen ebenfalls Zeichnungen, Skizzen und bildliche Darstellungen. Diese Arbeit wurde weder in gleicher oder in anderer Form als Prüfungsleistung vorgelegt. Ebenfalls wurde diese Arbeit weder im Ganzen noch in Teilen bei einer anderen Fakultät oder in einem anderen Fachbereich eingereicht.

Valentin Kamm

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird mithilfe verschiedener spektroskopischer Experimente, morphologischer Untersuchungen und elektrischer Charakterisierung die Eignung von Perylendiimiden als Akzeptoren in organischen Solarzellen untersucht. Ziel dieser Arbeit ist es die photophysikalischen Eigenschaften von Perylendiimid-Derivaten zu verstehen und durch geeignete Substitution zu verbessern. Das Verständnis soll helfen, neue Akzeptormaterialien für organische Solarzellen mit Hilfe eines zielgerichteten Designs zu entwickeln. Um Struktur-Morphologie-Eigenschafts-Beziehungen herzustellen, wurden zunächst kovalent verbundene Dyaden untersucht, die es ermöglichen, die photophysikalischen Prozesse bei gegebener Donator-Akzeptor Ordnung mit der Nanomorphologie zu korrelieren. Anschließend wurden die photophysikalischen Eigenschaften neuer *ortho*-substituierter Perylendiimid Derivate und die Auswirkungen dieser Substitution im Festkörper charakterisiert. Diese neuartigen Perylendiimid-Derivate zeigten in Kombination mit einem Donatorpolymer in organischen Solarzellen eine Verdopplung der Effizienz gegenüber bereits bekannten Perylendiimiden. Die verbleibenden Verlustkanäle konnten weiterhin durch Untersuchung der in der Solarzelle stattfindenden Prozesse einzeln nachgewiesen werden, und es wurde ein indirekter Beweis erbracht, dass die Erzeugung freier Ladungsträger ein effizienzlimitierender Prozess in Perylendiimid-basierten Solarzellen ist.

Danksagung

Diese Arbeit konnte ich nicht allein erstellen. Deswegen möchte ich mich an dieser Stelle bei einigen Leuten bedanken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Als erstes gilt mein Dank Frédéric Laquai. Man kann sich keinen besseren Betreuer als Doktorand wünschen. Stets war seine Tür offen für Fragen und auch immer hilfsbereit im Labor. Auch hat er sehr viel Zeit mit den Korrekturen von Postern, Manuskripte, Texte und nicht zuletzt mit dieser Arbeit verbracht. Zusätzlich sind wir und die Gruppe uns außerhalb der Arbeit durch viele Unternehmungen näher gekommen. Ferner möchte ich mich für das Erstellen seines Gutachtens bedanken. Hierfür möchte ich mich ebenfalls bei Prof. Dr. Thomas Basché bedanken.

Besonderer Dank geht auch an meine Kollegen, die ich inzwischen lieber als Freunde bezeichne. Der Platz reicht nicht aus um mit Worten ihrer Unterstützung gerecht zu werden. Diese erstreckte sich von einfachen doch zielgerichteten Gesprächen bis dazu, dass sie in schwierigen Zeiten wie eine rechte Hand für mich waren. Namentlich möchte ich sie in der Reihe nenne in der ich sie kennengelernt habe: Ralf Mauer, Hun Kim, Michael Meister, Ian Howard, Robert Tilch, Fabian Etzold, Hannah Mangold, Clare Dyer-Smith, Yoojin Kim, Julian Ochsmann und Dominik Gehrig. Nie werde ich unsere gemeinsamen Ausflüge vergessen, egal ob es die Straßen von Tiny Town, des Rheingau oder in der Welt verteilte Städte waren. Doch es gibt noch viel zu erkunden!

Wichtig für das Erstellen dieser Arbeit waren auch Michael Hansen, Lukas Dössel, Wojtek Pisula und Glauco Battagliarin. Sie konnten die Arbeit mit mir fremden Fachgebieten erweitern und helfen ein schlüssiges Bild zu erstellen.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei den immer hilfsbereiten Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung und im Besonderen bei Alfons Becker. Eine mürrische und lieblose Arbeitseinstellung ist ihnen fremd.

Überdies möchte ich mich bei der beständigen Unterstützung meiner Familie bedanken. Sie hat stets mir geholfen meine Gedanken wieder gerade zu rücken und mir viele Sorgen

abzunehmen. Ebenfalls froh bin ich auch über die Begeisterungsfähigkeit meiner Schwester für Literatur, die sie als Zielgruppe verfehlt hat. Auch bedanken möchte ich mich bei Barbara Geißler, die meine Beziehung zu dieser Arbeit im privaten sehr gut widerspiegeln konnte.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Theorie	5
2.1	Pi-konjugierte Moleküle	5
2.2	Exzitonenmodelle	7
2.2.1	Absorption von Licht	9
2.2.2	Angeregte Zustände in organischen Molekülen	11
2.2.3	Molekülwechselwirkungen/Aggregation	14
2.3	Energietransferprozesse	18
2.4	Elektrische Ladungen in organischen Halbleitern	20
2.4.1	Polaronen und Ladungstransfer	21
2.4.2	Elektronentransfer	23
2.4.3	Erzeugung freier Ladungsträger	26
2.5	Organische Solarzellen	29
3	Experimentelle Methoden	33
3.1	Herstellung von organischen Solarzellen	33
3.2	Charakterisierung organischer Solarzellen	34
3.2.1	Stromspannungskennlinien und Wirkungsgrad der Solarzellen	34
3.2.2	Externe Quanteneffizienz (EQE)	37
3.2.3	Temperaturabhängige Messung von Solarzellen	39
3.3	Stationäre Spektroskopie	39
3.4	Zeitaufgelöste Spektroskopie	40

3.4.1	Transiente Photolumineszenz-Spektroskopie	41
3.4.2	Transiente Absorptionsspektroskopie.....	44
4	Elektronentransferprozesse in HBC-PDI Dyaden	47
4.1	Untersuchte Substanzen.....	48
4.2	Morphologische Untersuchungen an HBC-PDI Dyaden	52
4.3	Photophysikalische Charakterisierung der HBC-PDI Dyaden	54
4.3.1	HBC-PDI Dyaden in Lösung	54
4.3.2	HBC-PDI Dyaden im Festkörper.....	61
4.4	Zusammenfassung	63
5	Photophysikalische Eigenschaften <i>ortho</i> -substituierter Perylendiimide.....	67
5.1	Substitution mit elektronenziehenden Gruppen.....	69
5.1.1	Vergleich der <i>ortho</i> - und <i>bay</i> -Substitution.....	69
5.1.2	<i>ortho</i> -Substitution mit elektronenziehenden Gruppen	75
5.2	Einfluss der <i>ortho</i> -Alkylsubstitution auf das Aggregationsverhalten und die Fluoreszenzeigenschaften	83
5.3	Zusammenfassung	94
6	<i>ortho</i> -Alkyl substituierte PDI-Derivate in organischen Solarzellen.....	97
6.1	Substituierte PDIs in P3HT-Solarzellen	99
6.2	Polymer: C2SW-Alk-PDI Solarzellen	109
6.3	Zusammenfassung	115
7	Temperaturabhängigkeit der Zellenparameter von Polymer:PDI Solarzellen.....	117
7.1	Dunkelstrom	118
7.2	Temperaturabhängigkeit der Stromspannungskennlinie.....	125
7.2.1	Ladungsextraktion	129
7.2.2	Exzitonen-Diffusion zur Grenzfläche	132

7.2.3	Ladungstrennung in PDI-Solarzellen	138
7.3	Zusammenfassung.....	143
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	145
8.1	Zusammenfassung.....	145
8.2	Ausblick.....	149
	Literatur.....	155
	Wissenschaftliche Veröffentlichungen	169
	Abkürzungsverzeichnis.....	171

1 EINLEITUNG

„Expanding access to affordable, clean energy is critical for realizing the MDGs [Millenium Development Goals, Anmk. des Authors] and enabling sustainable development across much of the globe“ (Ban Ki-Moon in [1]).

Diese Aussage traf der UNO-Generalsekretär in einem Bericht anlässlich einer Zusammenkunft der Staatsoberhäupter, um die Ziele des nächsten Millenniums zu definieren. Schon in diesem kurzen Ausspruch wird die Relevanz, die dem Ausbau erneuerbarer Energien zugemessen wird, klar. Erneuerbare Energien bieten die Chance, der gesamten Weltbevölkerung eine Grundsäule Wohlstands zu ermöglichen –und zwar nachhaltig. Um dieses ehrgeizige Ziel realisieren zu können, sieht Ban Ki-Moon einerseits die Politik in der Pflicht. Ebenso groß wie die Hoffnungen, die in erneuerbare Energien gesetzt werden, sind allerdings die Herausforderungen, mit denen wir uns bei ihrem Ausbau konfrontiert sehen. Tatsächlich gestaltet sich die Energiewende durch Wechselwirkungen zwischen Politik, gesellschaftlichem Konsens und Wissenschaft. Auch unsere Gesellschaft befindet sich in einem Übergangsstadium zwischen fossil-nuklearer Energienutzung und der Realisierung einer nachhaltigen Energieversorgung. Dieser Wandel wird von vielen Diskussionen begleitet. Streitgegenstand ist hierbei insbesondere, welche Formen regenerativer Energiegewinnung gefördert und weiter erforscht werden sollen. Stimmen der Kritik weisen darauf hin, dass bisherige verfügbare regenerative Energiequellen mit nicht unerheblichen Problemen behaftet sind. Diese schlagen sich besonders in ihren hohen Kosten nieder. Hierbei ist vornehmlich die Photovoltaik durch zu hohe Kosten in die Kritik geraten [2]. Durch den aufwendigen und energieintensiven Reinigungsprozess von kristallinem Silizium ist eine weitere Kostenoptimierung in der Photovoltaik nur begrenzt möglich. Dies ist nicht nur

allgemein im Hinblick auf die gesellschaftliche Akzeptanz regenerativer Energietechniken problematisch, sondern hemmt auch deren Ausbau in ärmeren Ländern. Dreh- und Angelpunkt der Energiewende ist daher die Erschließung und Optimierung anderer nachhaltiger Energiegewinnungstechniken.

Eine Alternative zur bisherigen Photovoltaik könnten organische Solarzellen sein. Sie versprechen durch eine kostengünstige großflächige Herstellungsmöglichkeit -unter anderem durch „roll-to-roll“ Druckverfahren- eine wirklich günstige Möglichkeit zu sein, um die unbegrenzt verfügbare Sonnenenergie in Strom umzuwandeln [3]. Das größte Problem organischer Solarzellen ist allerdings ihre bislang unzureichende Effizienz. Zwar wurden hier insbesondere im letzten Jahrzehnt große Fortschritte gemacht: so ist die Effizienz, die organische Solarzellen erreichen, in den letzten 10 Jahren von anfänglichen 2,5% auf über 10% gesteigert worden. Allgemein wird allerdings eine für eine Kommerzialisierung notwendige Effizienz von 15% als Richtwert angenommen. Der am intensivsten verfolgte Weg, um die Effizienz zu erhöhen, ist die Entwicklung neuer Materialien, die im nahinfraroten Spektrum Licht absorbieren können, und mit einem Fulleren-Derivat gemischt werden. Hier sind Effizienzen von über 10% möglich [4]. Um die Absorption weiter zu erhöhen, ist man dazu übergegangen, eine optimierte Struktur aus zwei oder mehreren aufeinander abgestimmten Einzelsolarzellen, die ein komplementäres Absorptionsspektrum besitzen, aufzubauen. Ein Beispiel hierfür sind Tandem-Zellen. Heliatek, ein Pionier in der Forschung an organischen Solarzellen, schafft mit dieser Herangehensweise Effizienzen von über 12%. Die Komplexität dieser Struktur birgt allerdings den großen Nachteil, dass sie nur mit kostenaufwändigen Herstellungsmethoden realisiert werden kann und sich somit nicht für eine flächendeckende Energieversorgung eignet.

Nachdem die einzelnen Schichten der Tandemsolarzellen immer aus einer Mischung eines optisch aktiven Materials und eines Fulleren-Derivats, welches kaum zur Absorption beiträgt, bestehen, ist eine Möglichkeit der Optimierung, das Fulleren-Derivat ebenfalls durch ein absorbierendes Material mit einem komplementären Absorptionsspektrum zu ersetzen und dadurch die zweite Solarzelle einzusparen. Hieraus ergibt sich zudem ein weiterer positiver Nebeneffekt. Da auch die Synthese von

Fullerenen anspruchsvoll und damit kostenintensiv ist, könnte eine Abkehr von Fullerenen die Kosten organischer Solarzellen weiter senken. Dass bislang trotzdem weiterhin Fulleren als Akzeptormaterial verwendet wird, liegt daran, dass bei Verwendung alternativer Akzeptormaterialien die Effizienz der Solarzelle im Vergleich zu Fullerenen auf einen Bruchteil absinkt. Bisher konnte noch nicht geklärt werden, warum Fullerene andere Akzeptormaterialien in ihrer Eignung als Akzeptor in organischen Solarzellen übertreffen. In dieser Arbeit werden daher neuartige, auf Perylendiimid basierende Akzeptormaterialien, untersucht. Die ersten Perylendiimide wurden bereits von Kardo im Jahr 1913 synthetisiert, haben allerdings erst einige Jahrzehnte später ihren Weg zur Verwendung als Farbstoff gefunden [5]. Ihr bevorzugter Einsatz ist bislang im Autolack, da ihre Stabilität kombiniert mit einer geringen Mobilität der Moleküle und der fehlenden Wasserlöslichkeit sie zu einem stabilen und idealen Farbpigment machen [6]. Mit der Entdeckung der organischen Halbleiter erschloss sich allerdings ein neues Anwendungsgebiet: das des Akzeptors in organischen Solarzellen. In dieser Arbeit wird insbesondere versucht aufzuklären, inwiefern diese im Vergleich zu Fullerenen zusätzliche, für die Effizienz limitierende Verlustkanäle, verursachen. Die Analyse soll dazu führen, eine zielgerichtete Synthese von neuen Akzeptormaterialien zu ermöglichen, die sich kostengünstig synthetisieren lassen und effiziente Solarzellen ermöglichen.

Diese Arbeit gliedert sich in acht Kapitel. Das erste Kapitel (Einleitung) gibt eine kurze Beschreibung der Motivation dieser Arbeit wieder und skizziert einen Überblick über die Grundproblematiken nachhaltiger Energiegewinnungstechniken.

In Kapitel zwei (Theorie) wird der theoretische Rahmen für die Diskussion in dem Ergebnisteil gegeben. Nach einer einführenden Beschreibung von organischen Halbleitern wird schrittweise auf die einzelnen Punkte der für die Wandlung von Licht zu Strom notwendigen Prozesse eingegangen. Der erste Schritt ist hier die Absorption, gefolgt von einem Elektronentransfer, welcher zu einer Erzeugung von Ladungen führen kann. Diese müssen vollständig dissoziieren um aus der Solarzelle extrahiert werden zu können.

Die für diese Arbeit verwendeten experimentellen Methoden werden in Kapitel drei (Experimentelle Methoden) aufgezeigt. Hier wird zunächst auf die Charakterisierung von Solarzellen eingegangen und danach der Fokus auf verschiedene spektroskopische Methoden gerichtet, die in dieser Arbeit verwendet wurden, um die Perylendiimide zu charakterisieren.

Kapitel vier (Elektronentransferprozesse in HBC-PDI Dyaden) thematisiert die Frage, ob in sich selbst ordnenden Donator-Akzeptor Dyaden eine effiziente Ladungstrennung möglich ist. Dies wird durch morphologische Studien in Kombination mit spektroskopischen Methoden untersucht.

In Kapitel fünf (Photophysikalische Eigenschaften *ortho*-substituierter Perylendiimide) wird die *ortho*-Substitution von Perylendiimid auf ihre Auswirkungen hinsichtlich intrinsischer Eigenschaften der PDIs untersucht. Der Fokus dabei liegt auf der Untersuchung, ob damit bisherige Verlustkanäle von Perylendiimid beseitigt werden können.

Kapitel sechs (*ortho*-Alkyl substituierte PDI-Derivate in organischen Solarzellen) befasst sich mit der Verwendung dieser Perylendiimide in organischen Solarzellen. Hierzu wurden unterschiedliche Materialkombinationen untersucht. Es wird gezeigt, dass durch die Verwendung der neuen Perylendiimide die Effizienz deutlich gesteigert werden kann.

Welche Beschränkungen weiterhin, auch für die modifizierten Perylendiimide, bestehen und warum sie im Vergleich zu Fullerenen niedrigere Effizienzen liefern, wird in Kapitel sieben (Temperaturabhängigkeit der Zellenparameter von Polymer:PDI Solarzellen) diskutiert. Hier wird durch Untersuchung der Solarzellen gezeigt, was organische Solarzellen mit Perylendiimid als Akzeptormaterial in ihrer Effizienz beschränkt.

Abschließend werden in Kapitel acht (Zusammenfassung und Ausblick) die Ergebnisse zusammengefasst und eine persönliche Einschätzung gegeben, wie sich das Design zukünftiger Perylendiimide verändern muss, um eine weitere Effizienzsteigerung möglich zu machen.

2 THEORIE

2.1 PI-KONJUGIERTE MOLEKÜLE

In dieser Arbeit werden elektronische Prozesse in organischen Molekülen betrachtet. Als organische Moleküle werden chemische Verbindungen bezeichnet, die Kohlenstoffatome beinhalten. Bei einem einzelnen Kohlenstoffatom besetzen die Elektronen im Grundzustand die $1s^2 2s^2 2p^2$ -Orbitale. Wenn das Kohlenstoffatom eine chemische Bindung eingeht, führt die dadurch frei werdende Energie zur Entstehung von sp^3 -Hybrid-Orbitalen. Somit entsteht ein tetraedrisch degeneriertes Orbitalsystem. Das einfachste Beispiel hierfür ist das Methan-Molekül. Durch diese Entartung haben die sp^3 -Bindungen zwischen den Kohlenstoff- und den Wasserstoffatomen einen Winkel von $109,5^\circ$ zueinander.

Eine weitere Form der Hybridisierung des Kohlenstoffatoms ist die sp^2 -Hybridisierung. In diesem Fall wird eines der drei p -Orbitale nicht hybridisiert, während die restlichen beiden p -Orbitale zusammen mit dem s -Orbital ein in einer Ebene befindliches Orbital-System ausbilden. Der Winkel zwischen den degenerierten Orbitalen ist in diesem Fall 120° . Bindungen, die aus diesen Orbitalen entstehen, werden als σ -Bindungen bezeichnet. Das übriggebliebene – nicht an der Hybridisierung beteiligte Orbital - wird üblicherweise als p_z -Orbital bezeichnet. Dieses p_z -Orbital steht senkrecht auf der koplanaren Ebene der σ -Bindungen und ist für die organischen Halbleiter essentiell, da es sogenannte π -Bindungen mit benachbarten Kohlenstoffatomen ausbilden kann. Der einfachste Vertreter für ein Molekül mit einem derartigen π -Orbital ist das

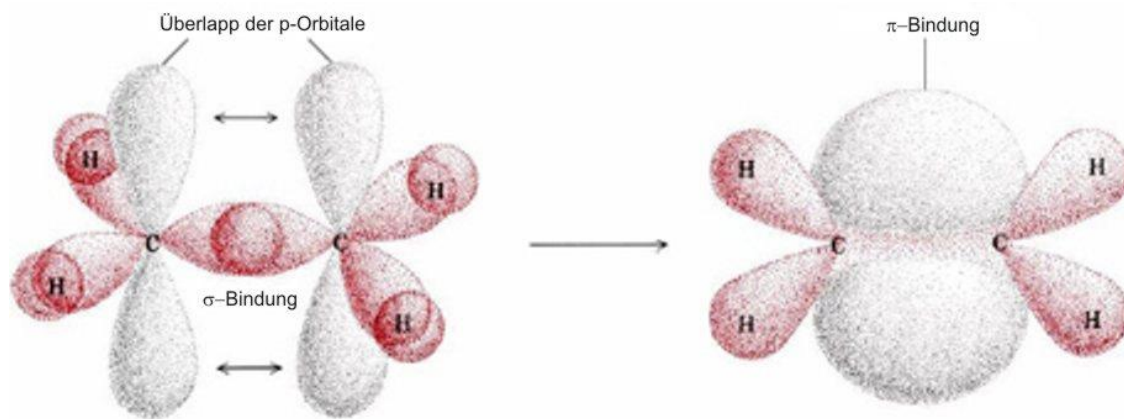


Abbildung 2.1: Doppelbindung eines Ethenmoleküls. Jeweils eines der sp^2 -Orbitale der Kohlenstoffatome bildet die σ -Bindung (links) aus. Die p_z -Orbitale der Kohlenstoffatome überlappen und bilden die schwache π -Bindung [7].

Ethenmolekül (siehe Abbildung 2.1). Generell werden Doppelbindungen, welche aus einer σ - und einer π -Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen bestehen, durch dieses Modell der sp^2 -Hybridisierung beschrieben.

Das besondere an der π -Bindung ist, dass im Falle einer alternierenden Sequenz von Einfach- und Doppelbindungen sich eine stark delokalisierte Elektronenwolke ausbildet, wie z.B. bei dem Benzolmolekül. Hier ist das π -Elektronensystem oberhalb und unterhalb der Ebene aus Kohlenstoffatomen verteilt. Im Vergleich dazu sind die Elektronen, die das Orbitalsystem der σ -Bindungen ausbilden, in der Ebene des Rings und zwischen den Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen lokalisiert. Diese Art organischer Verbindungen wird auch als konjugierte aromatische Kohlenwasserstoffe bezeichnet. Mit *konjugiert* wird hier explizit die alternierende Bindungsart beschrieben. Um die elektronischen Übergänge dieser Kohlenwasserstoffe zu untersuchen, ist es in erster Näherung ausreichend, sich auf die π -Elektronen zu beschränken, da das höchstbesetzte Elektronenorbital (HOMO, „highest occupied molecular orbital“) und das niedrigste unbesetzte Elektronenorbital (LUMO, „lowest unoccupied molecular orbital“) aus π -Orbitalen bestehen.

Die Energie des $\pi - \pi^*$ -Übergangs kann vereinfacht als ein Quantentopf (Teilchen im Kasten) beschrieben werden und ist somit von der Größe des konjugierten Systems abhängig. Der Übergang lässt sich durch eine elektromagnetische Welle anregen, wobei


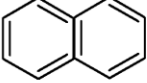
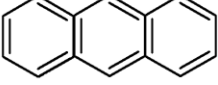
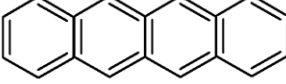
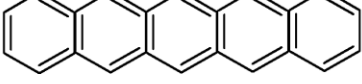
Molekül	Struktur	Absorption bei
Benzol		255nm
Naphtalin		315nm
Anthracen		380nm
Naphtacen		480nm
Pentacen		580nm

Abbildung 2.2: Absorption von verschiedenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Ihr Absorptionsmaximum verschiebt sich mit der Größe ihres delokalisierten π -Systems (frei nach [8]).

ein Elektron aus dem bindenden π - in das antibindende π^* -Orbital gehoben wird. Der Energieunterschied dieser beiden Orbitale ist vergleichbar mit der Energie von Photonen im Bereich des nahinfraroten bis hin zum ultravioletten Licht (siehe Abbildung 2.2). Somit besitzt ein ausgedehnteres konjugiertes System eine höhere Absorptionswellenlänge. Dem Lambert-Beer'schen Gesetz folgend, haben solche Materialien einen Absorptionskoeffizienten von etwa 10^5 cm^{-1} im Festkörper. Ein derartiger Absorptionskoeffizient, kombiniert mit einer spektralen breiten Absorption, macht die konjugierten Moleküle zu einem interessanten Material, um die Energie des Sonnenlichtes zu absorbieren und in photovoltaischen Bauelementen in Strom umzuwandeln [9].

2.2 EXZITONENMODELLE

Die Absorption von Licht führt zu angeregten Zuständen. In einem anorganischen Halbleiter wird ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben. Wenn das Material eine hohe Dielektrizitätskonstante besitzt, entstehen Abschirmeffekte, die die Coulomb-Anziehung des Elektrons und des fehlenden Elektrons in der Elektronenschale abschwächen. Die Fehlstelle des Elektrons wird auch Loch genannt.

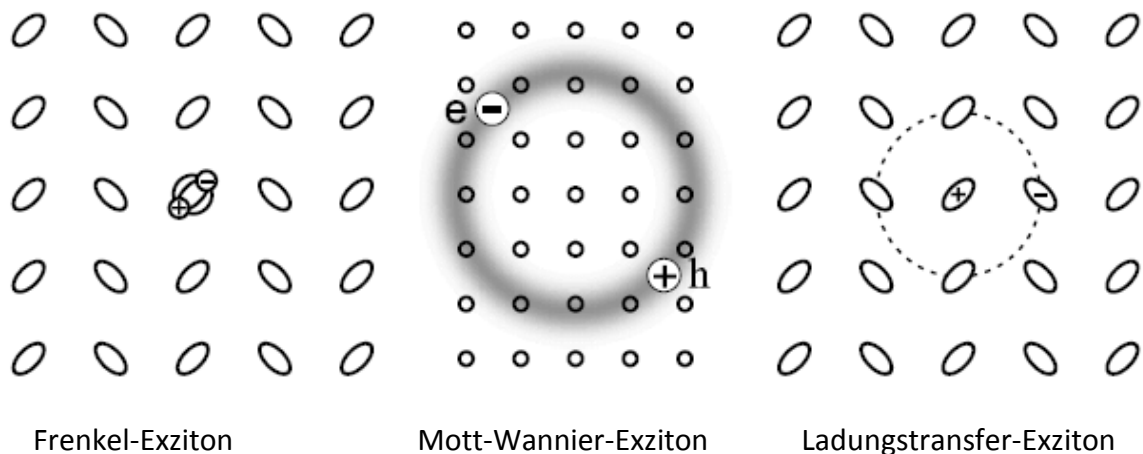


Abbildung 2.3: Verschiedene Exzitonmodelle: das Frenkel-Exziton ist auf einem einzelnen Molekül lokalisiert; der Elektron-Loch-Abstand bei einem Mott-Wannier-Exziton ist um eine Größenordnung größer; Das Ladungstransfer-Exziton ist auf zwei Moleküle aufgeteilt, aber das Elektron-Loch-Paar ist zueinander korreliert [10].

Dies hat zur Folge, dass das Elektron-Loch-Paar bei Raumtemperatur dissoziieren kann und somit freie Ladungen entstehen. Die Trennung der Ladungen ist ein wichtiger Schritt in Solarzellen. Derart schwach gebundene Elektron-Loch Paare werden **Mott-Wannier-Exzitonen** genannt. Die für die Abschirmung hohe Dielektrizitätskonstante von ≥ 12 ist jedoch nur in anorganischen Halbleitern vorhanden.

Organische Halbleiter haben dazu im Vergleich eine wesentlich kleinere Dielektrizitätskonstante von ca. 3-4, was dazu führt, dass das Elektron-Loch-Paar auf einem Molekül lokalisiert und gebunden ist. Auch findet die Absorption nicht zwischen Valenz- und Leitungsband statt, sondern es wird ein Elektron aus dem höchsten besetzten in das niedrigste unbesetzte Orbital eines Moleküls gehoben. Dieser Zustand wird ebenfalls als Exziton bezeichnet, namentlich als **Frenkel-Exziton**. Die hohe Bindungsenergie von ca. 0,5 – 1 eV führt dazu, dass die thermische Energie $k_B T$ bei Raumtemperatur nicht ausreicht, um diese Ladungen zu trennen. Das Exziton lebt so lange, bis es in den Grundzustand durch Abgabe eines Phonons oder eines Photons relaxiert. Jedoch ist das Exziton und die mit ihm gespeicherte Energie mobil und kann sich durch Energietransfer durch den Molekülverbund bewegen (siehe auch Abschnitt 2.3).

Als weitere Klasse von Exzitonen sieht man eine Mischung der vorherigen beiden Exzitonenarten an: Das **Ladungstransfer-Exziton**. Hier ist das Elektron-Loch-Paar immer noch zueinander durch seine Coulomb-Wechselwirkung korreliert, allerdings ist der Abstand zwischen den beiden Ladungsarten um das Zwei- bis Dreifache erhöht. Sie besitzen weiterhin einen neutralen, dafür aber wesentlich stärker polaren Charakter und auch die Lebenszeiten und Bindungsenergien liegen zwischen denen eines Mott-Wannier- und Frenkel-Exzitons.

Derartige Exzitonen entstehen auch bei der Ladungstrennung von Frenkel-Exzitonen als Zwischen- oder Nebenprodukte in organischen Solarzellen. Dies wird näher in Abschnitt 2.4 ausgeführt.

2.2.1 ABSORPTION VON LICHT

Die verschiedenen Exzitonenmodelle basieren auf verschiedenen Beschreibungen der elektronischen Struktur. Während das Mott-Wannier-Modell von delokalisierten Bändern ausgeht und für diese Beschränkungen einfügt, wird in dem Frenkel-Modell von einzelnen Elektronengruppen ausgegangen, die mit ihrer Wiederholeinheit in Zusammenhang stehen [11].

Das HOMO ist dabei in jeder Wiederholeinheit im Grundzustand mit zwei Elektronen besetzt. Aufgrund des Pauli-Prinzips müssen die Spins der Elektronen antiparallel sein. Wenn nun eines der antiparallelen Elektronen durch ein Photon in ein Orbital mit höherer Energie gehoben wird, ist die Spinrichtung davon nicht betroffen. Somit bleibt auch die Spinquantenzahl ($S = \sum s_i$ mit $s_i = +\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$) erhalten. Da sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand die Multiplizität ($M = 2S + 1$) gleich eins ist, werden beide Zustände als Singulett-Zustände bezeichnet. Der Übergang zwischen den beiden wird dementsprechend Singulett-Singulett-Übergang genannt. Dabei wird üblicherweise der Grundzustand mit S_0 betitelt. Die angeregten Zustände werden, nach ihrer Energie geordnet, mit S_1, S_2, \dots, S_n bezeichnet. Im angeregten Zustand kann in manchen Fällen ein Elektron den Spin wechseln, was dazu führt, dass die Multiplizität sich auf drei ändert, da der Gesamtspin S in diesem Fall 1 ist. So ein

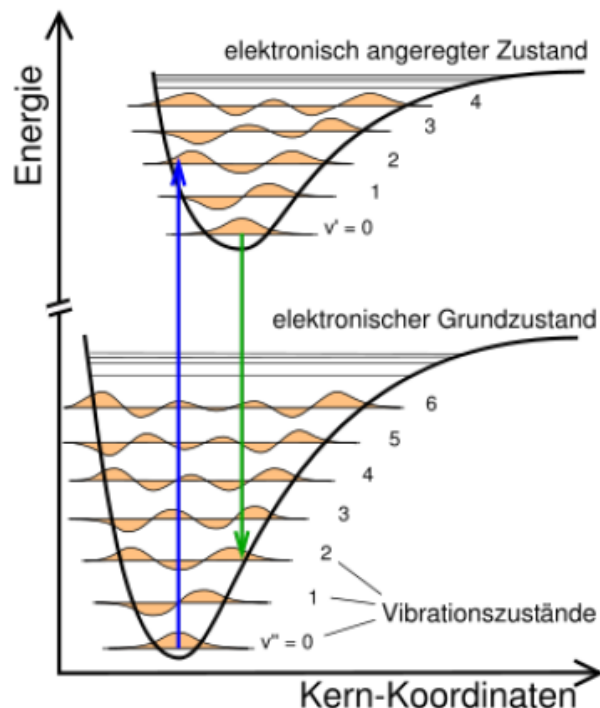


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Zustandsenergien und der zugehörigen Schwingungsniveaus eines Moleküls.

Zustand wird als Triplett-Zustand bezeichnet, da in diesem Fall drei energetisch degenerierte Zustände entstehen. Aufgrund der Hundtschen Regel haben diese Zustände eine niedrigere Energie als die Singulett-Zustände.

Direkte Übergänge aus einem Singulett- in einen Triplett-Zustand sind spinverboten. Dieses Verbot kann jedoch durch eine geeignete Störung aufgehoben werden. Hier wird durch die Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem magnetischen Moment des Kernspins mit dem Orbital des Elektrons eine endliche Wahrscheinlichkeit dieses Übergangs erzeugt. Die Spin-Bahn-Kopplung nimmt mit steigender Kernladungszahl zu und ermöglicht den Übergang zwischen Singulett- und Triplett-Zustand: Das *Intersystem-Crossing* (ISC). Daraus folgt aber auch, dass der direkte Übergang $S_0 \rightarrow T_1$ eine wesentlich geringere Wahrscheinlichkeit besitzt als die Absorption in den ersten angeregten Singulett-Zustand. Deshalb spielt er für die Absorption von Licht in organischen Solarzellen keine Rolle. Die Besetzung von Triplett-Zuständen ist jedoch durch ISC über den Umweg der Singulett-Absorption möglich, was in nachfolgendem Kapitel näher beschrieben ist [12].

Die Absorption eines Photons spielt sich auf einer Zeitskala von ca. 10^{-15} s ab. Während der Absorption und dem Übergang eines Elektrons in einen angeregten Zustand, bleiben, der Born-Oppenheimer Näherung folgend [13], die Kerne während der Anregung ortsfest und relaxieren erst danach in einen neuen Gleichgewichtszustand. Solche Übergänge werden *vertikal* genannt. Dies ist auch in Abbildung 2.4. dargestellt, welche eine Potentialkurve in Abhängigkeit der Kernkonfiguration abbildet.

Wie in Abbildung 2.4 zu sehen, sind vertikale Übergänge in die verschiedenen Schwingungs-Unterniveaus des elektronischen Anregungszustands möglich. Für das Übergangsdipolmoment aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand ist nicht nur die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den elektronischen Niveaus von Bedeutung, sondern auch der Überlapp des vibronischen Ausgangsniveaus mit dem Endniveau. Das Molekül befindet sich bei Raumtemperatur im vibronischen Grundzustand des S_0 -Zustands. Somit wird das Übergangsmoment durch das Überlappintegral dieses Niveaus mit den vibronischen Unterniveaus der angeregten Zustände moduliert. Dadurch sind bei einzelnen Molekülen in den Absorptionsspektren die vibronischen Banden der Unterniveaus zu erkennen (siehe Abbildung 2.6). Hierbei werden die Übergänge mit dem vibronischen Ausgangsunterniveau und dem Zielunterniveau durchnummeriert (0-0, 0-1,...)

2.2.2 ANGEREGTE ZUSTÄNDE IN ORGANISCHEN MOLEKÜLEN

Das Perrin-Jablonski-Diagramm (Abbildung 2.5) ist eine gängige Darstellung der elektronischen Zustände und ihrer photophysikalischen Prozesse: Absorption, interne Konversion, Fluoreszenz, Intersystem-Crossing, Phosphoreszenz und Triplett-Triplett-Übergänge. Hier sind auch die vibronischen Unterniveaus eingezeichnet, die mit jedem elektronischen Niveau verknüpft sind. Die Absorption ist hierbei mit einer Dauer von 10^{-15} s der schnellste Prozess. Im Folgenden sollen die Übergänge aufgezeigt werden, die nach Anregung und Erzeugung eines Exzitons im organischen Halbleiter möglich sind.

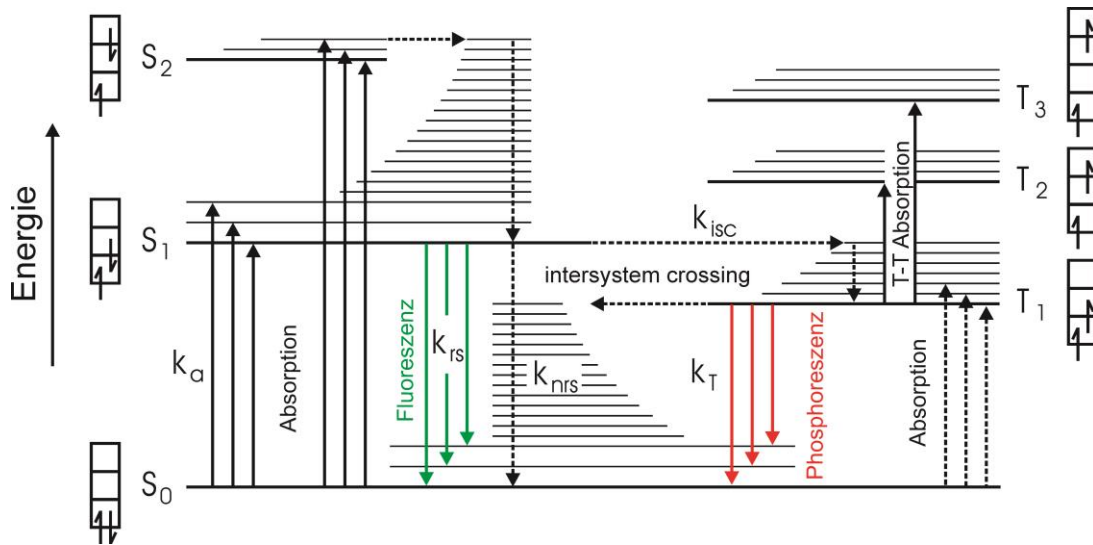


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der elektronischen Niveaus und der beteiligten strahlenden und nichtstrahlenden molekularen Übergänge [14].

Charakteristische Zeiten

Absorption	10^{-15} s
Vibronische Relaxation	10^{-12} - 10^{-10} s
Lebenszeit von S_1	10^{-10} - 10^{-7} s → Fluoreszenz
Intersystem-Crossing	10^{-10} - 10^{-8} s
Interne Konversion	10^{-11} - 10^{-9} s
Lebenszeit von T_1	10^{-6} -1 s → Phosphoreszenz

Nach der Absorption befindet sich das Molekül in einem vibronischen Unterniveau eines angeregten Zustands, von dem es nach der Regel von Kasha in das vibronische Grundniveau des ersten angeregten Zustands relaxiert [15]. Dieser Prozess ist nichtstrahlend und wird *vibronische Relaxation* oder *interne Konversion* genannt (wenn der Singulett-Zustand höher als der S_1 -Zustand ist). Diese durch Phononen an die Umgebung dissipierte Energie bewirkt, dass die Emission zur Absorption rotverschoben ist.

Der direkte strahlende Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ wird *Fluoreszenz* genannt. Der 0-0-Übergang ist der gleiche wie bei der Absorption. Dass der 0-0 Übergang jedoch zusätzlich rotverschoben ist, liegt z.B. an der Lösungsmittelrelaxation. Fluoreszente Farbstoffe besitzen üblicherweise einen Dipolcharakter, welcher sich im angeregten Zustand

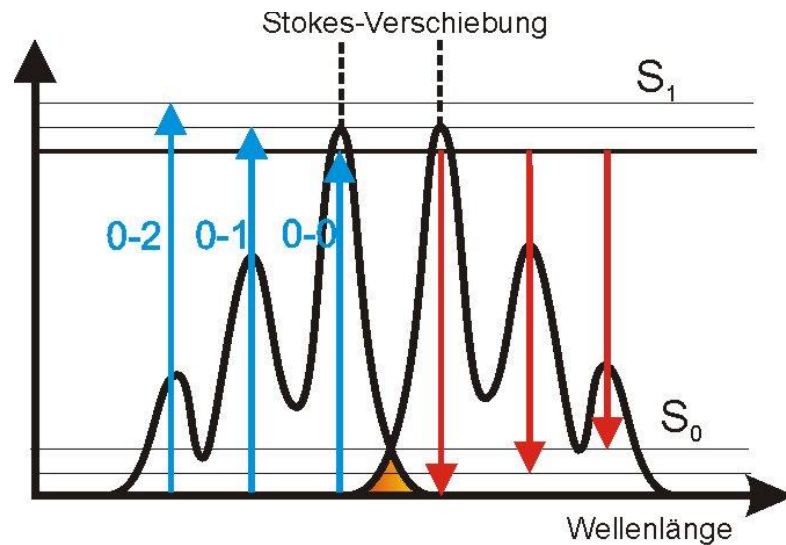


Abbildung 2.6: Absorption und Emission eines idealen Moleküls. Das Absorptionsspektrum ist spiegelbildlich zum Emissionsspektrum. Dabei gehen die Übergänge der Absorption und der Emission von dem jeweiligen vibronischen Grundniveau aus.

verstärkt. Dadurch ist es möglich, dass das Molekül seine Umgebung reorganisiert. Durch den größeren Dipolcharakter im angeregten Zustand findet eine stärkere Reorganisation statt und die Energiedifferenz aus Grundzustand und S_1 -Niveau ist im angeregten Zustand kleiner. Folglich ist die Energie des emittierten Photons reduziert. Dieser Effekt wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet und wird mit dem Energieunterschied der 0-0-Banden quantifiziert (siehe Abbildung 2.6). Die Stokes-Verschiebung ist stark materialabhängig. Zusätzlich sind auf der niederenergetischen Seite der Fluoreszenz die vibronischen Unterniveaus des Grundzustands zu erkennen, welche im idealisierten Fall ein Spiegelbild der Absorptionsbanden sind.

Dabei ist der Prozess der reinen Emission eines Photons ein ähnlich schneller Prozess wie der der Absorption, der Unterschied liegt jedoch in der Verweildauer des Moleküls im S_1 -Zustand. Während die Absorption von außen induziert wird, wird die Fluoreszenz als spontane Emission bezeichnet und der S_1 -Zustand besitzt eine –je nach Material– Lebenszeit von wenigen ps bis zu einigen ns. Bei einer gegebenen Anfangspopulation $\gg 0$ ist die Dynamik des Zerfalls des S_1 -Zustands ähnlich dem eines radioaktiven Zerfalls. Ihr zeitlicher Verlauf ist nach einer festen Anfangspopulation im S_1 -Zustand damit auch exponentiell. Der S_1 -Zustand kann jedoch auch durch ein Photon abgeregt

werden. Dabei entstehen zwei kohärente Photonen. Dieser Prozess, auf dessen Prinzip auch Laser basieren, wird stimulierte Emission genannt. Die Wahrscheinlichkeit für die spontane Emission kann jedoch auch durch sogenannte *Auswahlregeln* reduziert werden. Dabei wird ein Faktor des Übergangsmoments gleich null und somit der Übergang verboten. Diese Verbote können jedoch durch geeignete „Defekte“ mit einer Restwahrscheinlichkeit erlaubt sein.

Ein Beispiel für eine Auswahlregel mit ihrem zugehörigen Defekt ist die *Phosphoreszenz*. Es ist der direkte strahlende Übergang von $T_1 \rightarrow S_0$. Dieser Übergang ist spinverboten. Diese Auswahlregel wird durch die bereits erwähnte Spin-Bahn-Kopplung mit dem Drehimpuls des Atomkerns mit einer gewissen Restwahrscheinlichkeit erlaubt. Es findet somit eine Mischung von Singulett- und Triplett-Zuständen statt. Der „Defekt“ der Spin-Bahn-Kopplung erlaubt den spinverbotenen Übergang $T_1 \rightarrow S_0$. Der Triplett-Zustand ist jedoch weiterhin langlebig und kann bei Raumtemperatur auch durch phononische Wechselwirkungen nichtstrahlend in den Grundzustand zerfallen. Die Mischung der Zustände wird durch eine höhere Kernladungszahl verstärkt ($\propto Z^4$ - Schweratomeffekt). Erst bei starker Spin-Bahn-Kopplung ist der strahlende Übergang auch bei Raumtemperatur beobachtbar. Auch beginnt mit starker Spin-Bahn-Kopplung das Intersystem-Crossing mit der Fluoreszenz zu konkurrieren. Der fluoreszente Zerfallsprozess kann bei starker Spin-Bahn-Kopplung insgesamt durch einen Übergang $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$ mit auftretender Phosphoreszenz ersetzt werden [12].

2.2.3 MOLEKÜLWECHSELWIRKUNGEN/AGGREGATION

Nach der Betrachtung der energetischen Zustände einzelner Moleküle muss man im Falle von Festkörpern auch mögliche Wechselwirkungen zwischen den Molekülen berücksichtigen. Nach Kasha kann man die Zustände als einzelne Dipole annehmen. Diese können mit ihrer Umgebung und auch anderen Molekülen wechselwirken [16]. So ist es möglich, dass ein Molekül aufgrund der Polarität des umgebenden Lösungsmittels seine Farbe ändert. Dieser Effekt wird auch *Solvatochromie* genannt. Auf den gleichen Prinzipien basierend wie die Stokes-Verschiebung wird der angeregte Zustand stärker beeinflusst als der Grundzustand, was meistens eine Herabsetzung seiner

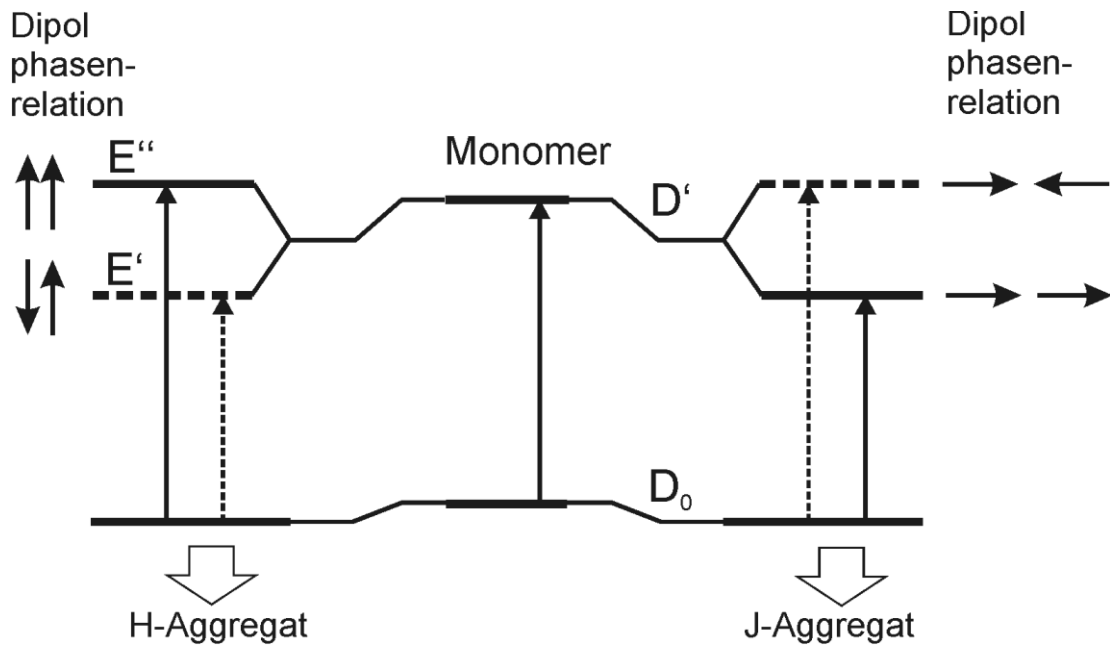


Abbildung 2.7: Energiediagramm für Monomere und Dimere. Hierbei entscheidet die Lage und Richtung der Übergangsdipole über erlaubte und nicht erlaubte Übergänge (frei nach [16]).

Energie zur Folge hat. Somit ist meist eine Rotverschiebung (*Bathochromismus*) mit steigender Polarität des Lösungsmittels zu beobachten, da der Energieunterschied zwischen dem angeregten Singulett-Zustand und dem Grundzustand abnimmt [17].

Die Wechselwirkung der Dipole kann auch zwischen den Molekülen stattfinden. Dabei wird häufig zur Erklärung das Modell eines Dimers herangezogen. Wenn die beiden Übergangsdipole der Moleküle miteinander wechselwirken, wird ihre Gesamtenergie durch das wechselwirkende Dipol-Potential moduliert.

H- und *J-Aggregate* stellen bei dieser Wechselwirkung den jeweiligen Extremfall dar. Bei ihnen ist es möglich, dass sich, ähnlich zu der Davydov-Aufspaltung im Exzitonenmodell, die Energie- und damit auch die Absorptionsbänder aufspalten [9]. Das „H“ steht bei den Aggregaten für die hypsochrome Verschiebung der Absorption, während das J-Aggregat nach seinem Entdecker E.E. Jelley benannt ist, der diese Art von Aggregat erstmals an Pseudoisocyanin (PIC-Molekül) beobachtet hat [18].

Die Übergangsdipolmomente der einzelnen Moleküle bewirken hier entweder eine konstruktive oder destruktive Unterstützung. Dies ist in Abbildung 2.7 zu sehen. Für den Effekt der Verschiebung ist bestimmend, ob die Dipol-Dipol-Wechselwirkung attraktiv

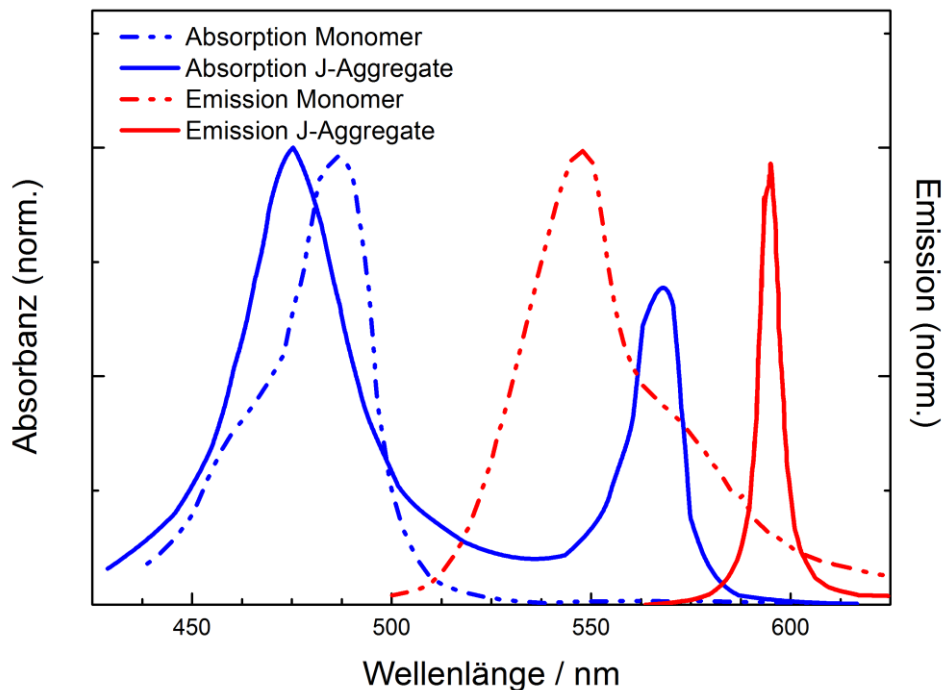


Abbildung 2.8: Absorption und Emission von Tetrachlorobenzimidazolocarbocyanin (TTBC)-Molekülen: Aggregat und Monomer. Es ist durch die J-Aggregat Bildung eine deutliche Rotverschiebung von Absorption und Emission zu erkennen. Aufgrund der nichtidealen J-Aggregate taucht ebenfalls die blauverschobene Absorptionsbande der H-Aggregate auf [19].

oder repulsiv ist. Um eine Auswahlregel für die Absorption abzuleiten, muss man die Vektorsumme der Übergangsdipole betrachten. Beim J-Aggregat sind die Dipole in Linie angeordnet, so dass sie sich nur unterstützen, wenn ihre Übergangsdipolmomente identisch sind. Sind sie jedoch antiparallel, führen sie zu einem verbotenen Exzitonenzustand und zu einem Verschwinden der Absorption. Im unterstützenden Fall kann die Absorptionswellenlänge herabgesetzt werden, da wir ein größeres Übergangsdipolmoment beobachten [16].

Ein besonders anschauliches Beispiel wurde hierfür von Birkan et al. (siehe [19]) anhand von TTBC-Molekülen präsentiert, die eine starke Aggregatbildung zeigen (Abbildung 2.8). Dabei wird auch deutlich, dass das Dimer-Modell für Aggregate eine meist zu vereinfachte Darstellung ist und oft keine reine H- oder J-Aggregat-Spezies vorhanden ist. Der Übergang von H- zu J-Aggregaten ist dabei fließend (siehe Abbildung 2.9).

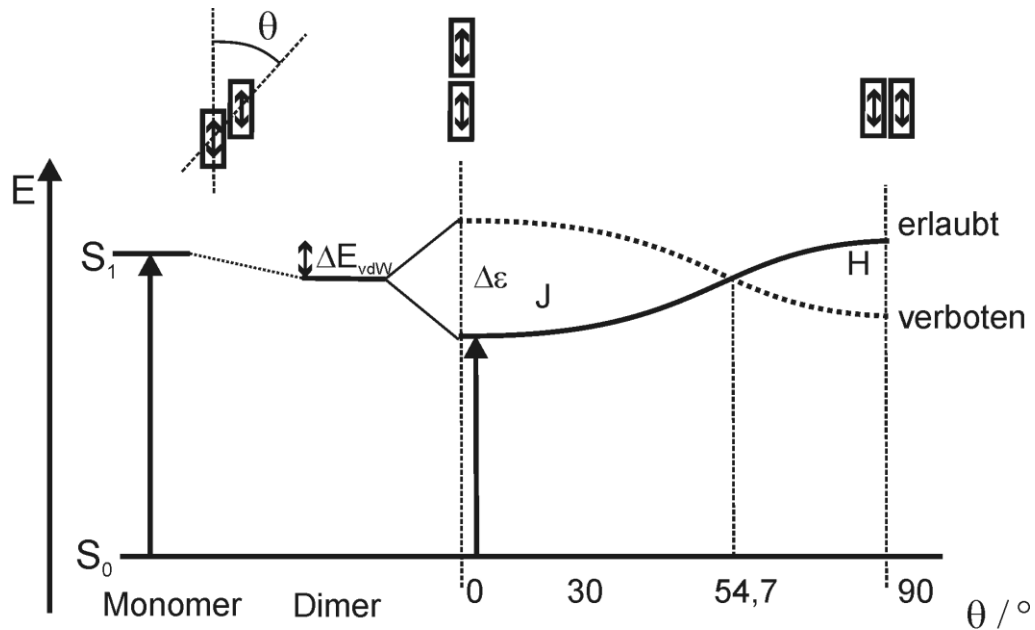


Abbildung 2.9: Energiediagramm aggregierter Dimere mit einer koplanaren Anordnung ihrer Übergangsmomente. Die Geometrie und der Verschiebungswinkel θ sind darin illustriert. ΔE_{vdW} entspricht dem Energieunterschied zum Monomer durch die Van-der-Waals-Wechselwirkung im Grund- und angeregten Zustand (frei nach [20]).

Für einen Verschiebungswinkel $\theta < 54,7^\circ$ ist nur der Übergang zum tiefer liegenden Energieniveau erlaubt, was zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande führt, während für größere Winkel nur die hypsochrome H-Bande einen erlaubten Zustand ergibt. Um H-Aggregate und ihre photophysikalischen Auswirkungen zu verstehen, muss man auch die vibronischen Niveaus betrachten. Die Energieniveaus von H-Aggregaten reagieren wesentlich sensibler auf die Wechselwirkungen und auch auf die Verschiebungen der Moleküle zueinander als die Energieniveaus von J-Aggregaten [21]. Dies führt dazu, dass ein großes Ensemble an Unterniveaus existiert, was einem Exziton die Möglichkeit gibt, durch Energietransfer (siehe 2.3) das energetisch niedrigste und somit stabilste Unterniveau zu erreichen. Dieser Relaxierungsprozess kann dazu führen, dass das Exziton durch nichtstrahlende Prozesse den Grundzustand erreicht und somit zerfällt, ohne ein Photon emittiert zu haben. Ein weiterer Aspekt, der hier nur kurz erwähnt werden soll, aber ein H-Aggregat leicht an seinem Absorptionsspektrum erkennbar macht, ist, dass der 0-0 Übergang, aufgrund seiner außer Phasenbeziehung der Übergangsdipolmomente, verboten ist. Somit verändert sich das Intensitätsverhältnis von 0-0 und 0-1 Bande in dem Absorptionsspektrum zu Gunsten der 0-1 Bande und macht Aussagen über den Umfang der H-Aggregation möglich [22].

Generell kann man sagen, dass in J-Aggregaten die *Quantenausbeute* (das Verhältnis zwischen emittierten und absorbierten Photonen) höher ist als in H-Aggregaten, welche die Photolumineszenz teilweise so effizient unterbinden, dass eine Emission nicht mehr beobachtbar ist.

Dabei ist jedoch zu beachten, dass in einem Ensemble von Molekülen auch eine Mischung von H- und J-Aggregaten vorliegen kann. Da jedoch das ideale J-Aggregat die niedrigste Energie zusammen mit einer guten Quanteneffizienz und das ideale H-Aggregat die höchste Energie besitzt, kann das Absorptionsspektrum beide Aggregate zeigen, wohingegen man im Emissionsspektrum nur das J-Aggregat sieht. Dieser Effekt wird dadurch verstärkt, dass Exzitonen durch Energietransfer (siehe Abschnitt 2.3) nicht an ein Molekül gebunden sind, sondern zu den niederenergetischen Zuständen relaxieren können.

Aggregate haben einen gemeinsamen Grundzustand. Es gibt aber auch den besonderen Fall, dass die Moleküle nur eine Wechselwirkung eingehen, wenn ein Monomer sich im angeregten Zustand befindet. Anders ausgedrückt: während eine gemeinsame Wellenfunktion im Grundzustand energetisch ungünstig ist, kann sich im angeregten Zustand eine gemeinsame Wellenfunktion ausbilden. Solche Zustände werden auch *Excimer* bei gleichartigen Molekülen oder *Exciplex* bei verschiedenartigen Molekülen genannt. Diese kann man beobachten, wenn bei der Absorption der reinen Monomere zusätzlich eine meist breite strukturlose Emissionsbande auftritt. Zurückführen lässt sich diese Emissionsbande auf die Bedingung, dass für die Entstehung eine starke Exzitonen-Phononen-Wechselwirkung benötigt wird und kein gemeinsamer Grundzustand existiert. [10,17]

2.3 ENERGIETRANSFERPROZESSE

Eine besondere Eigenschaft organischer Halbleiter ist, dass das Exziton im Festkörper nicht auf einem Molekül verweilt. Ein trivialer Weg, um die Energie von einem Molekül auf das nächste zu übertragen, ist die *Reabsorption*. Dabei emittiert das angeregte Molekül (Donator) seine Energie als Photon, welches von einem im Grundzustand

befindlichen Molekül (Akzeptor) wieder absorbiert wird. Das funktioniert jedoch nur, wenn die Energie des emittierten Photons auch im Absorptionsband des Akzeptors liegt.

Eine effizientere Möglichkeit des Energietransfers ist durch den *Förster-Resonanzenergietransfer* (FRET), manchmal auch *Fluoreszenz-Resonanzenergietransfer* genannt, gegeben. Dieser basiert auf der klassischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung und braucht ebenfalls eine Überlagerung der Emissions- und Absorptionsbanden. Dabei wird jedoch kein Photon emittiert. Die Rate für den Energieübertrag kann dabei mit

$$k_{D \rightarrow A} = k_D \left[\frac{R_0}{r} \right]^6 \quad 2.1$$

beschrieben werden. Dabei ist k_D die strahlende Zerfallskonstante des Donators und r der als konstant angenommene Abstand zwischen Donator und Akzeptor. R_0 ist der Försterradius, bei dem die Wahrscheinlichkeit, innerhalb der Lebenszeit des Donators die Energie auf den Akzeptor zu übertragen, 50% beträgt. Der Försterradius kann mit

$$R_0^6 = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2\phi_D^0}{128\pi^5 N_A n^4} \int_0^\infty I_D(\lambda)\epsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda \quad 2.2$$

angegeben werden. Hierbei ist κ^2 ein Orientierungsfaktor, ϕ_D^0 die Fluoreszenzquantenausbeute des Donators in Abwesenheit des Akzeptors, N_A die Avogadro-Konstante, n der mittlere Brechungsindex des umgebenden Mediums, $I_D(\lambda)$ das normierte Fluoreszenzspektrum des Donators ($\int_0^\infty I_D(\lambda)d\lambda = 1$) und $\epsilon_A(\lambda)$ der molare Absorptionskoeffizient des Akzeptors [23].

Der Förster-Transfer ist mit R^6 stark entfernungsabhängig. Übliche Reichweiten für diesen Prozess liegen bei bis zu $5nm$. Die Bedingungen für den Transfer sind optimal, wenn das elektronische Niveau des Akzeptors leicht unterhalb dem des Donators liegt. Dies hat zur Folge, dass Moleküle mit einem niedrigeren Energieniveau besser Energie absorbieren können und einen irreversiblen Energieverlust im Transferprozess verursachen. Das hindert sie daran, ihre Energie zurück an ein Molekül mit einem höheren Energieniveau abzugeben.

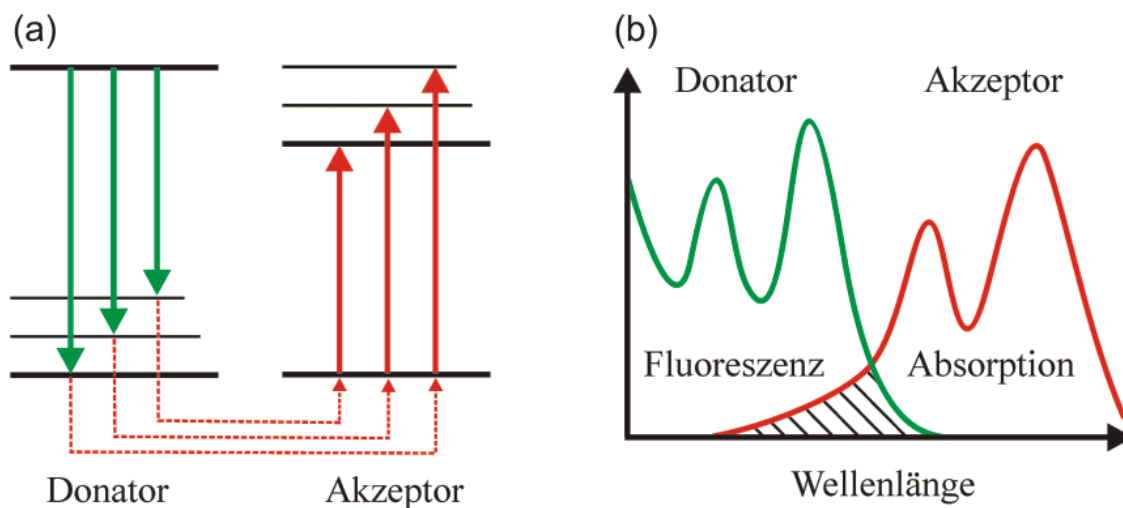


Abbildung 2.10: Emission und Absorption beim Förster-Transfer und (b) erforderlicher spektraler Überlapp am Beispiel eines fiktiven Emissions- und Absorptionsspektrums [24].

Dadurch steigt bei einer großen Anzahl von Energietransferprozessen der Exzitonen die Wahrscheinlichkeit, dass die Exzitonen Moleküle mit einem niedrigeren Energieunterschied -wie z.B. bei gleichen Molekülen von idealen J-Aggregaten- erreichen und eingefangen werden. Das Exziton ist allerdings nicht zwingend durch das Molekül mit der niedrigsten Energie gefangen, sondern kann durch thermische Energie Moleküle mit höherer Energie erreichen auch ohne die Energieerhaltung zu verletzen.

Eine weitere Form des Energietransfers ist der Dexter-Transfer. Bei ihm wird die Energie durch simultanes Austauschen eines Elektrons aus dem Grundzustand und eines Elektrons aus dem angeregten Zustand von einem Molekül zum nächsten übertragen. Dieser Energietransfer ist effizient bei Abständen, in denen sich die Orbitale der Moleküle überschneiden (ca. 0,5nm) und hat eine exponentielle Entfernungsabhängigkeit. Dieser Energietransfer ist spinerhaltend und beschreibt den Energietransfer bei Triplett-Exzitonen. [25]

2.4 ELEKTRISCHE LADUNGEN IN ORGANISCHEN HALBLEITERN

Bisher haben wir die energetisch angeregten ungeladenen Zustände in organischen Halbleitern betrachtet, die durch den Festkörper wandern können. Aber nicht nur Exzitonen können in organischen Molekülen existieren, sondern auch elektrische

Ladungen. Hier zeigt sich die weitere Besonderheit der konjugierten Moleküle, die auch ihren Namen als organische Halbleiter prägen. Bevor wir jedoch zu dem Punkt kommen, wie die Ladungen aus Exzitonen entstehen, soll hier auf die Natur von Ladungen und auf den Ladungstransport in organischen Halbleitern eingegangen werden.

2.4.1 POLARONEN UND LADUNGSTRANSFER

Wenn sich ein zusätzliches Elektron auf einem organischen Molekül befindet, also ein Radikalanion vorliegt, moduliert es die delokalisierten Orbitale der Nachbarmoleküle durch Abstoßung von Elektronen und Anziehung der Löcher. Durch diese Modulation wird der Zustand des Elektrons stabilisiert und liegt energetisch leicht unterhalb des LUMO. Das gleiche gilt für ein positiv geladenes Molekül (Radikalkation) oder ein Loch. Somit liegen die energetischen Zustände in der Bandlücke der einzelnen Moleküle.

Wenn man aber keinen idealen Kristall betrachtet, sondern einen realen Festkörper, muss man ebenso lokale Variationen durch unterschiedliche Molekülumgebungen berücksichtigen, da keine Translationsinvarianz im Molekülgitter vorliegt. Die unterschiedlichen Umgebungen und damit auch deren unterschiedliche Polarisationsenergie der Moleküle führen zu einer unterschiedlich starken Beeinflussung der Energieniveaus für Exzitonen und auch für die Transportniveaus der Ladungen. Dies wird durch eine Gauß-Verteilung der Zustände beschrieben. Als Begründung für die Gauß-Form nimmt man hier an, dass die Polarisationsenergie durch eine Vielzahl von Molekülen mit einem jeweils niedrigen Polarisierungseffekt bedingt wird (siehe Abbildung 2.11) [26].

Somit wird der Bändertransport, wie er bei Metallen und anorganischen Halbleitern stattfindet, durch einen Hüpfprozess ersetzt. Die Rate der Bewegung der Ladungen zwischen den Molekülen kann durch die Marcus-Theorie des Elektronentransports beschrieben werden [27]. Die Grundzüge dieser Theorie werden in dieser Arbeit in Abschnitt 2.4.2 beschrieben. Dieser führt im Vergleich zu Metallen und anorganischen Halbleitern meist zu wesentlich niedrigeren Mobilitäten ($\sim 10^{-5} - 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) und zu einer Feldabhängigkeit der Mobilität. Die Mobilität ist gegeben durch:

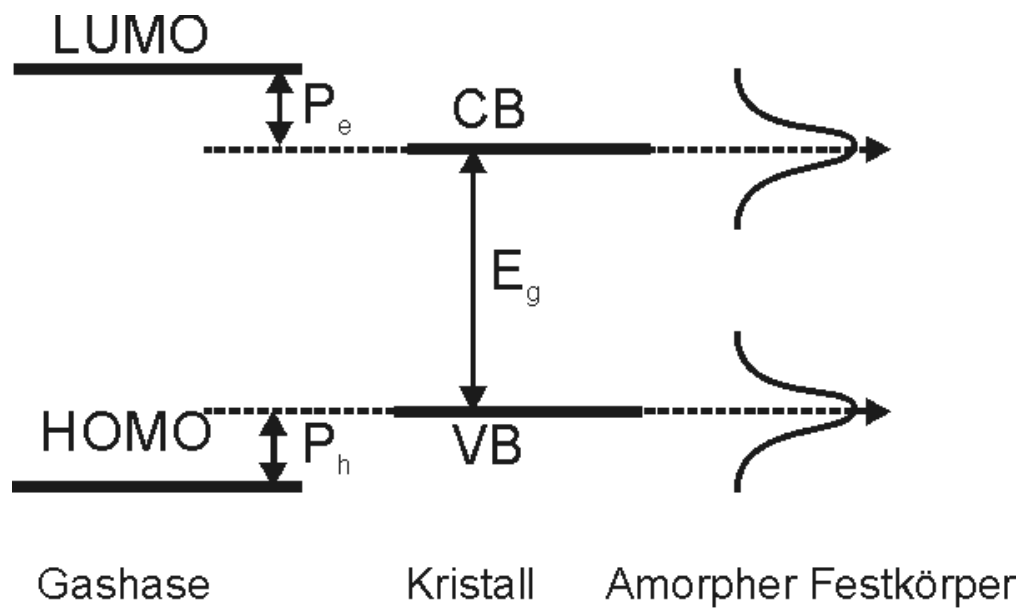


Abbildung 2.11: Energielevel von isolierten Molekülen (links), einem idealen Molekülkristall mit einem Leitungs- (CB) und einem Valenzband (VB) (mitte) und einem amorphen Festkörper (frei nach [28]).

$$\mu(F, T) = \exp \left[\left(-\frac{2\sigma}{3k_B T} \right)^2 \right] \cdot \exp \left[\sqrt{F} \left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - \Sigma^2 \right] \quad 2.3$$

Dabei ist σ die Standardabweichung der Zustände der Gauß-Verteilung (energetische Unordnung), k_B die Boltzmann Konstante, T die Temperatur, F die Feldstärke des angelegten Feldes und Σ ein empirischer Parameter (Positionsunordnung) [26]. Des Weiteren müssen für die Leitfähigkeit der Materialien Raumladungen, Injektion von Ladungen und Fallenzustände berücksichtigt werden, um den Transport von elektrischen Ladungen in organischen Halbleitern vollständig zu beschreiben [29]. Wenn wir den Strom betrachten, der durch den Festkörper fließen kann, ist dieser zusätzlich abhängig von der Ladungsträgerdichte n und der Driftgeschwindigkeit v . Die Driftgeschwindigkeit kann durch die Mobilität μ und das elektrische Feld F ausgedrückt werden:

$$j = env = en\mu F \quad 2.4$$

2.4.2 ELEKTRONENTRANSFER

Wie bereits erwähnt, sind durch die geringe Dielektrizitätskonstante in organischen Halbleitern Elektronen und Löcher im Exziton stark gebunden. Um überhaupt einen Photostrom zu bekommen, muss das photogenerierte Elektron-Loch-Paar in langlebige freie Ladungen dissoziieren. Dieser Prozess sollte effizient sein, d.h. das Elektron sollte dabei so wenig Energie wie möglich verlieren. Hierbei müssen Elektron und Loch ihre wechselseitige Coulomb-Anziehung überwinden, welche durch ihr Potential V gegeben ist:

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \quad 2.5$$

Hier ist e die Ladung eines Elektrons, ϵ_r die Dielektrizitätszahl und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante im Vakuum und r der Elektron-Loch-Abstand. Dabei ist auch direkt zu erkennen, warum die geringe Dielektrizitätszahl von organischen Halbleitern ein höheres zu überwindendes Potential erzeugt. Eine effiziente Ladungstrennung zusammen mit einem geringen Verlust an potentieller Energie ist ein Kernpunkt für organische Solarzellen.

Die Natur zeigt mit der Photosynthese, wie ein ausgeklügeltes System funktioniert, um eine hohe Ladungstrennungseffizienz zu erreichen. Dabei gibt es eine Kaskade von Elektronentransferprozessen, die zu einer sequentiellen Steigerung der Stabilität des ladungstrennten Zustandes führt. Aufgrund der vielen Schritte kommt es jedoch zu einem erheblichen Verlust an Energie der getrennten Ladungen. Dieser Verlust schlägt sich in der Effizienz, welche durch den Quotienten aus nutzbarer Energie zu eingestrahelter Energie gegeben ist, nieder. Nachfolgend soll die Theorie, wie ein Ladungstransfer stattfindet, am Elektron beschrieben werden. Alle Prozesse sind aber auch für Löcher möglich.

In organischen Solarzellen wird die hohe Bindungsenergie der Exziton durch die frei werdende Energie während des Elektronentransfers zwischen zwei LUMOs mit unterschiedlichen Energien überwunden. Somit braucht man in organischen Solarzellen ein Donatormaterial mit einem hohen LUMO und ein Akzeptormaterial, welches durch

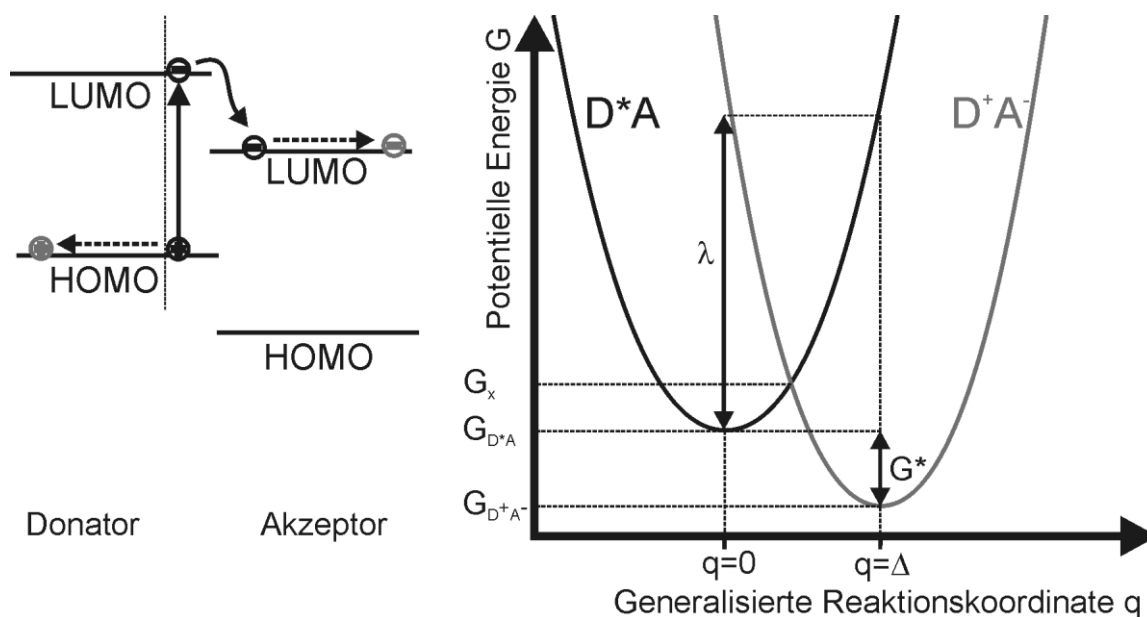


Abbildung 2.12: links: Energiediagramm an der Grenzschicht. Es stellt vereinfacht die Elektronenniveaus dar, die in organischen Solarzellen zu einer Trennung der Ladungen führen. Rechts: Potentialebenen eines D/A Systems. D steht hier für den Donator und A für den Akzeptor (frei nach [30]).

sein niedrigeres LUMO das Elektron aufnimmt. Vereinfacht ist dieser Prozess in Abbildung 2.12 dargestellt. Da jedoch der Abstand von Donator- zu Akzeptormaterial nur $0,5 - 1\text{nm}$ beträgt, kann dies nur als erster Schritt betrachtet werden, um die Ladungen zu trennen. Hierbei wird jedoch die Bindungsenergie der Exzitonen von ca. $0,5\text{eV}$ auf $0,1\text{eV}$ reduziert [31], was der thermischen Energie bei Raumtemperatur (ca. $0,025\text{eV}$) näherkommt [30]. Um den Elektronentransfer zu verstehen, sollen hier die Grundzüge der Marcus-Theorie für den Elektronentransfer beschrieben werden, die bereits bei den Erläuterungen zum Ladungstransport erwähnt wurden. Diese Theorie wurde später zu einer Vielteilchenproblematik durch Jortner erweitert [32].

Wenn wir das System nach der Marcus-Theorie als ein Ein-Teilchen-System betrachten (siehe Abbildung 2.12), beschreibt der Übertrag des Elektrons von dem angeregten Donator D^* zu dem Akzeptor A eine Bewegung in den Potentialebenen zwischen $D^*A \rightarrow D^+A^-$. Dabei wird vereinfachend angenommen, dass die beiden Potentialebenen aus angeregtem Zustand ($D^*A(q) = cq^2 + G_{D^*A}$) und ladungstrenntem Zustand ($D^+A^- = c(q - \Delta)^2 + G_{D^+A^-}$) die gleiche Krümmung c haben. Hier oszilliert das System in der Potentialebene von D^*A aufgrund von

Vibrationen, Rotationen und ähnlichen Bewegungen des Atomkerns. Wenn das System dabei den Schnittpunkt der Parabeln erreicht, in dem die Energie der Zustände vor und nach der Ladungstrennung identisch ist, kann Ladungstransfer auftreten. Die Reorganisationsenergie $\lambda = D^*A(\Delta) - D^*A(0) = c\Delta^2$ ist dabei durch die Energie definiert, die benötigt wird, um aus dem Ausgangszustand von $q = 0$ zu dem neuen Gleichgewichtszustand Δ des Ladungstransferzustandes zu kommen. Diese wird in so genannte Beiträge der inneren Sphären und der äußeren Sphären aufgeteilt. Die Beiträge der inneren Sphäre kommen von Molekülen, welche direkt an dem Prozess beteiligt sind, und die der äußeren Sphäre von Molekülen aus der näheren und relevanten Umgebung. Alle hier genannten Energien sind Gibbs-Energien und enthalten den jeweiligen Entropieanteil.

Aufgrund geometrischer Überlegungen kann gefolgert werden, dass die Energiebarriere durch $G_B = \frac{(\lambda+G^*)^2}{4\lambda}$ gegeben ist. Da jedoch die Reorganisation des Systems direkt als eine Barriere für den Ladungstransfer dient, ist der Einfluss der energetischen Verschiebung G^* ein wenig komplizierter. Im Bereich von $0 > G^* \geq -\lambda$ wirkt G^* als Triebkraft für den Ladungstransfer, indem es die Barriere herabsetzt. Wenn nun jedoch der Absolutwert von G^* λ , $G^* < -\lambda$, übertrifft, hat es den gegenteiligen Effekt und vergrößert die Barriere. Dieser Bereich ist der invertierte Bereich der Marcus-Theorie. Es dauerte 30 Jahre, bis der invertierte Bereich nach Erstellen der Theorie direkt nachgewiesen werden konnte [33]. Im thermodynamischen Gleichgewicht kann die Rate für den Ladungstransferzustand mit Hilfe der Boltzmann Statistik beschrieben werden:

$$k_{CT} = A \exp\left(-\frac{G_B}{k_B T}\right) = A \exp\left(-\frac{G^* - \lambda^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad 2.6$$

Hier ist k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und es wird ein reaktionsabhängiger Vorfaktor A eingeführt [34].

Dabei ist wichtig, wie stark die elektronische Kopplung zwischen Edukten und Produkten ist. Eine starke Wechselwirkung entspricht der adiabatischen Grenze, in der sich die beiden Ebenen aufspalten. Bei einer schwachen Wechselwirkung ist die Aufspaltung im

Vergleich zu der thermischen Energie bei Raumtemperatur klein. Ein Elektronentransfer, wie er in Gleichung 2.6 beschrieben ist, ist möglich. Der Ladungstransfer findet in der normalen Marcus-Region statt.

Die Theorie wurde in verschiedenen Studien zu Mischungen aus Oligomeren und Fullerenen in Lösung gut bestätigt und konnte die Ergebnisse als eine Funktion der Polarität des Lösungsmittels beschreiben. Für Festkörper muss die nichtadiabatische Theorie modifiziert werden. Hier nimmt man eine ganze Akzeptorbande an, welche durch das Integral über mehrere Einzelniveaus entsteht. Dadurch ist die Übergangsrate im polarsten Lösungsmittel geringer als im Festkörper, während die Rekombination langsamer ist. [35]

2.4.3 ERZEUGUNG FREIER LADUNGSTRÄGER

Bisher wurden die grundlegenden Züge erläutert, wie der Elektronentransfer in organischen Solarzellen zwischen Donator und Akzeptor stattfindet. Dieser Ladungstransferzustand ist jedoch immer noch durch eine Coulomb-Anziehung der Ladungen gebunden. Wenn diese Ladungen nicht während der Lebenszeit des Ladungstransfer-Zustands die Anziehung überwinden, kommt es zur Rekombination der Ladungen, die aus einem Exziton entstanden sind, die als *geminale Rekombination* bezeichnet wird.

Eine Möglichkeit zu quantifizieren, inwiefern diese Ladungen sich trennen können, wurde in der Onsager-Braun-Theorie aufgestellt [36]. Diese Theorie basiert auf dem Modell von Onsager über Ladungstrennung in organischen Kristallen [37]. Die wichtigste Ergänzung, mit der Braun das Modell erweiterte, ist, dass die Dissoziation der Ladungen ein reversibler Prozess ist. Somit können während der Lebenszeit der Ladungstransferzustände mehrere Versuche gestartet werden, die Ladungen zu trennen.

Die Annahmen der Theorie beruhen darauf, dass ein fester Anteil der Exzitoneneine Grenzschicht aus Donator- und Akzeptormaterial erreicht. Davon ausgehend bestimmt die Theorie, inwiefern sich die entstehenden Ladungen trennen können. Die Ladungen

sind in ihrem Ladungstransferzustand zunächst in einem Abstand a getrennt. Aus dem Coulomb-Potential, das aus diesem Abstand resultiert, können sie durch Hilfe eines externen Feldes oder durch thermische Energie entkommen. Der Anteil der Ladungen, die getrennt werden, kann dann durch die Raten der Trennung (k_{dis}) und der Rekombination (k_r) beschrieben werden:

$$P(F, T) = \frac{k_{dis}(F, T)}{k_{dis}(F, T) + k_r} \quad 2.7$$

Dabei ist k_{dis} sowohl von dem angelegten Feld als auch von der Temperatur abhängig. Sie kann näher durch

$$k_{dis}(F, T) = v \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \left(1 + b + \frac{b^2}{3} + \frac{b^3}{18} + \dots\right) \quad 2.8$$

beschrieben werden, wobei

$$v = \frac{3 \langle \mu \rangle e}{4\pi \langle \epsilon \rangle \epsilon_0 a^3} \quad 2.9$$

und

$$b = \frac{e^3 F}{8\pi \langle \epsilon \rangle \epsilon_0 k_b^2 T^2} \quad 2.10$$

ist. Dabei ist die Schwelle für die Ladungstrennung durch die Coulombenergie des ursprünglichen Ladungspaares gegeben: $\Delta E = e^2 / (4\pi \langle \epsilon \rangle \epsilon_0 a)$. Die dielektrische Konstante $\langle \epsilon \rangle$ und die Mobilität $\langle \mu \rangle$ sind dabei Mittelwerte der jeweiligen Werte der beiden Materialien. Diese Näherung ist notwendig, um die Mischung der beiden Materialien zu berücksichtigen.

Aus dieser Gleichung können wir sehen, dass die Ladungstrennung sowohl durch Temperatur als auch elektrische Felder positiv beeinflusst werden kann. Auch hat eine hohe Ladungsträgermobilität der beiden Materialien einen positiven Einfluss auf die Ladungstrennung [38].

Neben dem Versuch, die Dissoziation der Ladungen statistisch zu quantifizieren, gibt es auch andere Erklärungsansätze. Wenn sich die Singulett-Exzitonen in höheren Zuständen S_n befinden, können sie entweder intern relaxieren oder während des

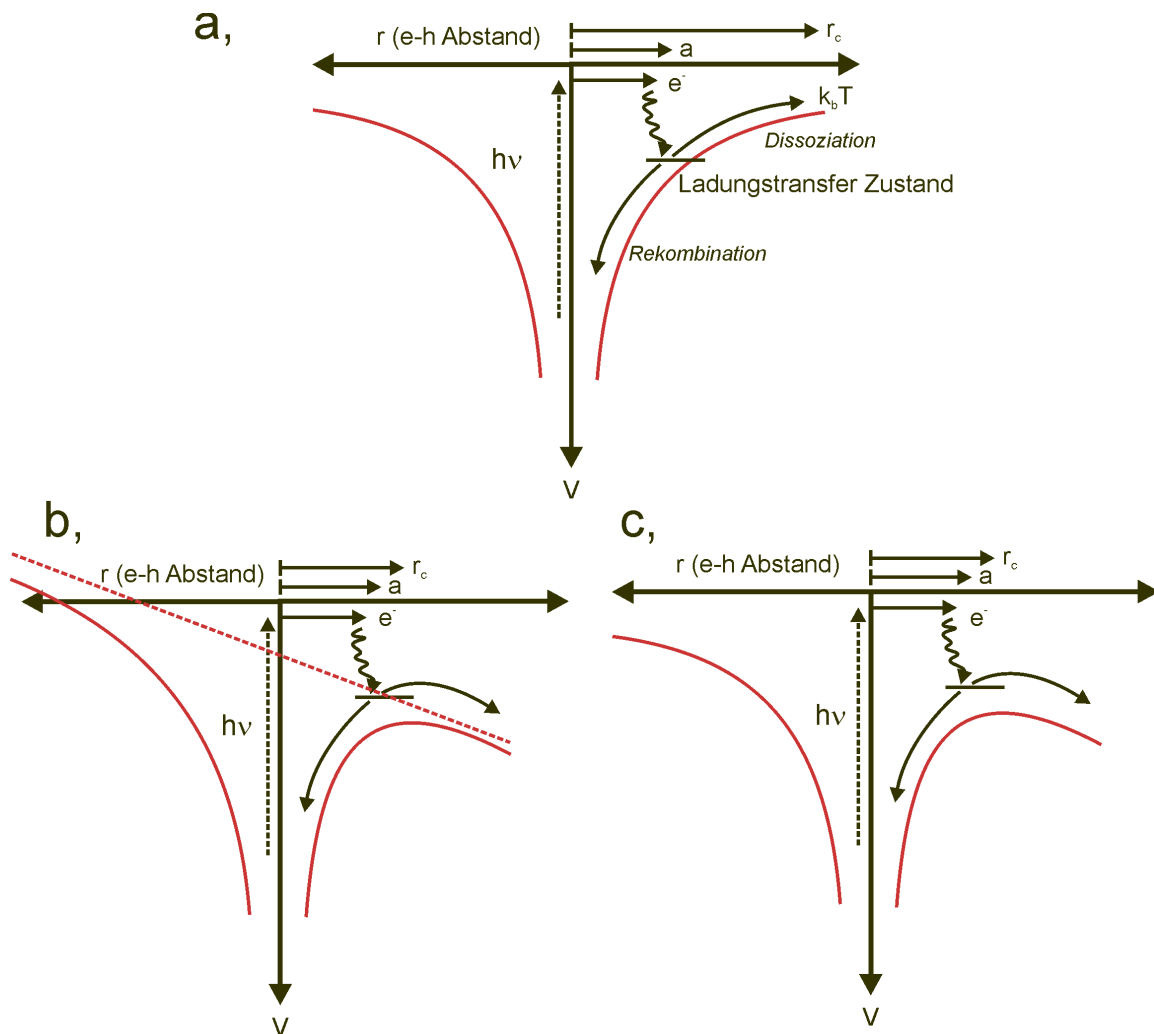


Abbildung 2.13: a, Abbildung für die Potentialenergie eines Elektrons in dem Coulombfeld des Lochs (rote Linie). Die Anregung durch ein Photon führt zu einem heißen angeregten mobilen Elektron. Das Elektron relaxiert bei einem Abstand a bezüglich des Lochs. Wenn a kleiner als der Einfangradius r_c , ist rekombiniert das Elektron, ansonsten kann es entkommen (frei nach [30]). Der Einfangradius kann durch ein externes Feld (b) oder durch eine der Trennung zuträgliche Morphologie am Interface (c) begünstigt werden (frei nach [38]).

Elektronentransferprozesses einen „heißen“ Ladungstransferzustand erzeugen (Abbildung 2.13 a). Dieser Prozess kann mit einer räumlich ausgedehnten Wellenfunktion erklärt werden [39]. Hier muss der Ladungstransferprozess mit der sehr schnellen internen Konversion konkurrieren, und im nächsten Schritt muss die Erzeugung der freien Ladungsträger die erneute Bildung gebundener Ladungsträger oder den direkten Übergang in den Grundzustand übertreffen. Diese direkte feldfreie Erzeugung kann, abhängig vom Material, sehr effizient sein [40].

Die Ladungstrennung kann auch durch einen weiteren Effekt begünstigt werden. Steigen an der Grenzfläche die energetischen Niveaus der Moleküle durch eine geringere Ordnung an, entsteht eine zusätzliche Triebkraft, um die Ladungen in freie Ladungen zu trennen (Abbildung 2.13 c). Dabei wurde berichtet, dass mit abnehmender Ordnung am Interface das Band des Akzeptors um ca. $0,1\text{eV}$ ansteigt, was die Wahrscheinlichkeit für eine Rekombination reduziert und die für die Trennung der Ladungen erhöht [39,41].

2.5 ORGANISCHE SOLARZELLEN

Organische Solarzellen sollen Licht in elektrische Energie umwandeln. Dabei werden sie danach bewertet, wie effizient sie dies machen, sprich: welchen Anteil der Bestrahlungsstärke sie in elektrische Energie umwandeln. Die Quanteneffizienz wird danach bewertet, wie viele Photonen in Elektronen umgewandelt werden. Nicht nur die Anzahl der Elektronen ist hierbei wichtig, sondern auch bei welcher Spannung diese abgegriffen werden können. Es ist also maßgebend, wie viel Energie der einzelnen Photonen in einem extrahierten Elektron in Form von kinetischer Energie erhalten bleibt.

Die Effizienz ist eine Kennzahl, die sich aus vielen einzelnen Faktoren zusammensetzt. Um organische Solarzellen zu verstehen und zu optimieren, ist es wichtig, die einzelnen Schritte zu kennen, die zu der Erzeugung elektrischer Energie führen. Der erste Schritt ist die Absorption der Photonen. Hier ist die Kernaufgabe der Solarzelle die Absorption des Sonnenlichts. Somit muss der organische Halbleiter passend zum Sonnenlicht absorbieren, um möglichst viele Photonen einzufangen. Die dadurch entstehenden Exzitonen müssen wiederum eine Grenzschicht aus Donator/Akzeptor erreichen, bevor sie in ihren Grundzustand zerfallen. Hier ist man dazu übergegangen, eine Mischform, die Bulk-Heterojunction-Struktur, der reinen Doppelschichtstruktur vorzuziehen. Dabei wird eine Mischschicht aus Donator- und Akzeptormaterialien verwendet, um durch eine Erhöhung der internen Grenzschicht den nötigen Diffusionsweg der Exzitonen zu reduzieren. Die Diffusionslänge ist materialabhängig, aber wird im Allgemeinen mit

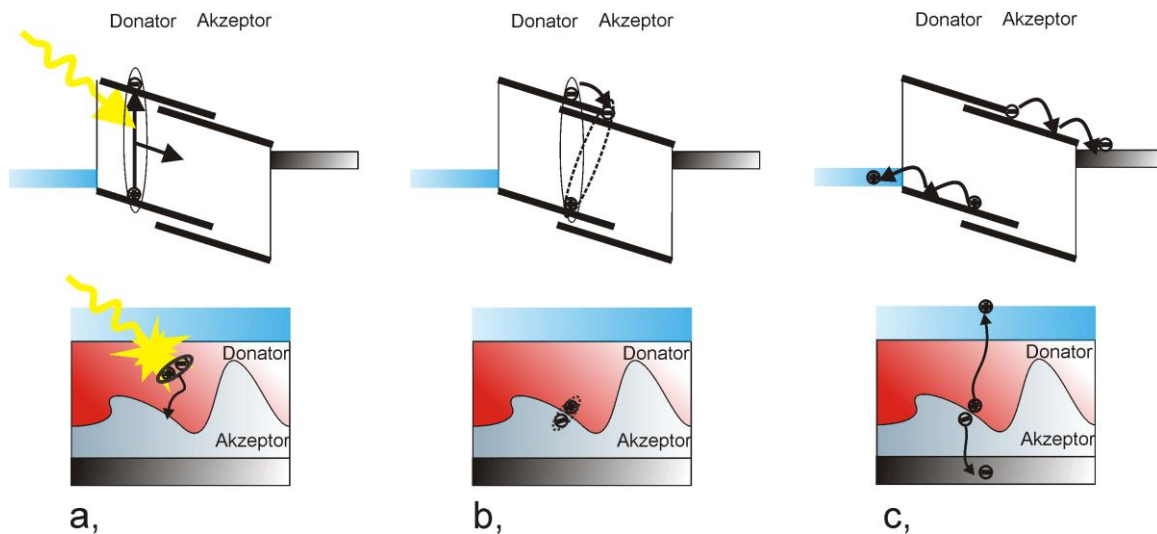


Abbildung 2.14: Abstrahierte Darstellung der Schritte, die zum elektrischen Strom führen. a, Absorption und Diffusion; b, Aufspaltung der Exzitonen und Trennung der Ladungen; c, Extraktion in die Elektroden.

10nm abgeschätzt. Wenn sie dabei keine Grenzschicht erreichen, sind sie für die Stromerzeugung verloren. Bei reinen Bilayern wäre eine absorbierende Schicht von 10nm zu gering, um eine ausreichende Anzahl von Photonen zu absorbieren.

Wie beschrieben, können an der Grenzschicht die Exzitonen wiederum in ein Loch und ein Elektron getrennt werden. Dieses Elektron-Loch-Paar muss wiederum seine Coulomb-Anziehung überwinden und dissoziieren, um freie Ladungsträger mit einem Elektron auf einem Akzeptor und einem Loch auf dem Donator zu erzeugen. Um eine effiziente Solarzelle zu bauen, muss man hier die Überschussenergie der Exzitonen, die Morphologie an der Grenzschicht und den Einfluss des durch die asymmetrischen Austrittsarbeiten der Elektroden erzeugten internen elektrischen Feldes optimieren.

Das durch die Elektroden erzeugte interne elektrische Feld hilft weiterhin, dass die Ladungsträger selektiv zu den Elektroden driften. Diese modifizieren die LUMO- und HOMO-Bänder so, dass die Löcher und Elektronen antiparallele Driftrichtungen besitzen. Hier ist die Mischform der Bulk-Heterojunction nachteilig, da in ihr Bereiche ausgebildet werden können, die nicht mit der Elektrode verbunden sind oder die die Rekombination mit gegensätzlichen Ladungsträgern fördern.

Angekommen an der Elektrode, müssen die Ladungen dann effizient extrahiert werden. Wenn die Austrittsarbeiten der Elektroden nicht an die Energieniveaus angeglichen sind, kann wiederum zusätzliche Energie benötigt werden, um die Ladungen zu extrahieren.

Die meisten Solarzellen sind dabei ähnlich aufgebaut. Auf eine Schicht aus Glas folgt eine transparente Elektrode, die häufig aus ITO (Indium-Zinn-Oxid) besteht. Diese lichtdurchlässige Seite ist dafür zuständig, dass Licht in die aktive Schicht aus Donator und Akzeptor kommt. Auf der Schicht aus ITO wird eine lochleitende Schicht aus PEDOT:PSS aufgetragen, um die raue ITO Schicht zu glätten und diese Elektrode selektiver für Löcher zu machen. Die photoaktive Schicht aus Donator und Akzeptor hat meist eine Dicke von ca. 100nm. Dies resultiert in einer ausreichenden optischen Dichte, um die Photonen effizient zu absorbieren. Abschließend wird Aluminium aufgedampft, um die Elektronen aus dem Akzeptor zu extrahieren und zusätzlich Licht, das nicht absorbiert wurde, zurück in die aktive Schicht zu reflektieren.

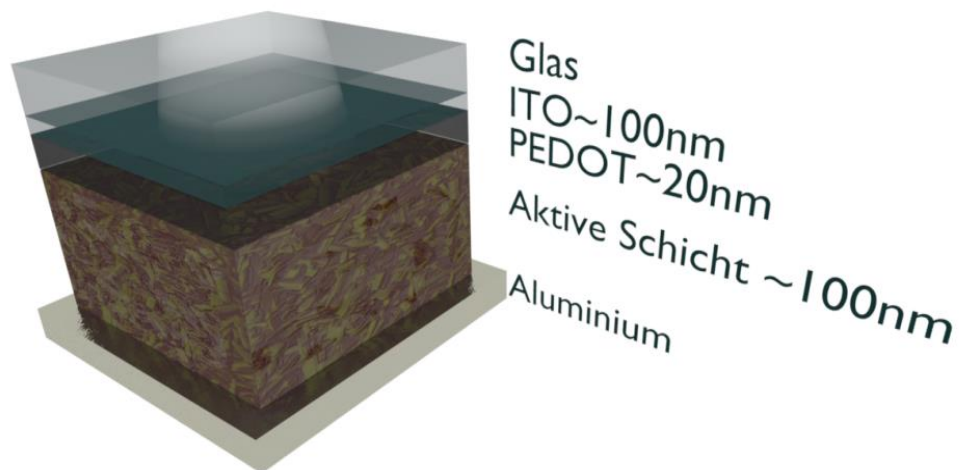


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Schichten einer organischen Solarzelle.

3

EXPERIMENTELLE METHODEN

In dieser Arbeit wird eine Vielzahl von substituierten Perylendiimid-Akzeptormolekülen untersucht. Nachfolgend soll auf die dabei verwendeten Charakterisierungsmethoden eingegangen werden. Beginnend mit der Beschreibung der Herstellung organischer Solarzellen, wird weiterhin auf ihre Charakterisierung eingegangen, um deren Kenngrößen zu bestimmen. Abschließend werden in diesem Abschnitt die verwendeten optischen-spektroskopischen Untersuchungsmethoden beschrieben.

3.1 HERSTELLUNG VON ORGANISCHEN SOLARZELLEN

Die in der Arbeit verwendeten organischen Solarzellen wurden auf einem mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichteten Glas (Präzisions Glas&Optik GmbH, Deutschland) präpariert. Die Substrate wurden durch Nassätzen strukturiert und danach einer mehrstufigen Ultraschallreinigung in Aceton, Isopropanol und Ethanol unterzogen. Zwischen jeder Reinigung wurden die Substrate unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Die gereinigten Substrate wurden danach 15 Minuten in einem Argonplasma gereinigt und durch Lackschleudern für 5s mit 2500 Umdrehungen pro Minute, gefolgt von 40s mit 5000 Umdrehungen pro Minute, mit einer 40 nm dicken Lochleiterschicht aus PEDOT:PSS (Clevios P VP Al 4083, H.C. Starck) beschichtet. Die entstandenen Schichten wurden daraufhin in einer mit Stickstoff gefüllten Handschuhbox für 20 min bei 120°C getrocknet. Die aktive Schicht wurde in der Handschuhbox ebenfalls durch Lackschleudern aufgetragen. Abschließend wurde die Gegenelektrode in einer in der Handschuhbox integrierten Aufdampfanlage bei einem Druck $\leq 10^{-6}$ mbar aufgedampft.

Für die Herstellung der aktiven Schicht wurden die Lösungsmittel- und die Lackschleuderbedingungen individuell angepasst und optimiert. Die genauen Bedingungen werden in den dazugehörigen Kapiteln beschrieben.

3.2 CHARAKTERISIERUNG ORGANISCHER SOLARZELLEN

Bei organischen Solarzellen wird eine Vielzahl unterschiedlicher photoaktiver Materialien verwendet. Um vergleichbare Kenngrößen zu bekommen, müssen die Messmethoden standardisiert werden. Sowohl die Herstellung organischer Solarzellen als auch drei Methoden zur Charakterisierung dieser und die dabei resultierenden Kenngrößen sollen nachfolgend vorgestellt werden.

3.2.1 STROMSPANNUNGSKENNLINIEN UND

WIRKUNGSGRAD DER SOLARZELLEN

Die Effizienz einer organischen Solarzelle (η) ist gegeben durch den Anteil der elektrischen Leistung (P_{el}), den sie aus einer gegebenen Beleuchtungsstärke (P_{in}) gewinnen kann:

$$\eta = P_{el}/P_{in} \quad 3.1$$

Um die elektrische Leistung zu bestimmen, ist es nötig, die Abhängigkeit des produzierten Stromes von der an der Solarzelle angelegten Spannung zu messen. Diese Kennlinie wird als *Stromspannungskennlinie* bezeichnet. Die Bestrahlungsstärke wird durch das Integral der wellenlängenabhängigen optischen Strahlungsintensität ($P(\lambda)$) bestimmt. Diese ist durch den ebenfalls wellenlängenabhängigen Photonenfluss ϕ_P gegeben:

$$P_{in} = \int d\lambda \cdot P(\lambda) = \int d\lambda \cdot \frac{hc}{\lambda} \phi_P(\lambda) \quad 3.2$$

Hier steht h für das Plancksche Wirkungsquantum, c für die Lichtgeschwindigkeit und λ für die Wellenlänge der eintreffenden Photonen. Dabei können nur Photonen mit einer Wellenlänge, die im Absorptionsbereich der aktiven Schicht liegen, absorbiert werden. Somit ist die optische Leistung in einem Wellenlängenbereich außerhalb des

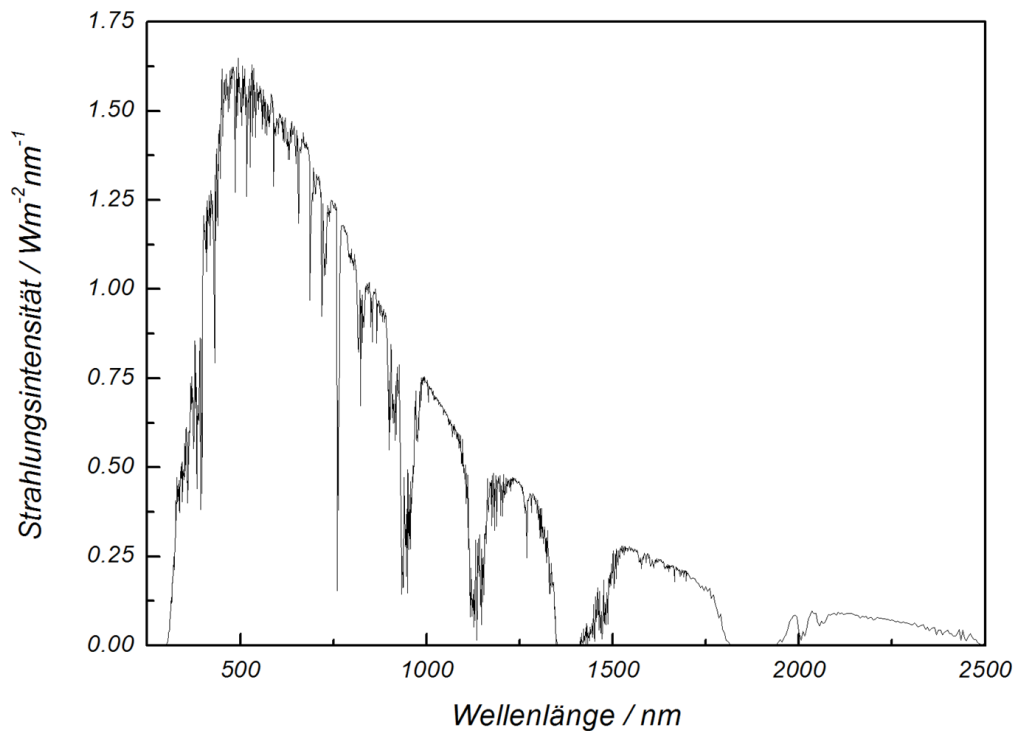


Abbildung 3.1: Sonnenspektrum und seine Intensitätsverteilung auf einer Höhe von Normalnull bei einem Breitengrad von $48,2^\circ$.

Absorptionsbereiches der aktiven Schicht für die Umwandlung verloren. Um vergleichbare Resultate zu bekommen, wurde eine Norm für Solarzellen erstellt: der AM (Air Mass, engl. für Luftmasse) 1.5 Koeffizient. Er definiert das optische Spektrum und die wellenlängenabhängige Intensität der Sonne, die bei einem Breitengrad von $48,2^\circ$ nach Durchtritt durch die Atmosphäre ankommt. Der Wert 1.5 bedeutet, dass auf diesem Breitengrad der optische Weg des Lichts durch die Atmosphäre im Vergleich zum kürzesten Weg am Äquator anderthalbfach verlängert ist. Dieser Breitengrad wurde gewählt, da viele Bevölkerungszentren auf der Erde sich in der Nähe dieses Breitengrades befinden und er somit für die Industrie als Referenz gilt, um Solarzellen auf der Erde zu testen. Dieses AM 1.5 Spektrum ist in Abbildung 3.1 zu sehen.

Die Stromspannungskennlinie wird unter den Bedingungen des AM 1.5 Spektrums und somit unter einer aufintegrierten Intensität von $100 mW/cm^2$ aufgenommen. Dies

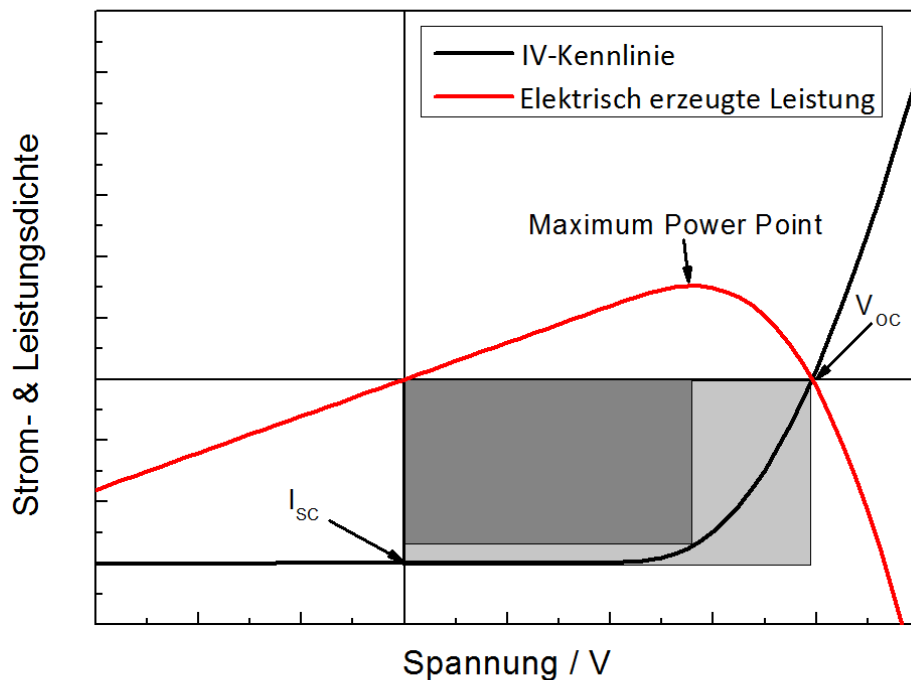


Abbildung 3.2: Typische Stromspannungskennlinie einer organischen Solarzelle. In Rot ist dabei die elektrisch erzeugte Leistung der Solarzelle eingetragen.

wird auch als 1 Sonne referenziert. Die elektrische Leistung ist nicht nur von dem entnehmbaren Photostrom abhängig, sondern auch von der dabei angelegten Gegenspannung, wie es in Abbildung 3.2 gezeigt ist. Die elektrische Leistung ist das Produkt der angelegten Spannung V und der spannungsabhängigen extrahierbaren Stromdichte $J(V)$. Der Punkt, an dem das Produkt maximal wird, wird auch Maximum Power Point (MPP) genannt und definiert P_{el} als das Produkt von V_{MPP} und J_{MPP} . Üblicherweise werden für die Charakterisierung der Solarzelle noch zusätzliche Punkte definiert. Zwei dieser Punkte sind die Schnittpunkte der Stromspannungskennlinie mit den Koordinatenachsen. Der Punkt, an dem keine Spannung an der Solarzelle angelegt ist, wird *Kurzschlussstrom* genannt und mit J_{sc} (SC – engl. „short circuit current“) bezeichnet. Er definiert die maximale Anzahl an extrahierbaren Elektronen, die rein durch optische Leistung innerhalb des Bauteils erzeugt werden können. Der Punkt, an dem kein Strom fließt, wird mit *offener Klemmspannung* definiert oder V_{oc} (OC – engl. „open circuit“). Dieser Punkt gibt die maximale Energie der extrahierbaren Elektronen

wieder. Sie sind mit den Koordinaten des Maximum Power Points über den *Füllfaktor* (FF) verknüpft:

$$FF = \frac{V_{MPP} \cdot I_{MPP}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad 3.3$$

Der Füllfaktor kann als eine Art Idealitätsfaktor angesehen werden und gibt die spannungsabhängigen Verluste der Solarzelle wieder, welche den Wirkungsgrad reduzieren. Mit ihm können die Kenngrößen der Solarzelle durch

$$\eta = \frac{P_{el}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in}} \quad 3.4$$

ausgedrückt werden.

Um organische Solarzellen zu testen, wurde in dieser Arbeit ein Sonnenlichtsimulator (K.H. Steuernagel Lichttechnik GmbH, Deutschland) mit einer Leistungsdichte von 90mWcm^{-2} verwendet. Dabei wurden die Stromspannungskennlinien mit einer Keithley 236 SMU aufgenommen.

3.2.2 EXTERNE QUANTENEFFIZIENZ (EQE)

Die externe Quanteneffizienz beschreibt das Verhältnis der einfallenden Photonen zu den extrahierten Ladungsträgern. Dies ist wichtig, wenn die aktive Schicht aus mehreren absorbierenden Molekülsorten besteht. In dieser Arbeit werden in der aktiven Schicht zwei absorbierende Materialien verwendet, die z.T. ein komplementäres Absorptionsspektrum besitzen. Um herauszufinden, welche Exzitonen zu dem Photostrom beitragen, wird die Probe mit monochromatischem Licht, dessen Intensität mit einer Referenzdiode bestimmt wurde, beleuchtet. Der daraus resultierende Strom wurde unter Kurzschlussstrombedingungen gemessen. In Abbildung 3.3 ist beispielhaft ein EQE-Spektrum abgebildet. Zum Vergleich ist der Anteil der durch die aktive Schicht absorbierten Photonen eingezeichnet. Die Gegenüberstellung der Spektren macht es möglich, abzuschätzen, inwiefern die absorbierten Photonen in den beiden Materialien zu dem Photostrom beitragen. Das bei der EQE-Messung verwendete monochromatische Licht hat einen wesentlich geringeren Photonenfluss als bei der Bestimmung des Wirkungsgrades der Solarzelle mit einem Sonnensimulator.

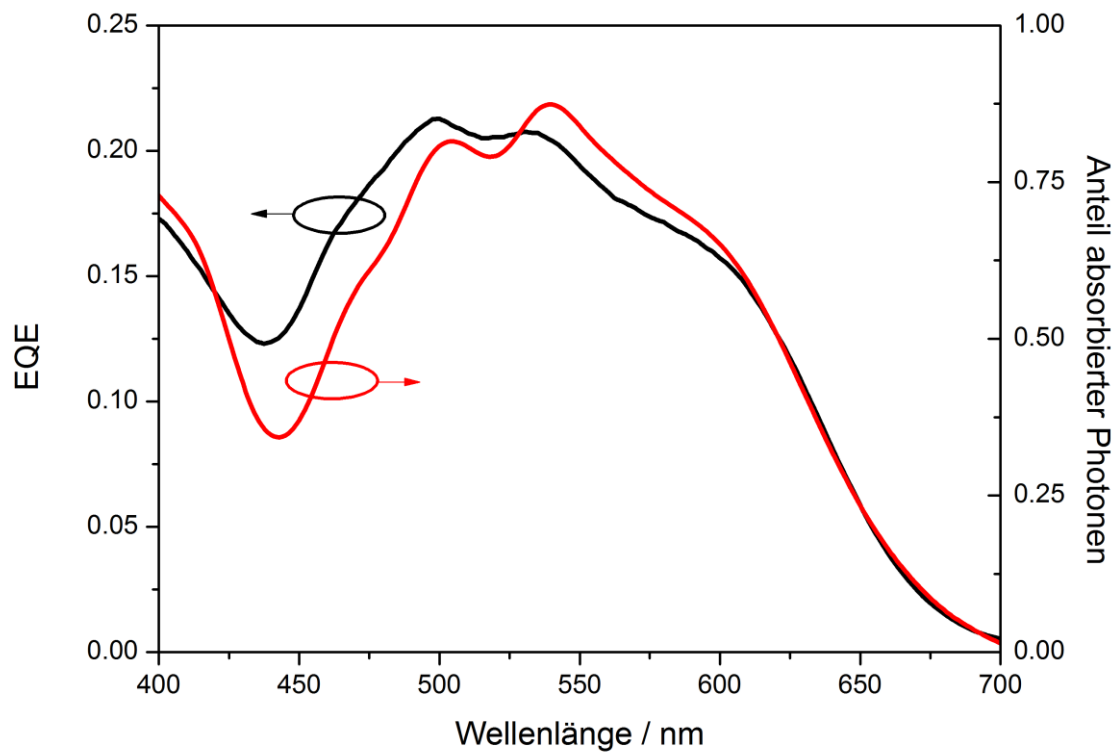


Abbildung 3.3: EQE-Spektrum einer organischen Solarzelle. Mit eingezeichnet ist der Anteil der absorbierten Photonen, welche durch ein UV/Vis-Spektrum an einer PCDTBT:PDI Schicht abgeschätzt wurden.

Dadurch ist auch eine geringere Ladungsträgerdichte in der aktiven Schicht vorhanden, was dazu führt, dass Deaktivierungsprozesse höherer Ordnung, wie z.B. bimolekulare Rekombination, im Vergleich zur Solarzellenmessung eine untergeordnete Rolle spielen. Dennoch lässt sich aus dieser Messung ein maximal möglicher Kurzschlussstrom berechnen:

$$J_{SC} = \frac{e}{hc} \int \lambda \cdot EQE(\lambda) \cdot P_{AM1.5}(\lambda) d\lambda \quad 3.5$$

Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum und $P_{AM1.5}$ die wellenlängenabhängige Intensität des Sonnenspektrums.

Für die EQE-Messung wurde das monochromatische Licht durch eine Wolfram Halogenlampe mit angeschlossenem TRIAX 180 Monochromator erzeugt. Die Anzahl der

Photonen wurde durch eine kalibrierte Silizium-Photodiode bestimmt und der Kurzschlussstrom mit einem Keithley 236 gemessen.

3.2.3 TEMPERATURABHÄNGIGE MESSUNG VON SOLARZELLEN

Die Temperatur, bei der die Solarzelle betrieben wird, kann einen bedeutenden Einfluss auf deren Charakteristik ausüben. Hieraus können Rückschlüsse über die internen Prozesse gezogen werden. Um die Solarzellen in einem Temperaturbereich von -190°C bis 100°C zu untersuchen, wurden sie in einen Stickstoff gekühlten Kryostat eingebaut, welcher bei einem Druck von $< 10^{-5}\text{mbar}$ in einem Bereich von -190°C bis 100°C temperierbar ist. Für die Beleuchtung wurde eine grüne LED mit einer Zentralwellenlänge von 524nm (LED-527-HP, Newport) benutzt. Diese wurde mit verschiedenen Neutraldichtefiltern abgeschwächt, um eine vergleichbare optische Leistung zu erhalten, welche zu demselben Kurzschlussstrom wie unter dem Sonnensimulator führte. Die Solarzellenkennlinien wurden wiederum mit einer Keithley 236 SMU aufgenommen. Mit diesem Messaufbau ist es somit möglich, die Solarzellen intensitäts- und temperaturabhängig zu untersuchen.

3.3 STATIONÄRE SPEKTROSKOPIE

Für die Untersuchung der Wechselwirkung der Moleküle und der Aggregatbildung im Festkörper wurde UV/Vis-Absorptionsspektroskopie angewandt. Dabei wird die Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt und die Transmission I mit einer Referenzmessung I_0 (ohne Probe) verglichen. Daraus lässt sich der Absorptionskoeffizient α nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz bestimmen:

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = 10^{-OD(\lambda)} = e^{-\alpha(\lambda)d} \quad 3.6$$

Hier steht OD für die optische Dichte des Materials und d für die Dicke der Probe. Daraus ergibt sich der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient des untersuchten Materials:

$$\alpha(\lambda) = \frac{OD(\lambda) \cdot \ln(10)}{d} \quad 3.7$$

Diese Messung ist damit auch eine Möglichkeit, das Ensemble der Moleküle mit verschiedenen Extinktionskoeffizienten zu betrachten und ermöglicht eine quantitative Aussage über die Anzahl der Zustände von Molekülen im Festkörper.

3.4 ZEITAUFGELÖSTE SPEKTROSKOPIE

Üblicherweise wird stationäre Spektroskopie angewendet, um Proben hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften zu untersuchen. Nachdem viele angeregte Zustände Lebenszeiten im *ns* Bereich besitzen, wird ein Gleichgewichtszustand an Molekülen sowohl im angeregten als auch im Grundzustand unmittelbar bei Beginn der Anregung erreicht. Da stationäre Spektroskopie eine Mittelung der über die Zeit auftauchenden Signale misst, gehen in ihr jedoch viele wichtige Informationen über photophysikalische Prozesse und deren Dynamik verloren.

In der zeitaufgelösten Spektroskopie werden Zerfälle von angeregten Zuständen beobachtet. Dabei wird ein optischer Anregungspuls verwendet, der kürzer als die in der Probe erwarteten typischen Lebenszeiten der zu beobachtenden Zustände ist, um eine Anfangspopulation von angeregten Zuständen zu erzeugen. Anschließend wird mit einer ausreichend schnellen Detektion der zeitliche Abfall des Signals beobachtet. Damit ist es möglich, einzelne Zerfallsraten von Prozessen zu bestimmen und Aussagen über die Effizienz dieser Prozesse zu machen.

Wenn man z.B. ein Molekül betrachtet, das seine Energie auf ein anderes Molekül überträgt oder direkt in den Grundzustand zerfallen kann, dann kann man die Änderung der Population des angeregten Donators und damit die Effizienz des Energietransfers durch die Ratengleichung

$$\frac{d[S_1]}{dt} = -k_{S_1}[S_1] - k_{ET}[S_1] \quad 3.8$$

beschreiben. Dabei ist S_1 der angeregte Zustand, k_{S_1} die Rate des Zerfalls des angeregten Zustands ohne Akzeptor ($k_{ET} = 0$ wenn kein Energietransfer möglich ist)

und k_{ET} die Rate für den Energietransfer. Die Lösung der Ratengleichung ergibt für den Fall ohne Energietransfer:

$$[S_1](t) = A_1 e^{-k_{S1}t} = A_1 e^{-t/\tau_{S1}} \quad 3.9$$

Dabei ist τ_{S1} die Lebenszeit des ungestörten S_1 Zustands. Wenn ein Akzeptormolekül für einen Energietransfer vorhanden ist, ergibt die Gleichung eine reduzierte Lebenszeit τ_{gesamt} :

$$[S_1](t) = A_1 e^{-(k_{S1}+k_{ET})t} = A_1 e^{-t/\tau_{gesamt}} \quad 3.10$$

Somit würde sich die Effizienz eines Energietransfers in diesem System aus dem Verhältnis von k_{S1} zu k_{ET} bestimmen lassen.

3.4.1 TRANSIENTE PHOTOLUMINESZENZ-SPEKTROSKOPIE

Für die Beobachtung von strahlenden Übergängen standen zwei verschiedene Aufbauten zur Verfügung. Nach der gepulsten Laseranregung wird der Zerfall des Photolumineszenz-Signals entweder durch eine bildverstärkte CCD oder durch eine Streak-Kamera aufgenommen.

3.4.1.1 INTENSIVIERTE CCD

Im Falle der intensivierten CCD wird ein Nd:YAG Laser (Spectra-Physics, Quanta Ray-INDI) als Anregungsquelle benutzt. Dieser arbeitet bei einer Wiederholrate von 10Hz und einer Pulslänge von 10ns. Um eine durchstimmbare Anregung zu erreichen, wird die dritte Harmonische des Lasers in einem optischen parametrischen Oszillator (GWU, VisIR2 OPO System) durch Differenzfrequenzerzeugung in Signal- und Idlerwellen umgewandelt. Zusammen mit einer Frequenzverdoppelung kann damit eine Anregungswellenlänge von 210nm bis 2.5 μ m erzeugt werden, mit der die Probe angeregt wird. Die Photolumineszenz der Probe wird durch ein Teleskop aus zwei achromatischen Linsen in einen Spektrograph (Shamrock SR303i-B, LOT) fokussiert und dort dispergiert. Das dispergierte Signal wird anschließend durch eine intensivierte CCD (iCCD, Andor iStar iCCD Detector DH740, LOT) als einzelnes wellenlängenabhängiges Spektrum aufgenommen. Dabei ist die Kathode der iCCD schaltbar und kann zeitliche Abschnitte der Photolumineszenz von 5ns bis mehreren Sekunden messen.

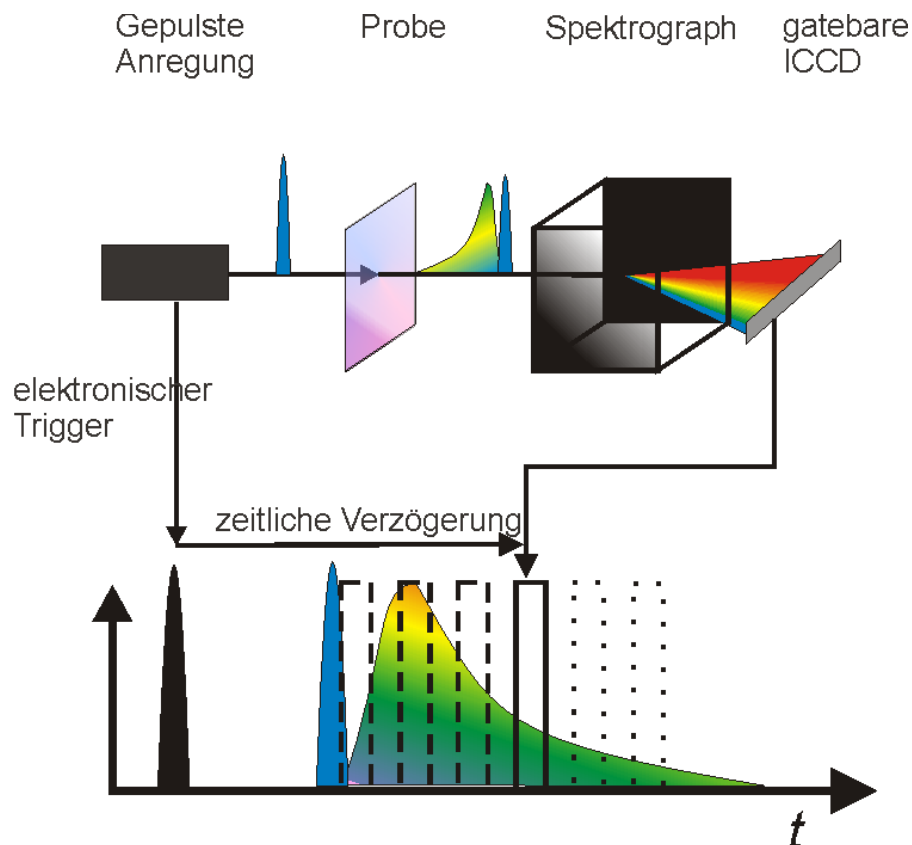


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer gatebaren CCD. Das Zeitfenster des detektierten Signals wird bezüglich der Laseranregung kontinuierlich verschoben.

Um eine Zeitauflösung der Dynamik der Photolumineszenz zu erhalten, wird das Zeitfenster im Vergleich zur Laseranregung sequentiell verschoben. Damit werden in Bezug auf die Laseranregung unterschiedliche Zeitfenster detektiert. Durch einen Vergleich der Intensitäten der Spektren mit unterschiedlichem Abstand zum Laserpuls ist es möglich, den zeitlichen Verlauf der Photolumineszenz zu bestimmen. Dies ist schematisch in Abbildung 3.4 dargestellt. Durch die Verstärkung des Signals durch eine Mikrokanalplatte und eine damit verbundene sehr hohe Empfindlichkeit ist dieser Setup besonders geeignet, Signale mit großen Lebenszeiten (>10ns) oder mit geringen Quantenausbeuten aufzunehmen.

3.4.1.2 STREAK¹-KAMERA

Für strahlende Prozesse angeregter Zustände mit Lebenszeiten, die kürzer als 5ns sind, steht eine Streak-Kamera zur Verfügung, deren Funktionsweise schematisch in Abbildung 3.5 dargestellt ist. Hier wird die Probe entweder mit Pulsen eines OPerA Solo (siehe Abschnitt 3.4.2), einer Fianium Superkontinuum Quelle (Fianium, SC-400-2-PP) oder dem frequenzverdoppeltem Puls eines fs-Oszillators (Coherent, Mira 900-Dual), welcher durch einen Coherent Verdi-V8 gepumpt wird, angeregt. All diese Anregungsquellen haben gemeinsam, dass ihre Pulslänge ($\sim 100fs$: OPerA Solo, MIRA; $\sim 400fs$: SC-400) die Zeitauflösung der Streak-Kamera unterschreitet. Nachdem die Probe gepumpt, das Photolumineszenzsignal durch ein aus zwei achromatischen Linsen bestehendes Teleskop gesammelt und in einem Spektrograph dispergiert wurde, trifft es auf die nur $150\mu m$ hohe und einige Zentimeter breite streifenförmige Kathode der Streak-Kamera. Die aus der Kathode gelösten Elektronen wandern im Vakuum durch ein zeitlich konstantes horizontales und zeitabhängiges vertikales elektrisches Feld. Die Änderung des vertikalen Feldes ist mit der gepulsten Laseranregung zeitlich synchronisiert. Deswegen erreichen Elektronen, die zu einer bestimmten Zeit bezüglich der Anregung aus der Kathode gelöst wurden, nur eine fest definierte Höhe auf der angrenzenden Mikrokanalplatte. Der Ort auf der Kathode, an dem die Elektronen

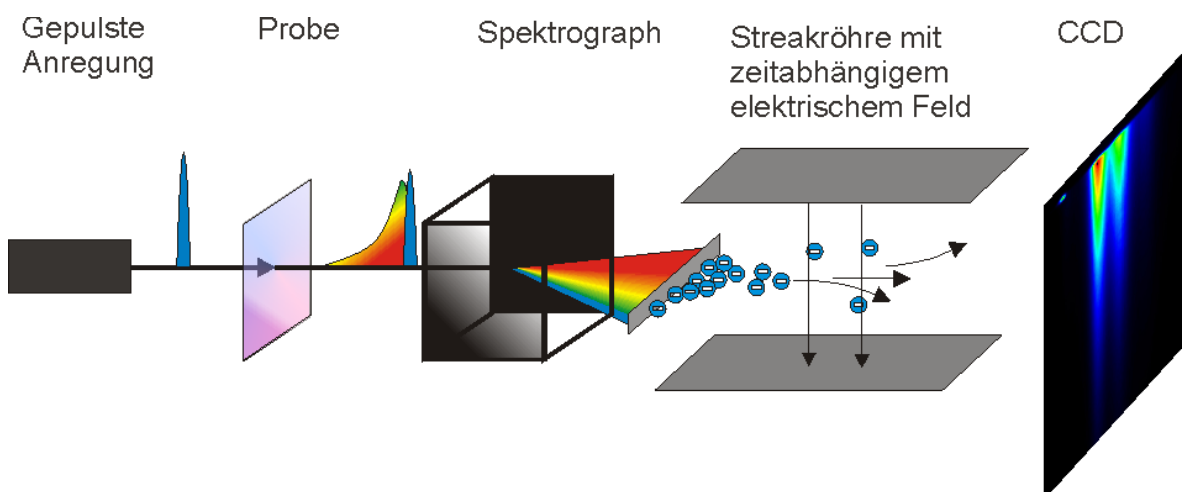


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Streak-Kamera.

¹ Engl. für Streifen

ausgelöst wurden und die damit verbundene horizontale Position, ist wiederum durch die Dispersionseigenschaften des Spektrographen gegeben und gibt damit die spektrale Auflösung der Messung. Durch die Mikrokanalplatte werden die Elektronen vervielfältigt und treffen auf einen Phosphoreszenzschirm, dessen Leuchten durch eine CCD detektiert wird. Dieser Aufbau ermöglicht Zeitaufösungen bis 15ps.

3.4.2 TRANSIENTE ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE

Wenn in organischen Solarzellen Energie- oder Elektronentransferprozesse effizient stattfinden, ist keine Restemission des Donators sichtbar. Die Zeitskalen, auf der die Entvölkerung der primär angeregten Zustände stattfinden, liegen unter 10ps. Solche Zeitaufösungen sind bei den Photolumineszenzuntersuchungen nicht möglich. Die zeitliche Auflösung wird auch durch die elektronische Synchronisation und den dabei auftretenden Jitter (engl. für Zitterbewegung) begrenzt.

Die transiente Absorptionsspektroskopie beruht auf der Technik der Anreg-Abtast-Spektroskopie (engl. *pump-probe spectroscopy*). Dabei wird ein Laserpuls in einen Anregungs- und in einen Abtast-Puls aufgespalten. Der Anregungs-Puls erzeugt in der Probe angeregte Zustände, wohingegen der Abtast-Puls diese detektiert. Die Dynamik wird durch unterschiedliche Weglängen zwischen Anregungs- und Abtast-Puls erzeugt. Begrenzt wird die Zeitauflösung nur durch die zeitliche Ausdehnung des Laserpulses (in diesem Fall 100fs). Um die Spektren der angeregten Zustände zu detektieren, wird als Abtast-Puls ein spektral breiter Puls verwendet und seine Transmission durch die Probe mit und ohne Anregung durch den Anregungs-Puls verglichen. Wenn nun der zeitliche Abstand im Falle des Anregungs- und Abtast-Puls der Transmission mit Anregung variiert wird, ist es möglich, die zeitliche Entwicklung des durch angeregte Zustände erzeugten Signals zu beobachten. Das transiente Absorptionsspektrum ist dabei zu jeder Zeit durch die Transmission der unangeregten Probe $T_{GS}(\lambda)$ und der angeregten Probe $T_{EXC}(\lambda, t)$ gegeben:

$$\frac{\Delta T}{T}(\lambda, t) = \frac{T_{EXC}(\lambda, t) - T_{GS}(\lambda)}{T_{GS}(\lambda)} \quad 3.11$$

Die Veränderung der Absorption durch angeregte Zustände kann dabei auf drei Arten erfolgen. Zum einen kann das Grundzustandsausbleichen (engl. ground state bleach – GSB) zu einer verringerten Absorption im Bereich des stationären Absorptionsspektrums der Probe führen. Dieser Effekt kommt durch die geringere Anzahl von Molekülen im Grundzustand zustande, welche an der Grundzustandsabsorption ($S_0 \rightarrow S_1$) teilnehmen können.

Des Weiteren kann der Abtast-Puls die angeregten Zustände, wenn diese strahlende Zerfallskanäle besitzen, stimuliert abregen. Somit findet eine Photonenverdoppelung statt, und es wird ebenfalls ein positives $\Delta T/T$ Signal in dem Bereich der Photolumineszenz beobachtet. Dieser Effekt wird als stimulierte Emission bezeichnet (SE). Angeregte Zustände können zudem durch eine Absorption in einen höheren Anregungszustand gehoben werden (z.B. $S_1 \rightarrow S_n$ oder $T_1 \rightarrow T_n$). Dieses Spektrum unterscheidet sich von der Grundzustandsabsorption der Probe und ist im Vergleich zu

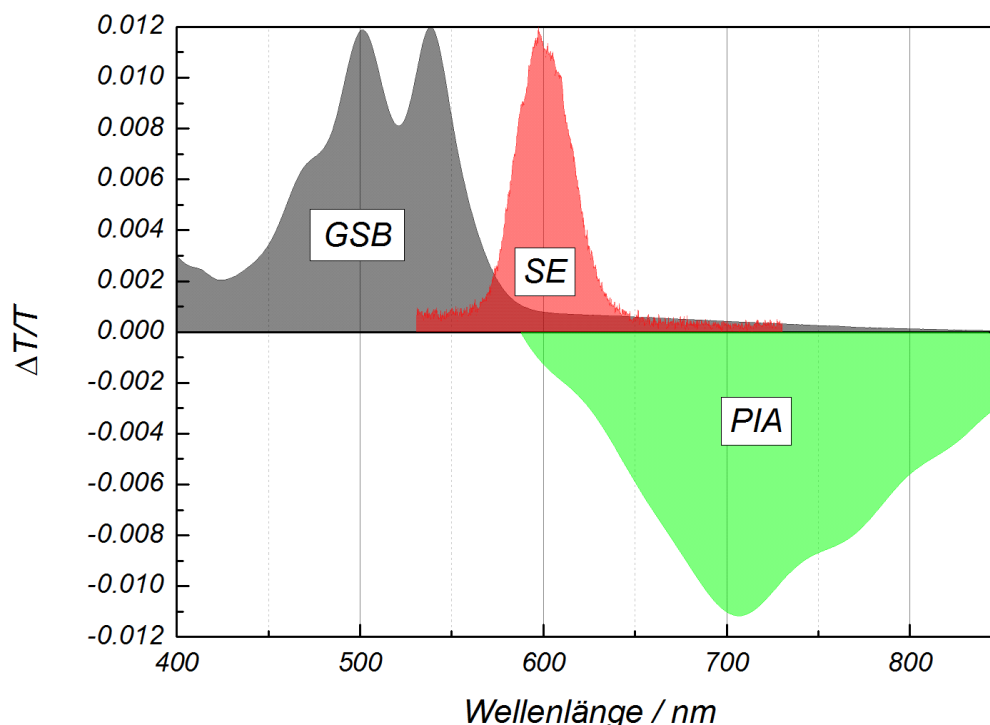


Abbildung 3.6: Typische Signale, die in einer transienten Absorptionsmessung auftreten können. Grundzustandsausbleichen (GSB), stimulierte Emission (SE) und photoinduzierte Absorption (PIA).

ihr meist rot verschoben. Eine derartige Absorption der angeregten Zustände reduziert die Transmission der Probe und wird photoinduzierte Absorption (PIA) genannt.

Die bei der Messung auftretenden Signale sind meist um einige Größenordnungen kleiner als die stationären Absorptionssignale. Demgemäß sind die Veränderungen des transmittierten Signals üblicherweise in einer Größenordnung $< 1\%$. Typische Signale der transienten Absorptionsmessung sind in Abbildung 3.6 zu sehen.

Im Setup wurde die Fundamentale eines Titan:Saphir Verstärkers verwendet (Coherent LIBRA HE). Der ca. 100fs lange Puls wurde geteilt, und ein Teilstrahl erzeugte in einem optisch parametrischen Oszillator (Coherent Opera Solo) den Anregungs-Puls. Mit dem zweiten Teilstrahl wurde in einem nichtkollinearen optisch parametrischen Verstärker (NOPA) ein Weisslichtpuls erzeugt. Für die unterschiedliche Wegstrecke der Pulse und die damit einhergehende Zeitverschiebung von bis zu 4ns wurde der Abtast-Puls über einen mechanischen Verschiebungstisch geleitet. Dabei wurden nur reflektierende Optiken benutzt, um eine Signalverlängerung des Weisslichtpulses durch den wellenlängenabhängigen Brechungsindex transmittierender Optiken zu unterdrücken. Die Frequenz des Anregungs-Pulses wurde durch einen optischen Chopper auf 500 Hz reduziert, während die Probe mit einer Wiederholrate von 1kHz abgetastet wurde.

Um Zeitfenster $> 4ns$ zu erreichen, wurde der Anregungs-Puls durch einen frequenzverdoppelten (532nm) Q-switched Nd:YVO₄ Laser (AOT Ltd. MOPA, Großbritannien) erzeugt. Dieser wird durch den Titan:Saphir Laser mit dazwischengeschaltetem Verzögerungsgenerator (DG535 Stanford Instruments) synchronisiert und wird bei 500Hz getriggert. Dadurch wird die zeitliche Verzögerung zwischen Anregungs- und Abtastpuls durch eine elektronische Verzögerung erzeugt, was zwar zu einem Verlust an zeitlicher Auflösung, aber auch zu einem durchstimmbaren Zeitbereich bis zu 1ms führt.

In beiden Fällen wurde das Weisslicht durch einen Spektrograph dispergiert und mit einem Silizium-Photodiodenliniendetektor detektiert. Die Proben befanden sich während der gesamten Messung in einem Vakuum von $< 10^{-5}$ mbar.

4 ELEKTRONENTRANSFERPROZESSE IN HBC-PDI DYADEN

In diesem Kapitel wird gezeigt, inwieweit Elektronentransfer und Energietransfer in HBC-PDI Dyaden konkurrieren. Dieses Kapitel wurde in Teilen in [43] veröffentlicht. Dabei wurden Dyaden photophysikalisch charakterisiert, deren Chromophore kovalent durch eine Brücke miteinander verknüpft sind. Diese Dyaden wurden in der Gruppe von *Klaus Müllen* (von *Lukas Dössel* und *Chen Li*) synthetisiert und ihre Morphologie von *Wojtek Pisula* untersucht. Die Ergebnisse der Morphologieuntersuchung werden mit den photophysikalischen Ergebnissen verglichen, um einen Einblick in die Ladungstrennung zu erhalten.

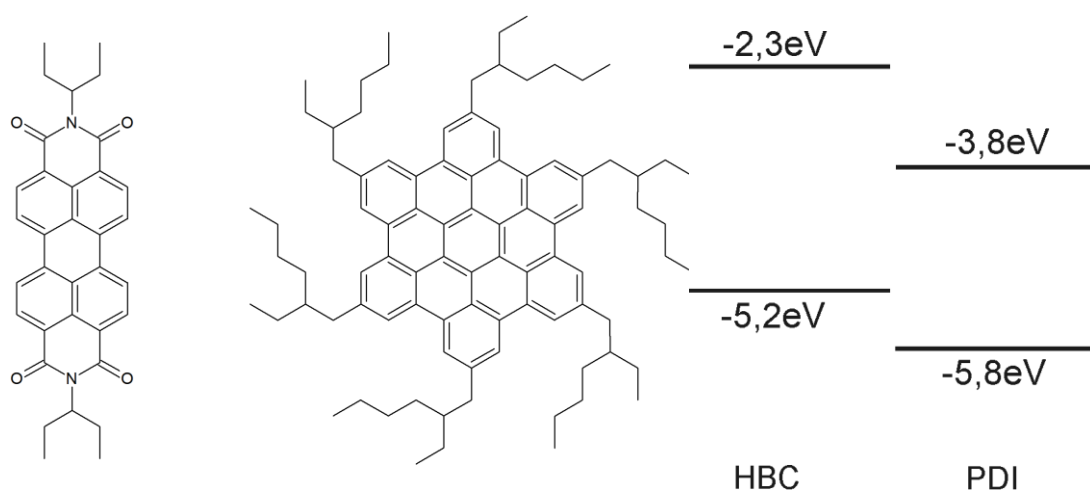


Abbildung 4.1: Links: N,N'-bis-(1-ethylpropyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimid (PDI); mitte: Hexa-*peri*-hexabenzocoronene (HBC) mit Alkyl-Substituenten; rechts: Energieniveaus der beiden Komponenten, gemessen durch Cyclovoltammetrie in Lösung (frei nach[42]).

4.1 UNTERSUCHTE SUBSTANZEN

Als Ausgangsmaterialien wurden Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC) als Elektronendonator und Perylendiimid (PDI) als Elektronenakzeptor verwendet. Diese Materialien wurden bereits zuvor erfolgreich in organischen Solarzellen eingesetzt [42,44,45] und haben externe Quanteneffizienzen von bis zu 35% gezeigt. Somit konnte eine effiziente Ladungstrennung in diesen Materialien gezeigt werden. Dies ist ebenso auf den hohen Energieunterschied zwischen den LUMOs von Donator und Akzeptor wie auch auf eine Phasenseparation im *nm* Bereich zurückzuführen [44].

Die Lochmobilität von HBC kann in gut geordneten Strukturen bis zu $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ erreichen [46,47]. Ein Grund hierfür ist unter anderem das starke Aggregationsverhalten der Hexabenzocoronene und ein geringer intermolekularer Abstand. Es wurde gezeigt, dass die Moleküle bei einer Konzentration von 10^{-9}mol/l immer noch in Aggregaten vorliegen [48,49]. Diese Aggregation findet aufgrund der starken $\pi - \pi$ Wechselwirkung der HBC-Moleküle statt. Sie führt zu einer flüssigkristallinen Mesophase und zu einer kolumnaren Struktur im Festkörper [44]. Diese kolumnaren Strukturen, welche sich häufig vertikal zu der Substratoberfläche ausbilden, können ein idealer Leiter für einen vertikalen Ladungstransport in einer organischen Solarzelle sein. Die zusätzlich mögliche Funktionalisierung der Endgruppen ließ die Idee entstehen, koaxiale Nanokabel zu erzeugen [50]. Dabei wird um den p-leitenden Kern, der aus HBC-Molekülen besteht, eine Ummantelung aus kovalent an das HBC gebundenen n-leitenden Molekülen geschaffen. Schematisch ist dies in Abbildung 4.2 zu sehen. Dieser Ansatz wurde zunächst von Wu et al. verfolgt, der sechs Arylamin-Moleküle als n-Leiter kovalent mit den HBC-Molekülen verband [50]. Diese selbstanordnende Struktur ist ein interessanter Ansatz, um eine ideale Phasentrennung auf einer *nm*-Skala kombiniert mit einer guten Extraktionsmöglichkeit der Ladungen in organischen Solarzellen entstehen zu lassen.

Um einen ersten Schritt Richtung organischer Solarzellen zu machen, wurde das HBC Molekül mit sechs Perylenmonoimid (PMI) Molekülen zu einem Donator-Akzeptor System verknüpft. Dies führte zu einem ausgeglichenen p- und n- Ladungstransport in

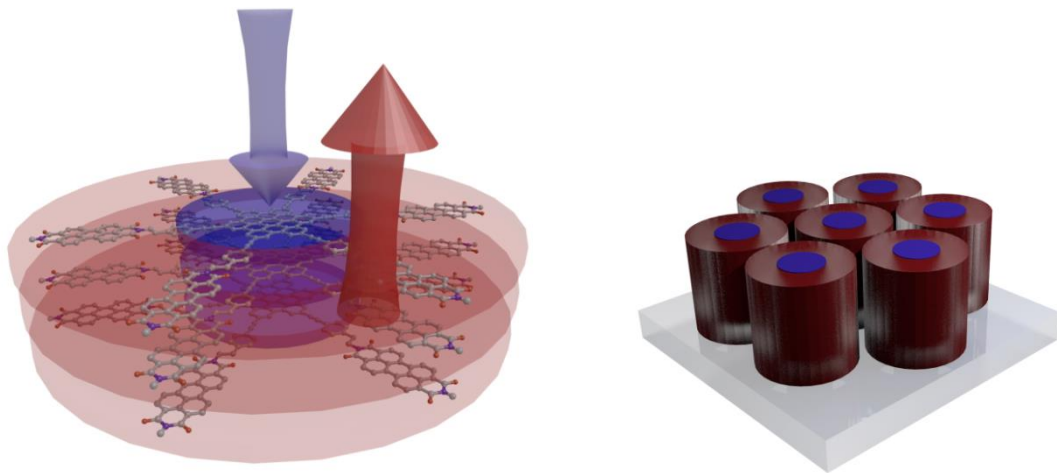


Abbildung 4.2: links: "Koaxiales Kabel" aus HBC-Molekülen (blau) als Lochleiter und PDI Molekülen (rot) als Elektronenleiter; rechts: Hexagonale Anordnung der Kolumnen auf dem Substrat.

organischen Feldeffekt-Transistoren [52]. Wu et al. untersuchten auch, ob nach Erzeugung eines Exzitons auf dem HBC-Molekül ein anschließender Energietransfer auf das PMI-Molekül oder Elektronentransfer stattfindet [51]. Dabei zeigte sich, dass der Energietransfer den Elektronentransfer deutlich übertraf. Gleichzeitig synthetisierte er eine Dyade mit einem PDI-Molekül, welches vier HBC-Kerne mit Anbindung an der *bay*-Position hatte (siehe Abbildung 4.3). In der Absorption war keine Ladungstransfer-

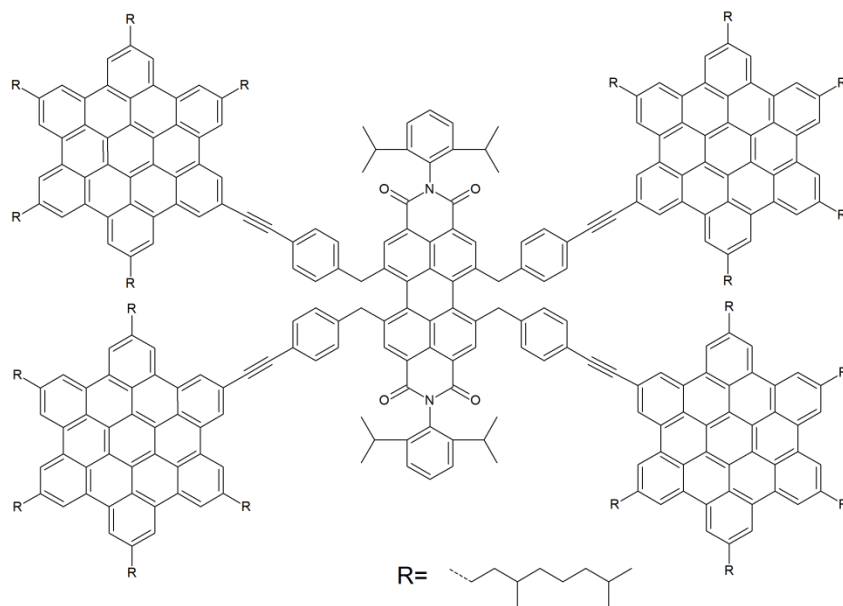


Abbildung 4.3: PDI-(HBC)₄ Dyade mit erfolgreicher Auslöschung der Photolumineszenz (frei nach [51]).

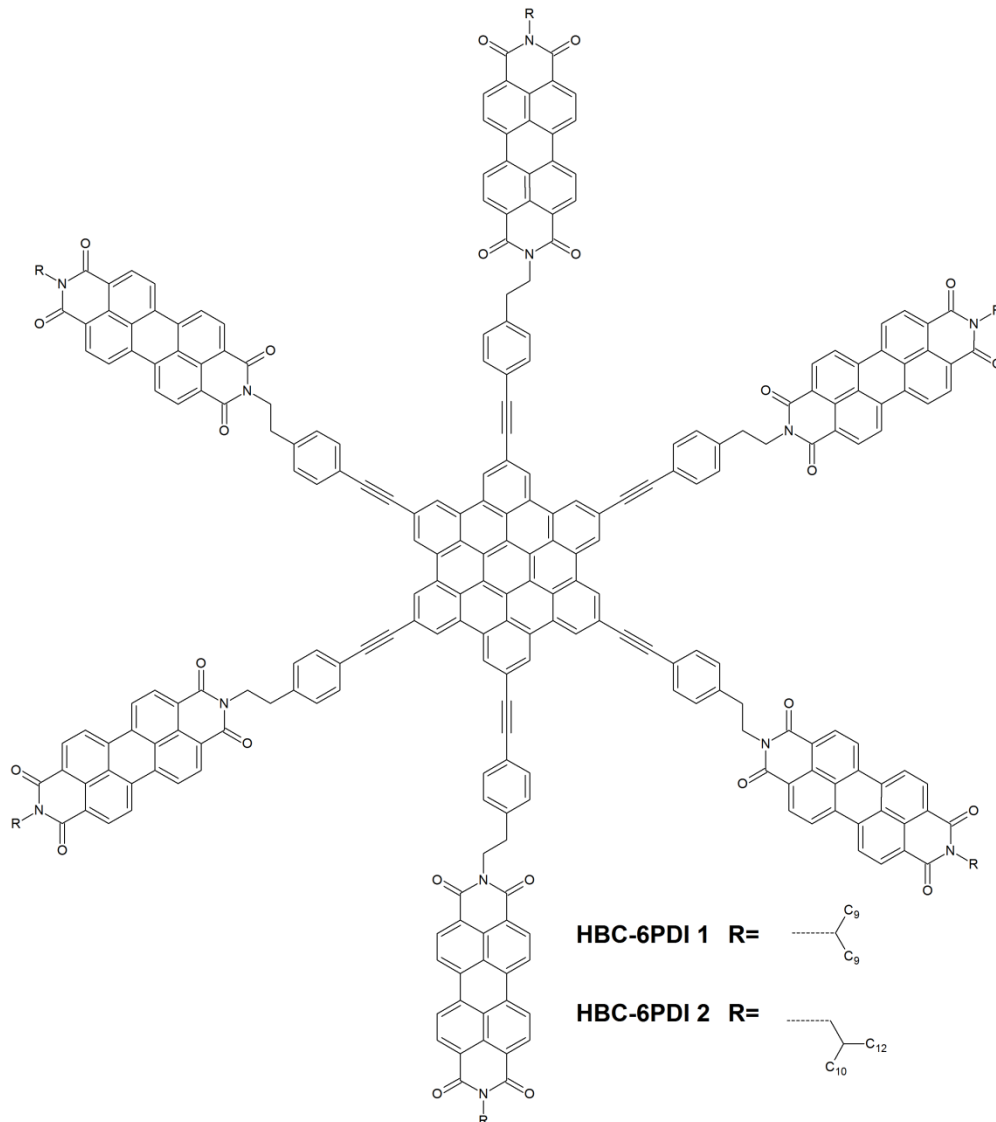


Abbildung 4.4: Sternförmige HBC-PDI Dyaden.

Bande zu erkennen, was darauf hindeutet, dass es im Grundzustand keinen intramolekularen Ladungstransfer gibt. Jedoch war eine Auslöschung der Fluoreszenz des PDI-Moleküls nach Anregung des HBC- oder des PDI-Chromophor zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass nach Erzeugung eines Exzitons auf einem der beiden Chromophore ein Elektronentransfer stattfindet. Das lässt weiterhin vermuten, dass PDI in Hinsicht auf einen Elektronentransfer der bessere Elektronenakzeptor als PMI ist. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von PDI liegt darin, dass sein Absorptionsspektrum zu HBC komplementär ist, und somit eine größere Abdeckung des Sonnenspektrums bei der Verwendung in organischen Solarzellen ermöglicht.

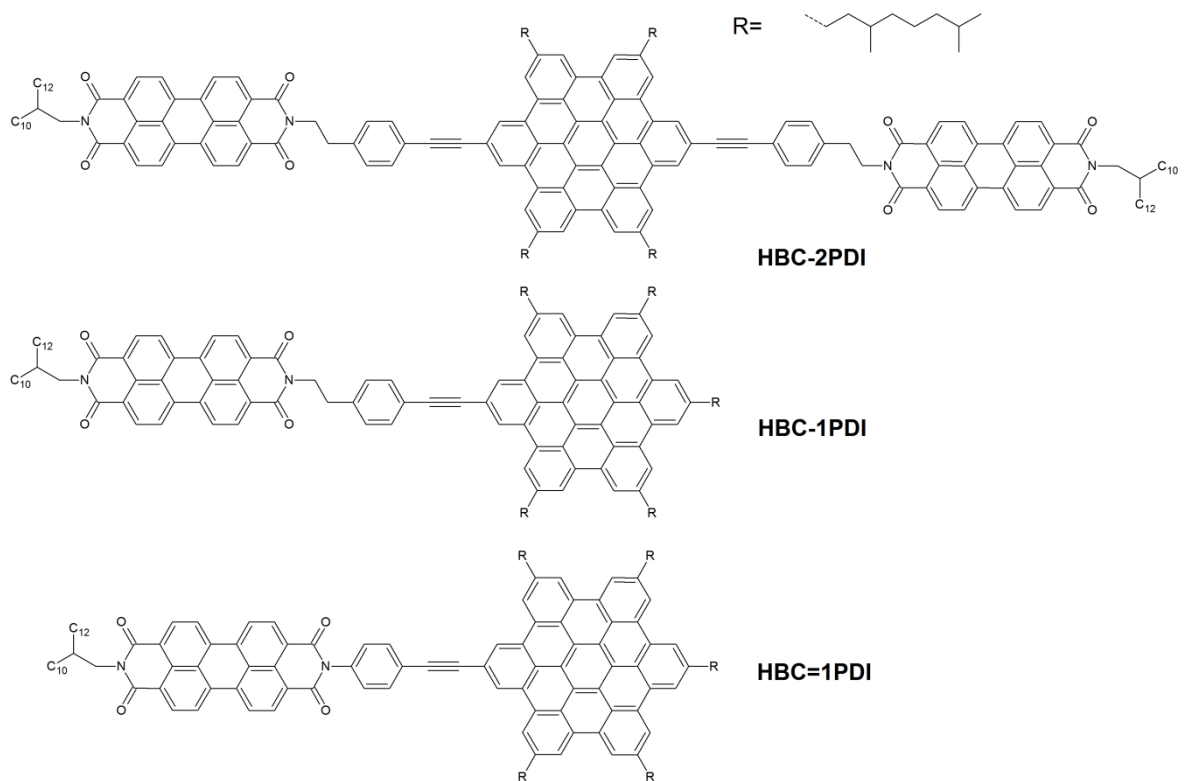


Abbildung 4.5: Lineare HBC-PDI Dyaden. Während **HBC-2PDI** und **HBC-1PDI** über eine nicht konjugierte Brücke verfügen, besitzt **HBC=1PDI** eine vollkonjugierte Brücke.

In der Gruppe von *Klaus Müllen* wurden von *Lukas Dössel* verschiedene HBC-PDI Dyaden synthetisiert, um deren photophysikalische Eigenschaften zu untersuchen. Der Syntheseweg ist in der Dissertation von *Lukas Dössel* beschrieben oder kann in unserer Veröffentlichung nachgelesen werden [43,53]. Die Dyaden bestehen aus einem HBC-Molekül, das mit je einem, zwei oder sechs PDI-Chromophoren kovalent verknüpft ist. Zusätzlich wurde ein HBC-Chromophor mit einem PDI über eine vollständig konjugierte Brücke verknüpft, um eine stärkere elektronische Wechselwirkung zwischen den π -Orbitalen des HBC und des PDI zu forcieren (siehe Abbildung 4.5/**HBC=1PDI**). Die unterschiedlichen Moleküle erlauben eine separate Untersuchung der Aggregationseffekte und der intramolekularen photophysikalischen Prozesse. Die Ethylen-Brücke wurde gewählt, um ein Umklappen eines PDI-Chromophors auf das HBC zu verhindern.

4.2 MORPHOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN AN HBC-PDI

DYADEN

Da sowohl Ladungstrennung als auch Energietransfer von der Entfernung zwischen Donator und Akzeptor abhängig sind, ist neben den energetischen Triebkräften, die zu den jeweiligen photophysikalischen Prozessen führen, auch die Distanz wichtig, die dabei überwunden werden muss. In diesen Materialien wurden Verbindungen mit einem fest definierten Abstand eingeführt, um diesen zu kontrollieren. Durch die lineare Verbindung wird gewährleistet, dass bei einem einzelnen Molekül der Prozess über die Brücke stattfinden muss. Jedoch kann eine Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen stattfinden, insbesondere bei den HBC-PDI Dyaden, die ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen HBC- und PDI-Chromophoren haben (**HBC-1PDI**, **HBC=1PDI**). In diesem Fall kann eine alternierende Packung der Moleküle vorliegen, welche zu kürzeren intermolekularen Abständen führt. Die morphologischen Untersuchungen bestanden aus 2D-WAXS Messungen und wurden durch *Wojtek Pisula* an extrudierten Fasern durchgeführt. Hier sollen nur kurz die Ergebnisse zusammengefasst werden. Den interessierten Leser möchte ich auf [43,53] verweisen.

Die Auswertung der 2D-WAXS Beugungsmuster zeigte im Fall von **HBC-6PDI 1** mit 10-Nonadecyl-Alkylresten deutlich kolumnare Strukturen, in denen sich HBC auf HBC und PDI auf PDI mit einem Abstand von $0,36\text{nm}$ stapeln. Dies entspricht auch dem intermolekularen Abstand von unsubstituierten HBC-Molekülen (siehe Abbildung 4.6a). Die PDI-Chromophore scheinen die Aggregation von HBC nicht zu stören, da durch die Brücken ausreichend Raum zur Verfügung gestellt wird. Dabei ordneten sich die einzelnen Kolumnen in einer hexagonalen Struktur an (siehe Abbildung 4.2). Der sperrigere 2-Decyl-tetradecyl-Alkylrest bei **HBC-6PDI 2** störte hingegen die kolumnare Ordnung und machte es unmöglich, intermolekulare Abstände zu bestimmen.

Für die lineare Dyade **HBC-2PDI** ergaben die Messungen keine eindeutige Packung. Hier ist das Verhältnis von HBC- zu PDI-Molekülen 1:2. Daraus ergeben sich in Kombination mit den Röntgenmessungen drei Möglichkeiten der Stapelung (siehe Abbildung 4.6b).

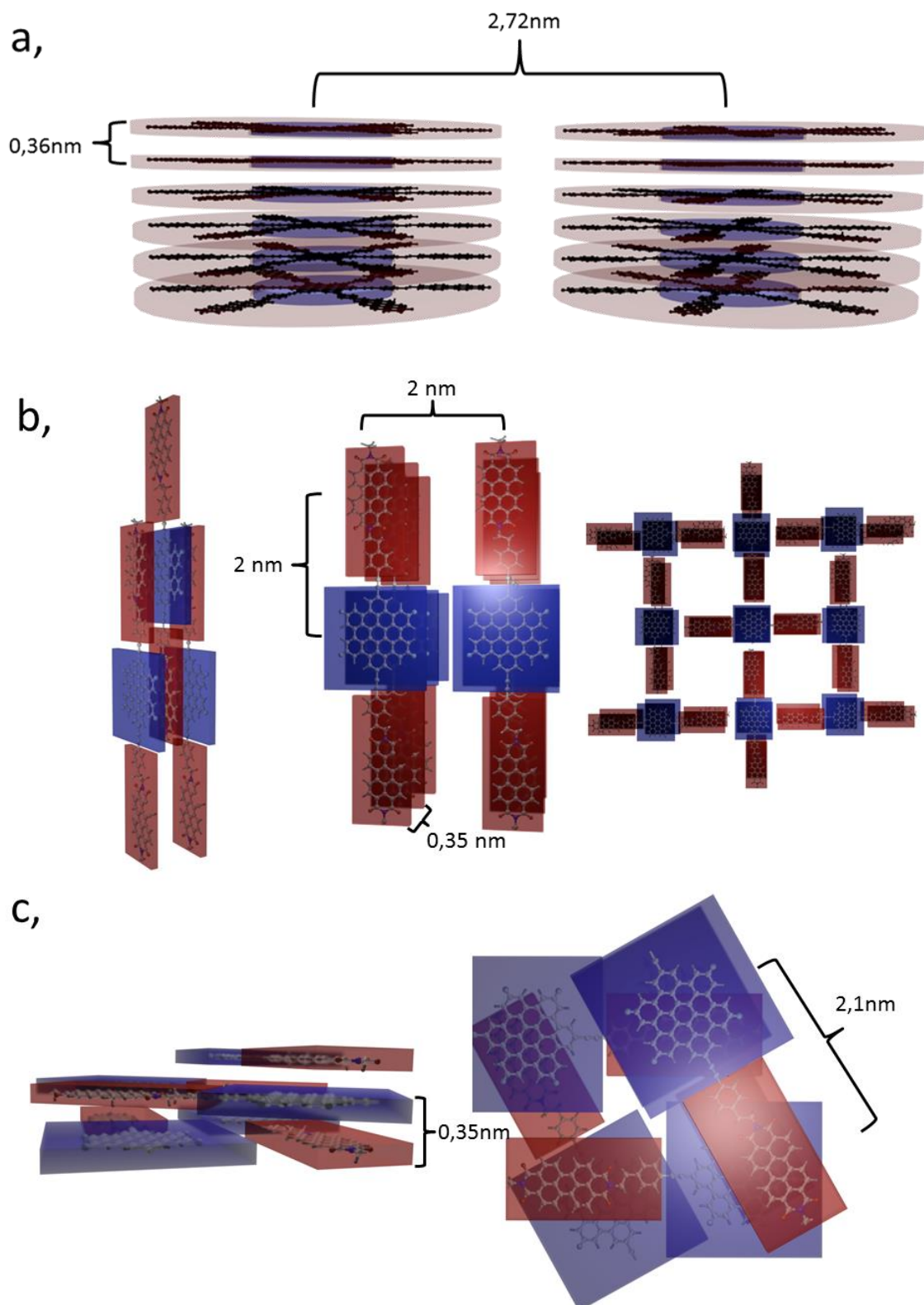


Abbildung 4.6: a, Kolumnare Stapel von **HBC-6PDI 1**. b, Für **HBC-2PDI** war keine eindeutige Struktur auszumachen; es sind eine alternierende Stapelung und zwei kolumnare Packungen möglich. c, **HBC-1PDI** zeigt eine alternierende Stapelung, die in einer Seitenansicht und in einer Draufsicht dargestellt ist.

Aus der Röntgenmessung ist nicht ersichtlich, welche der drei möglichen Packungen tatsächlich auftritt. Dabei kommt es bei zwei möglichen Packungsarten ebenfalls zu Kolumnen aus jeweils PDI oder HBC (siehe Abbildung 4.6b: mitte und rechts). Die Röntgenergebnisse lassen zudem noch eine kolumnare Ordnung zu, in denen sich HBC und PDI alternierend innerhalb der Kolumne stapeln (siehe Abbildung 4.6b: links).

Die alternierende Stapelung, mit Kolumnen in denen sich HBC und PDI abwechseln, konnte eindeutig in der Dyade mit einem Verhältnis von HBC zu PDI von 1:1 (**HBC-1PDI**) nachgewiesen werden (Abbildung 4.6c). In den alternierenden Kolumnen ist der Abstand zwischen HBC und PDI auf $0,35nm$ reduziert. Zum Vergleich: der intramolekulare Abstand von HBC und PDI durch die lineare Brücke liegt bei $2,1nm$. Somit reduziert sich in den alternierenden Kolumnen, im Unterschied zu dem intramolekularen Abstand, die Distanz von HBC zu PDI um den Faktor sechs und kann somit zu einer Verstärkung der photophysikalischen Prozesse führen. Die synthetisierte Menge des **HBC=1PDI** reichte nicht für ein 2D-WAXS Experiment aus.

4.3 PHOTOPHYSIKALISCHE CHARAKTERISIERUNG DER HBC-PDI DYADEN

In diesem Abschnitt werden die photophysikalischen Prozesse gezeigt, die nach einer selektiven Anregung des HBC auftreten. Hierzu gehören Förster-Energietransfer, Ladungstrennung und andere Zerfallskanäle.

4.3.1 HBC-PDI DYADEN IN LÖSUNG

An den extrudierten Fasern konnten für die Dyaden mit einem Verhältnis von HBC zu PDI von 1:1 und 1:2 alternierende Packungen gezeigt werden, die einen Einfluss auf die inter- und intramolekularen photophysikalischen Prozesse haben. Aufgrund des starken Aggregationsverhaltens des HBC sowohl im Festkörper als auch in Lösung, können auch die Dyaden in Konzentrationen, welche üblicherweise für photophysikalische Untersuchungen verwendet werden, Aggregationsphänomene zeigen. Die Dyaden wurden mit einer Konzentration von $10^{-5}mol/l$ in Toluol gelöst, bei der die

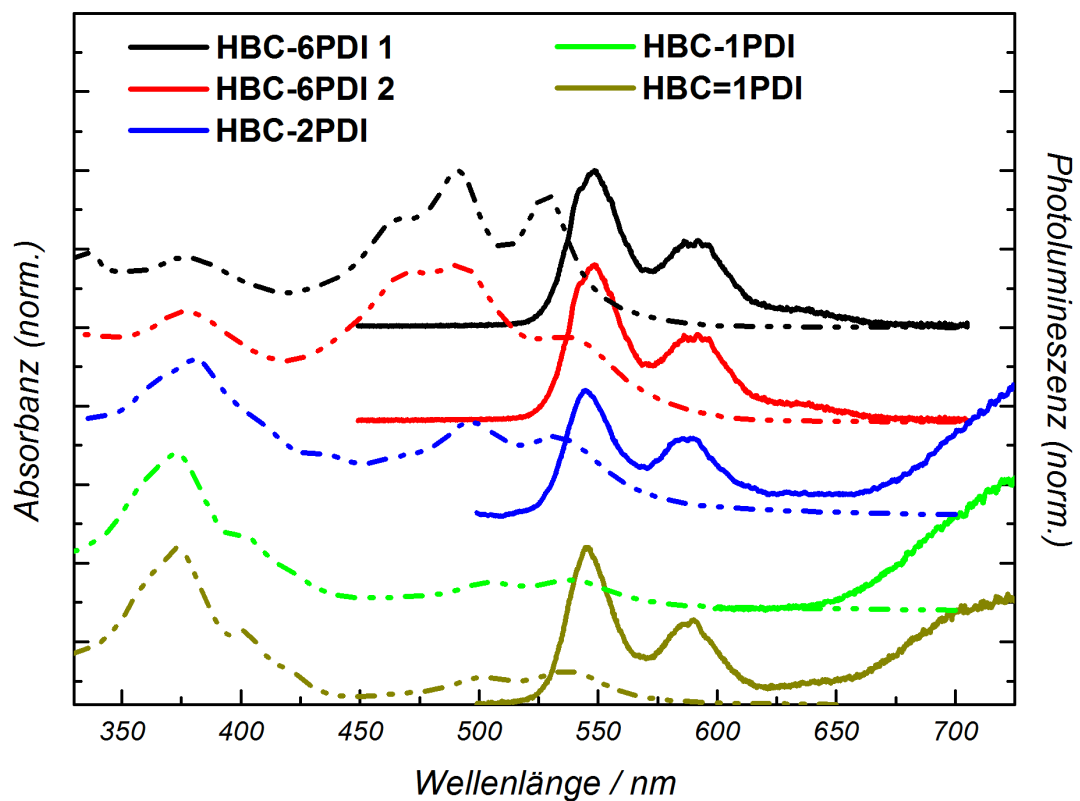


Abbildung 4.7: Normierte Absorptions- (gestrichelte Linien) und Emissionsspektren (durchgezogene Linie) von HBC-PDI Dyaden in Toluol bei einer Konzentration von 10^{-5} mol/l . Für die Emissionsspektren wurde der HBC-Kern selektiv bei 375 nm angeregt.

Wahrscheinlichkeit hoch ist, dass eine Aggregation stattfindet. Abbildung 4.7 zeigt die Absorptionsspektren der Dyaden in Lösung. Dabei ist zu erkennen, dass das Absorptionsspektrum eine Superposition der Absorption des HBC- ($325 \text{ nm} - 450 \text{ nm}$) und des PDI-Chromophors ($450 \text{ nm} - 600 \text{ nm}$) ist. Die Absorptionsbanden der PDI-Chromophore aller Dyaden zeigen zudem, dass die 0-0 Bande im Vergleich zur 0-1 Bande reduziert ist. Dies lässt auf H-Aggregate der PDI-Moleküle schließen, und lässt sich auf die starke Aggregationstendenz der Dyaden zurückführen [54]. Jedoch variiert die Stärke der Aggregation bei den verschiedenen Dyaden. Es ist erwähnenswert, dass keine zusätzliche Ladungstransferbande unterhalb der Absorptionsbanden von HBC und PDI auftaucht. Somit existieren im Grundzustand der Dyaden keine Ladungstransferzustände, stattdessen werden nur Exzitonen auf den einzelnen Chromophoren angeregt.

Nach der selektiven Anregung des HBC-Kerns der Dyaden zeigte die Fluoreszenz (siehe Abbildung 4.7) der beiden **HBC-6PDI** Dyaden und von **HBC-2PDI** und **HBC=1PDI** deutlich die vibronischen Emissionsbanden einzelner PDI-Moleküle (525-625nm). Die Emission von einzelnen HBC Chromophoren (um 450nm) konnte nicht beobachtet werden. Im aggregierten Zustand ist die Photolumineszenz von HBC jedoch strukturlos und liegt ebenfalls im Bereich der PDI Emission. Dass die Emission nur das Spektrum der PDI-Chromophore zeigt, kann auch an der wesentlich schlechteren Quanteneffizienz von HBC- im Vergleich zu den PDI-Chromophoren liegen. Die Quanteneffizienz hat einen Wert bei isolierten HBC-Molekülen von ca. 20% und nimmt bei Aggregation stark ab [55]. PDI Moleküle in Lösung haben dazu im Vergleich eine Quanteneffizienz nahe 1, welche bei Aggregation auf ca. 20% absinkt. Da jedoch nach Anregung des HBC-Kerns die PDI Emission beobachtet wird, zeigt dies, dass ein Energietransfer stattfindet. Ob die Energie vollständig übertragen wird, wird nachfolgend in den zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen untersucht.

Im Falle der linearen Dyaden wird eine weitere energetisch tiefer liegende Emissionsbande bei 650 – 800nm beobachtet. Diese Bande passt energetisch gut zu der diagonalen Bandlücke zwischen dem HOMO von HBC und dem LUMO von PDI und wurde bereits früher einer Ladungstransferemission zugeordnet [45]. Während die Spektren von **HBC-2PDI** und **HBC=1PDI** beide Emissionsbanden aufweisen, besteht in **HBC-1PDI** die Photolumineszenz nur aus der Emission des Ladungstransferzustandes. Um zu verifizieren, dass es sich um die Emission eines Ladungstransferzustandes handelt, wurden transiente Photolumineszenz- und Absorptionmessungen in Lösung durchgeführt.

Ein Transient der Photolumineszenz wurde bei 560nm aufgenommen, um die Emission von HBC- und PDI-Chromophoren zu verfolgen. Bei 700nm wurde die Dynamik der Ladungstransferbande der linearen Dyaden aufgezeichnet. Die Emission bei 560nm konnte eindeutig der Emission von PDI zugeordnet werden. Sie zeigte bei einem einfach exponentiellen Fit eine Lebenszeit von 4,5ns. Dies entspricht der typischen Photolumineszenzlebenszeit von isolierten PDI Molekülen [56]. HBC hingegen besitzt eine Photolumineszenzlebenszeit von ca. 40ns [57]. Die transiente Photolumineszenz

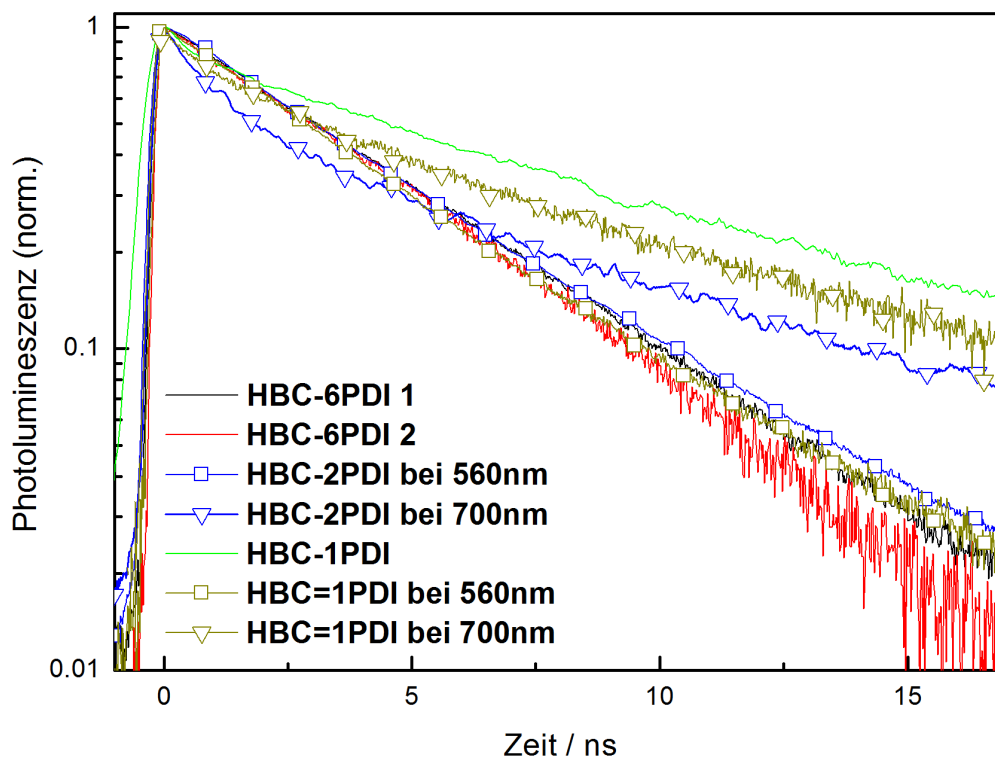


Abbildung 4.8: Photolumineszenz-Transienten für die Dyaden in Toluol bei 10^{-5} mol/l . Gemessen mit der Streak-Kamera nach Anregung bei 375 nm .

Probe	Lebenszeit bei 560nm [ns]	Lebenszeit bei 700nm[ns]
HBC-6PDI 1	$4,3 \pm 0,1$	
HBC-6PDI 2	$4,0 \pm 0,1$	
HBC-2PDI	$4,5 \pm 0,1$	$7,9 \pm 0,7$
HBC-1PDI		$9,3 \pm 0,2$
HBC=1PDI	$4,3 \pm 0,1$	$8,4 \pm 0,5$

Tabelle 4.1: Photolumineszenzlebenszeiten der Dyaden in Lösung.

wurde über mehrere Größenordnungen verfolgt, ohne dabei die im Vergleich zur PDI Emission langlebige Komponente des HBC nachzuweisen, welche zu späteren Zeiten, falls vorhanden, die Dynamik des Transienten dominieren sollte. Das lässt darauf schließen, dass die Exzitonen durch einen effizienten Förster-Transfer vom HBC zum PDI übertragen werden, was zur anschließenden Fluoreszenz von PDI-Chromophoren führt.

Die Lebenszeit der Emissionsbande bei 700nm beträgt 10ns. Dies ist länger als die PDI-Emission und kürzer als die Aggregat-Emission von HBC (ca. 40ns) oder die Excimer-Emission von PDI (ca. 20ns) [58]. Um die Vermutung zu belegen, dass es sich hier um eine Ladungstransferbande von HBC und PDI handelt, wurden zwei Proben, welche nur die PDI-Emission zeigen (**HBC-6PDI 1** und **2**) mit der Dyade, bei welcher die PDI-Emission (**HBC-1PDI**) unterdrückt ist, mit Hilfe der transienten Absorptionsspektroskopie untersucht (siehe Abbildung 4.9). Dabei zeigte sich, dass nur im Falle der Emission bei 700nm im TA-Spektrum die typischen Absorptionspeaks des PDI-Anion vorliegen [59]. Das Signal der Anionenpeaks besitzt ebenfalls eine Lebenszeit von ca. 10ns und kann somit dem Ladungstransferzustand zugeordnet werden (Abbildung 4.10). Das transiente Absorptionsspektrum der beiden sternförmigen Dyaden zeigt nicht die Absorptionspeaks des PDI-Anion und das Signal zerfällt mit derselben Lebenszeit, die

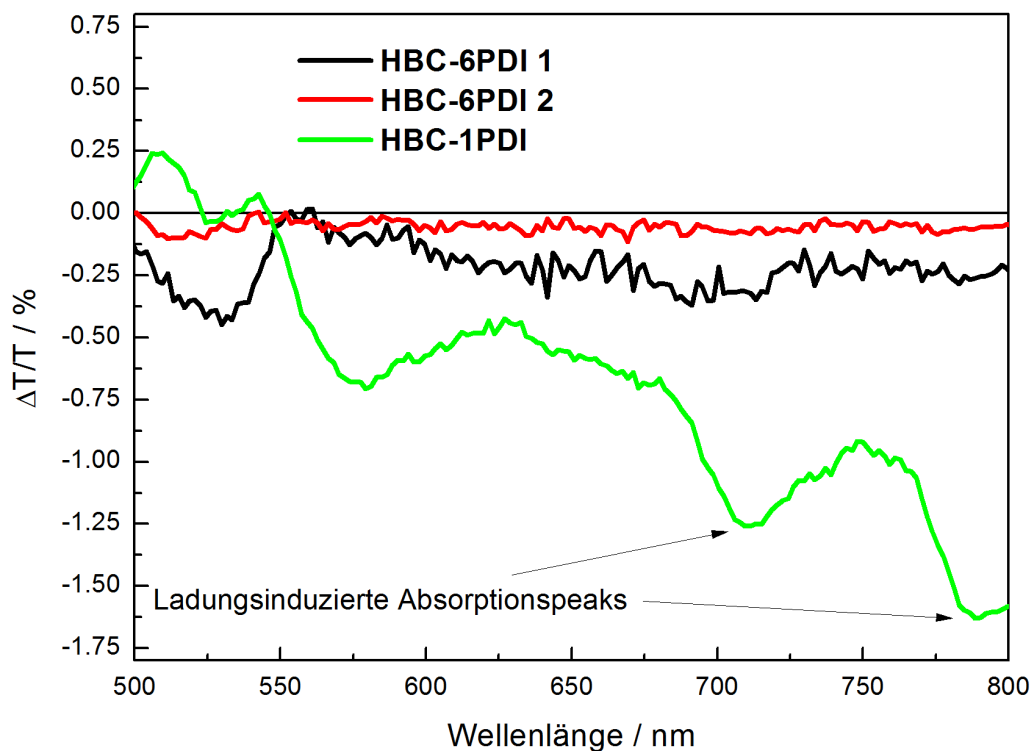


Abbildung 4.9: Transiente Absorptionsspektren von HBC-PDI Dyaden in Toluol (10^{-5} mol/l), die entweder nur PDI-Emission oder nur die Ladungstransferbande zeigen. Der Zeitschnitt lag 500ps nach der Anregung.

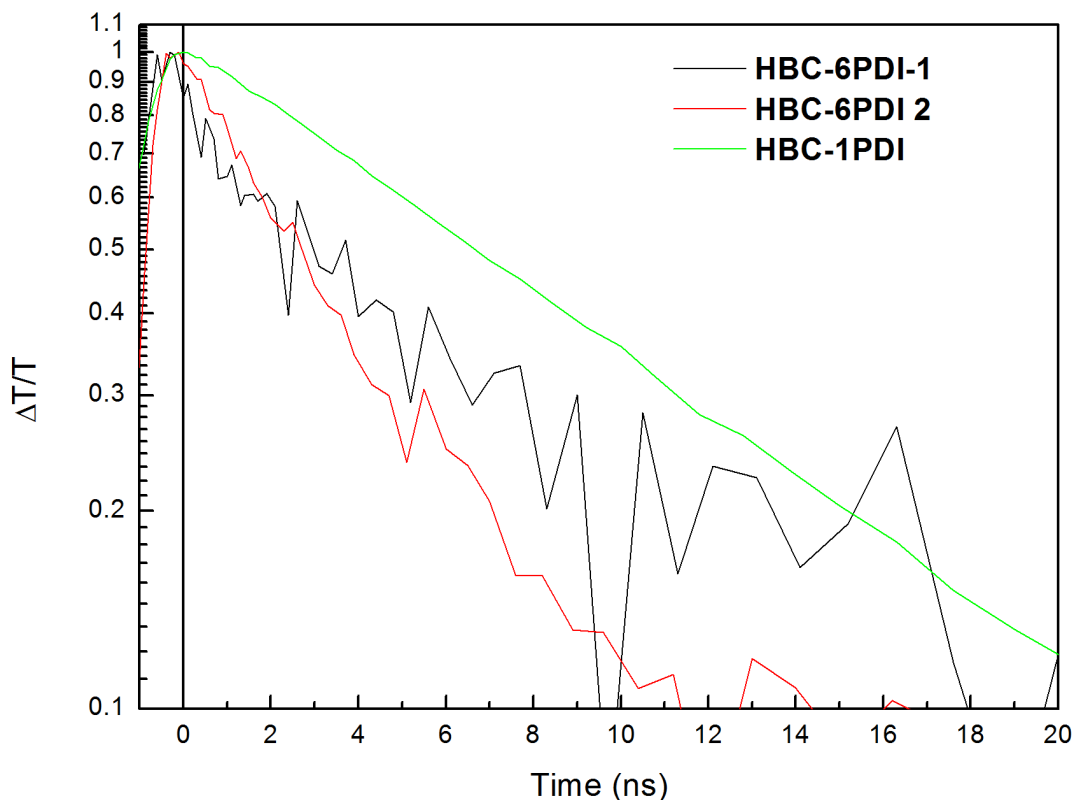


Abbildung 4.10: Transienten der photoinduzierten Absorption bei 700-800nm. Gemessen an **HBC-6PDI 1** und **2** und an **HBC-1PDI** und angeregt bei 375nm

Probe	Lebenszeit bei 700-800nm [ns]
HBC-6PDI 1	$5 \pm 0,8$
HBC-6PDI 2	$4,4 \pm 0,4$
HBC-1PDI	9 ± 1

Tabelle 4.2: Lebenszeiten der angeregten Zustände gemessen mit der transienten Absorptionsspektroskopie.

schon für die Photolumineszenz beobachtet wurde. Dies beweist die Vermutung, dass sich die Ladungstransferbande nur in den linearen Dyaden ausbildet. Vergleicht man dieses Ergebnis mit der 2D-WAXS Untersuchung, so scheint es, dass die Ladungstransferbande, und damit auch der Ladungstransfer, nur existiert, wenn ein alternierendes Stapeln von HBC und PDI möglich ist. Bei **HBC-1PDI** ist das Verhältnis von HBC- zu PDI-Chromophoren ausgeglichen (1:1) und es kann somit eine vollständige

Umwandlung der Exzitonen in Ladungstransferzustände stattfinden. Bei **HBC-6PDI 1** zeigten die 2D-WAXS Messungen eine Stapelung von HBC auf HBC und PDI auf PDI. Hier trat keine Ladungstransferbande, sondern nur ein schneller Energietransfer des HBC-Exzitons auf das PDI auf. Somit zeigt sich, dass bei einem intermolekularen Abstand von $0,35\text{nm}$ zwischen HBC und PDI ein Elektronentransfer stattfindet, während bei einem intramolekularen Abstand von $2,1\text{nm}$ der Energietransfer dominiert. Zudem ist hier keine Trennung des PDI-Exzitons durch einen Lochtransfer möglich. Im Falle einer direkten Anregung des PDI-Chromophors bei 475nm von **HBC-1PDI** ist die Emission der Dyade ebenfalls die der Ladungstransferbande. Somit kann jedes Exziton in einen Ladungstransferzustand umgewandelt werden, unabhängig davon ob es zunächst auf dem HBC oder dem PDI erzeugt wurde.

Im Falle von **HBC-2PDI** mit einem Verhältnis von 1:2 ist die alternierende Packung im Vergleich zu **HBC-1PDI** nur bedingt möglich, so dass das resultierende Emissionsspektrum eine Superposition aus der Emission von Ladungstransferzuständen und von einzelnen PDI-Chromophoren ist. Allerdings lassen sich somit auch Rückschlüsse auf die Morphologie ziehen. Aus den 2D-WAXS Messungen (Abbildung 4.6b) war nicht klar ersichtlich, wie sich die Dyade stapelt und es wurden drei Anordnungen vorgeschlagen, eine alternierend und zwei mit HBC-HBC und PDI-PDI Kolumnen. Da die Ladungstransferbande nur bei einer alternierenden Packung auftritt, können die zwei nichtalternierenden Packungen ausgeschlossen werden.

Für das **HBC=1PDI** stand nicht genügend Material für die 2D-WAXS Messung zur Verfügung. Da hier jedoch ebenfalls eine Superposition aus PDI- und Ladungstransfer-Emission bei einer Konzentration von 10^{-5}mol/l beobachtet wurde, können zwei Rückschlüsse gezogen werden: Die vollkonjugierte Brücke verstärkt nicht die Trennung der Exzitonen, da ansonsten auch hier die PDI-Emission vollständig unterdrückt sein müsste. Zudem ist im Vergleich bei gleicher Konzentration in Toluol keine vollständig alternierende Stapelung möglich, welche sonst ebenfalls zur Auslöschung der PDI-Emission führen müsste. Damit stört die vollkonjugierte Brücke bei **HBC=1PDI** die Aggregation der Moleküle stärker als die längere, nicht konjugierte Brücke des **HBC-1PDI**.

4.3.2 HBC-PDI DYADEN IM FESTKÖRPER

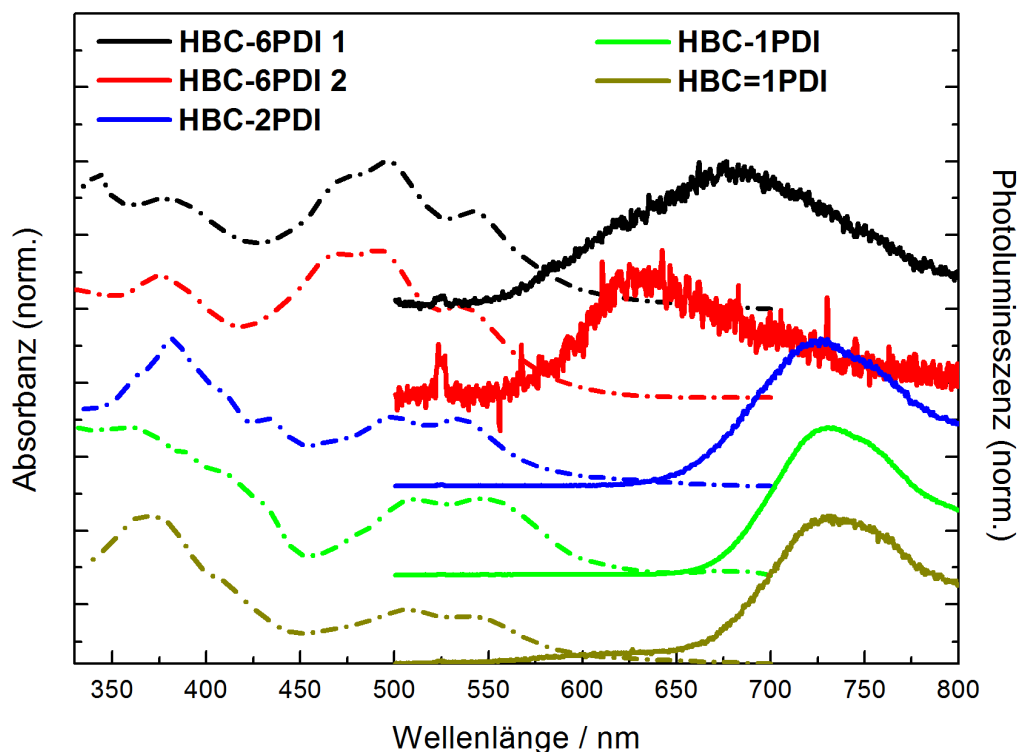


Abbildung 4.11 Normierte Absorptions- (gestrichelte Linien) und Emissionsspektren (durchgezogene Linie) von HBC-PDI Dyaden im Festkörper. Die HBC-Chromophore wurden selektiv bei 375nm angeregt.

Bis jetzt wurde angenommen, dass es aufgrund des starken Aggregationsverhaltens bereits in Lösung zu intermolekularen Wechselwirkungen kommt. Um diese zu untersuchen und zu zeigen, dass es sich bei der Ladungstransferbande um eine inter- und nicht um eine intramolekulare Bande handelt, wurden die Messungen in Lösung mit Filmen, die durch Eintrocknen einer Chloroformlösung auf Quarzglas hergestellt wurden, verglichen.

In Filmen werden die intermolekularen Wechselwirkungen verstärkt, die durch aufeinanderfolgende Moleküle im Stapel entstehen. Dies erlaubt zusätzliche Einblicke in die Photophysik im Film, welche eine größere Rolle für organische Solarzellen spielt. Die Proben wurden wieder mit Absorptionsspektroskopie untersucht. Die Absorption der PDI-Anteile aller Dyaden ist dabei deutlich blau verschoben. Dies lässt auf eine

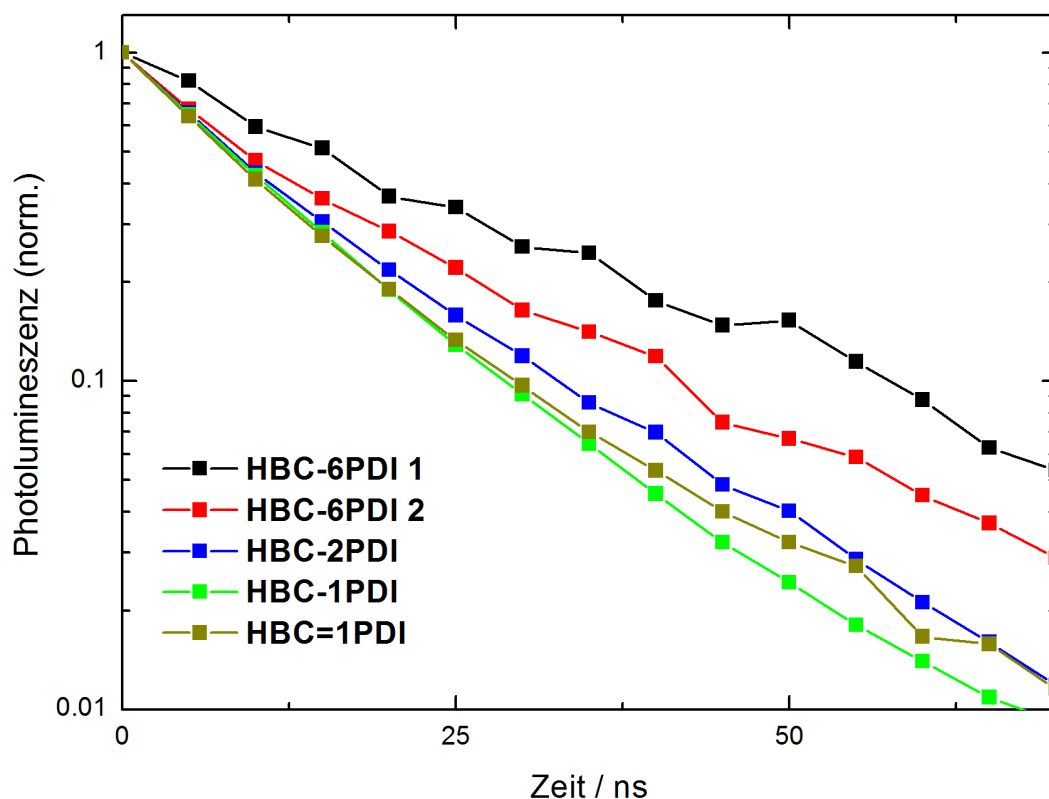


Abbildung 4.12: Photolumineszenz-Transienten der Dyaden an den eingetrockneten Filmen auf Quarzglas. Gemessen mit einer ICCD Kamera nach Anregung bei 375nm.

Probe	Lebenszeit bei 700-800nm [ns]
HBC-6PDI 1	23 ± 1
HBC-6PDI 2	17 ± 3
HBC-2PDI	13 ± 3
HBC-1PDI	12 ± 2
HBC=1PDI	11 ± 2

Tabelle 4.3: Photolumineszenzlebenszeiten gemessen an Quarzglas-Filmen.

verstärkte Aggregation der PDI Moleküle schließen, da hier das Verhältnis von vibronischer 0-0 Bande zur 0-1 Bande im Vergleich zu der Absorption in Lösung weiter abnimmt. Somit zeigt die stärkere H-Aggregation, dass die Wechselwirkung zwischen den Dyaden im Festkörper zunimmt und die Dyaden in Toluol bei 10^{-5} mol/l nicht vollständig aggregiert vorliegen. Dennoch ist auch im Festkörper in keiner der Dyaden eine rotverschobene Ladungstransferabsorptionsbande zu erkennen. Für die beiden sternförmigen HBC-6PDI Dyaden 1 und 2 wird die Emission im Vergleich zu der Lösung

rotverschoben und strukturlos. Im Gegensatz zu der niederenergetischen Ladungstransferemission der linearen HBC-PDI Dyaden liegen die Peaks bei 625nm für **HBC-6PDI 2** und bei 675nm für **HBC-6PDI 1**. Diese Emission ist typisch für die Excimer-Emission von PDI [58]. Zudem ist zu beobachten, dass für **HBC-6PDI 1**, welches bei den 2D-WAXS Messungen an extrudierten Fasern gut gestapelte Kolumnen zeigte, die Rotverschiebung stärker ausgeprägt ist als bei **HBC-6PDI 2**, welches keine gut geordneten Strukturen bei der Röntgenuntersuchung zeigte. Somit unterdrücken die längeren 2-Decyl-tetradecyl-Reste des **HBC-6PDI 2** die Aggregation des PDI stärker als die Nonadecyl-Alkylreste des **HBC-6PDI 1** und führen zu einem höher liegenden Excimer-Zustand (siehe Kapitel 5). Die Emission der linearen HBC-PDI Dyaden bestand nun ausschließlich aus der Ladungstransferbande und die Emission von einzelnen Chromophoren oder Excimere war nicht vorhanden. Somit konnte jedes Exziton im Film zu einem intermolekularen Zustand relaxieren. Im Falle der sternförmigen **HBC-6PDI** Dyaden war dies der Excimer-Zustand des PDI und nicht der niederenergetischere Ladungstransferzustand. Dafür war in den linearen Dyaden die Emission ausschließlich durch Letzteren bestimmt. Dies spricht dafür, dass hier alle Exzitonen in einen intermolekularen Ladungstransferzustand umgewandelt werden konnten. Das ist auch anhand der Photolumineszenz-Transienten der Filme sichtbar. Während die linearen Dyaden weiterhin einen Zerfall von $\sim 10\text{ns}$ zeigen, hat sich die Lebenszeit der sternförmigen Dyaden verlängert und beträgt nun $\sim 20\text{ns}$. Dies entspricht der Lebensdauer der Excimere (siehe Abbildung 4.12).

4.4 ZUSAMMENFASSUNG

Um den Ladungstransfer zwischen HBC und PDI besser zu verstehen, wurden fünf verschiedene Dyaden untersucht, in denen HBC und PDI miteinander kovalent verbunden sind. Vier dieser Dyaden haben eine nicht konjugierte Brücke als Verknüpfung zwischen HBC und PDI und unterschieden sich allein durch die Anzahl der PDI-Chromophore, welche an das HBC-Molekül gebunden sind. Eine dieser Dyaden enthielt eine vollkonjugierte Brücke, um zu überprüfen, ob dies die photophysikalischen Prozesse beeinflusst. Die Morphologie von drei Dyaden konnte durch

Röntgenstreuexperimente charakterisiert werden. Bei der Bestimmung der Abstände zwischen den Chromophoren im Festkörper zeigte sich, dass die sternförmige Dyade Kolumnen mit einem kolumnaren Abstand von $2,7\text{nm}$ ausbildet. Mit nur einem an das HBC gebundenen PDI bilden sich ebenfalls Stapel. In diesem Stapel konnte jedoch eine alternierende Folge von HBC- und PDI-Chromophoren beobachtet werden. Somit reduziert sich in der alternierenden Kolumne der Abstand zwischen den HBC und PDI auf $0,35\text{nm}$.

Nach Anregung des HBC-Kerns zeigten die sternförmigen Dyaden einen effizienten Energieübertrag auf das PDI durch Förster-Energietransfer, welcher durch den großen spektralen Überlapp der Emission des HBC mit der Absorption des PDI erklärt werden kann. Ein Ladungstransfer konnte in den sternförmigen Dyaden nicht beobachtet werden: es war sowohl im Festkörper als auch in Lösung nur die Emission von PDI zu sehen. Katharina Schneider aus der Gruppe von Thomas Basché (Universität Mainz), konnte mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie ein Indiz für den Elektronentransfer finden [60]. Jedoch waren die Raten zu gering, um einen Einfluss auf unsere Ensemblesmessungen zu haben. Somit war der Ladungstransfer durch einen zu großen Abstand über die nicht konjugierte Brücke ($> 1\text{nm}$) unterbunden. Auch die Anordnung von HBC- und PDI-Chromophoren in der Ebene kann dazu führen, dass es nur zu einem geringen Überlapp der π -Orbitale kommt, wodurch der Ladungstransfer unterbunden wird. Die linearen Dyaden, welche sich alternierend anordnen, besitzen einen größeren Überlapp der π -Orbitale und zeigen auch die Emission der Ladungstransferbande, die auf einen Ladungstransfer auch in Lösung hindeutet. Im Film führt diese Stapelung dazu, dass alle Exzitonen der HBC- und PDI-Chromophore durch Ladungstransfer effizient gelöscht werden. Somit findet nur ein effizienter Ladungstransfer statt, wenn die Moleküle alternierend angeordnet sind. Das behindert den Ladungstransport, da keine Perkolationspfade entstehen. Diese Beobachtung ist für das Verständnis von HBC-PDI Solarzellen wichtig, da nur an Orten Ladungen effizient entstehen können, an denen sich die π -Orbitale von HBC und PDI Molekülen überlappen. Auch die vollkonjugierte Brücke konnte einen Ladungstransfer nicht begünstigen. Vielmehr zeigte die nicht vollständig gelöschte PDI-Emission, dass sie die Aggregation behindert.

Das Design von kovalent verknüpften Donator-Akzeptor Systemen ist von großer Bedeutung, da sowohl die Ladungstrennung als auch der Ladungstransport zu den Elektroden leicht unterbunden werden kann. Andererseits können diese Systeme kontrollierte Morphologien erzeugen, welche eine Untersuchung der photophysikalischen Prozesse und somit eine Korrelation der Struktur mit Morphologie und Photophysik erlauben.

5 PHOTOPHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

ORTHO-SUBSTITUIERTER PERYLENDIIMIDE

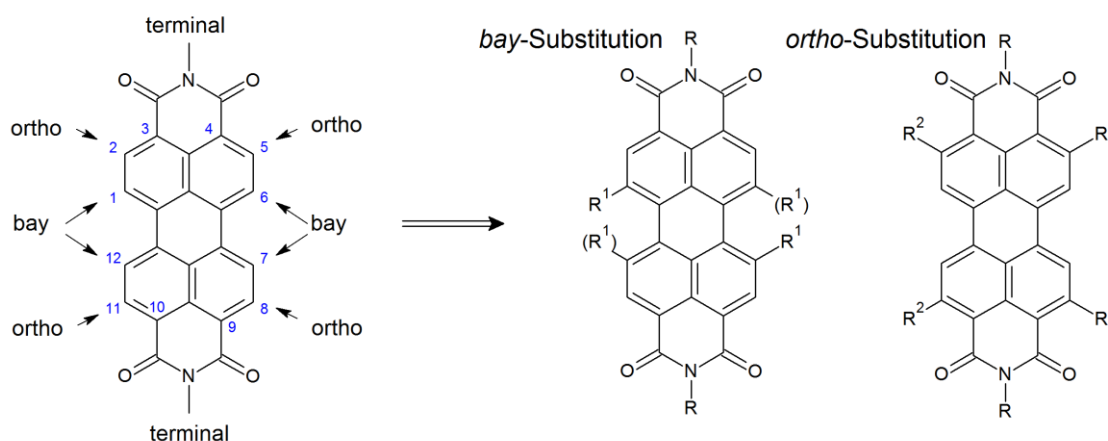


Abbildung 5.1: Modifizierbare Positionen an dem Perylendiimid Molekül. Während von 1970 bis 1980 hauptsächlich an der *bay*-Position (1,6,7,12) des Perylens funktionale Gruppen eingeführt wurden, wurde 2009 auch die *ortho*-Position (2,5,8,11) funktionalisiert [61].

Die ersten Perylenediimide wurden bereits von Kardo im Jahr 1913 synthetisiert, haben allerdings erst einige Jahrzehnte später ihren Weg zur Verwendung als Farbstoff gefunden [5]. Ihr bevorzugter Einsatz ist im Autolack, da ihre Stabilität kombiniert mit einer geringen Mobilität der Moleküle und der fehlenden Wasserlöslichkeit sie zu einem stabilen und idealen Farbpigment machen [6]. Das bekannteste Derivat DiMePTCDI, welches zwei Methylgruppen in der terminalen Position besitzt, wird mit Perylenrot oder Pigment Red 179 bezeichnet. Sein Farbstich ist rubinrot. Mit der Entdeckung der organischen Halbleiter wurde PDI auch als Akzeptor in den ersten organischen Solarzellen verwendet [62]. Interessant bei Perylendiimid sind die 1,6,7,12-Positionen,

oder auch *bay*-Positionen genannt, und die 2,5,8,11-Positionen (*ortho*-), die funktionalisiert werden können (siehe Abbildung 5.1). Die *bay*-Positionen können sowohl mit vier Substituenten als auch in einer punktsymmetrischen Weise mit zwei Substituenten besetzt werden. Die Substituenten können durch ihre elektronenschiebenden oder -ziehenden Eigenschaften, wie z.B. eine Chloro- oder eine Phenoxy-Gruppe, die elektronischen Eigenschaften des Perylendiimids hinsichtlich seiner Reduktions- und Oxidationseigenschaften als auch seiner optischen Übergänge verändern [63]. Eine Substitution an der *bay*-Position mit vier Substituenten führt durch ihre räumliche Ausdehnung und sterische Abstoßung dazu, dass das Molekül verdrillt. Dies tritt insbesondere bei elektronenziehenden Gruppen auf, da diese durch ihre zusätzliche elektromagnetische Abstoßung einen größeren Raum beanspruchen [64].

Die Funktionalisierung ändert auch die Löslichkeit des Perylendiimids [65,66]. Das unsubstituierte Perylendiimid ist durch starke $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen ein nahezu unlösliches Material, jedoch kann die Löslichkeit durch eine Substitution mit Alkylketten an der terminalen Position verbessert werden. Diese Alkylketten haben jedoch nicht nur einen Einfluss auf die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln, sondern wirken sich auch auf das Aggregationsverhalten der PDI Moleküle im Festkörper aus. Balakrishnan et al. zeigten, dass eine Substitution mit einfach verzweigten Nonyldecyl-Alkylresten zu einer guten Löslichkeit, zum anderen aber auch zur Entstehung von Nanokugeln im Festkörper führt. Im Falle von linearen Dodecyl-Alkylresten ist die Löslichkeit vermindert und die Aggregatbildung im Festkörper verstärkt. Das hat im Vergleich zu den verzweigten Alkylresten eine Rotverschiebung der Emission zur Folge. Zusätzlich ist im Falle der linearen Alkylreste die Wachstumsrichtung von Kristallen senkrecht zur PDI-Ebene bevorzugt und es formen sich Nanostäbe [65].

Die meisten Modifikationen des PDI wurden in der terminalen und an der *bay*-Position durchgeführt. Die *ortho*-Position wurde das erste Mal selektiv im Jahr 2009 verändert [61,67]. Die Effekte, die elektronisch aktive Gruppen in der *ortho*-Position auf das PDI ausüben, und die Auswirkungen der Substituenten auf die Aggregation sollen im nachfolgenden Kapitel untersucht werden.

5.1 SUBSTITUTION MIT ELEKTRONENZIEHENDEN GRUPPEN

5.1.1 VERGLEICH DER *ORTHO*- UND *BAY*-SUBSTITUTION

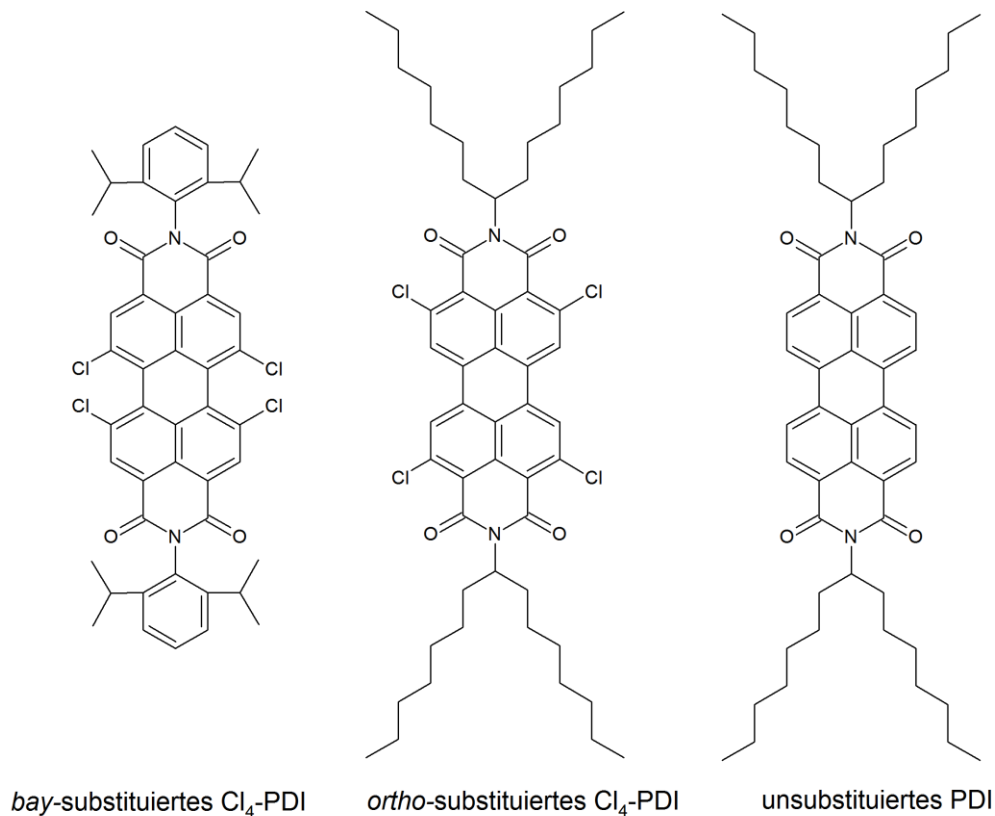


Abbildung 5.2: PDI Derivate mit *bay*- und *ortho*-Substitution zur Untersuchung des Einflusses der Substitutionsposition auf die Photophysik. Als Referenz werden die Moleküle mit einem PDI verglichen, das nicht substituiert wurde.

Um einen ersten Vergleich der Auswirkungen der *ortho*-Substitution zu ermöglichen, wurde ein mit vier Chlor-Atomen in der *ortho*-Position substituiertes PDI einem PDI gegenübergestellt, das ebenfalls mit vier Chlor-Atomen an der *bay*-Position substituiert ist. Als Referenzmaterial diente ein unsubstituiertes PDI. Die *bay*-Substitution führt zu einer Torsion des PDI von 37° , was unter anderem zur höheren Löslichkeit aufgrund einer geringeren $\pi - \pi$ -Wechselwirkung der Moleküle führt [68]. Um ähnliche Löslichkeiten zu erreichen, sind bei den anderen PDIs verzweigte Alkylketten an der terminalen Position angebracht. Zusätzlich zu dem sterischen Effekt besitzen die Chlor-Atome eine hohe Elektronenaffinität, was zu einer Absenkung des LUMO und HOMO führt. Das LUMO des *bay*-substituierten PDI liegt bei $-3,9\text{eV}$ bezüglich des

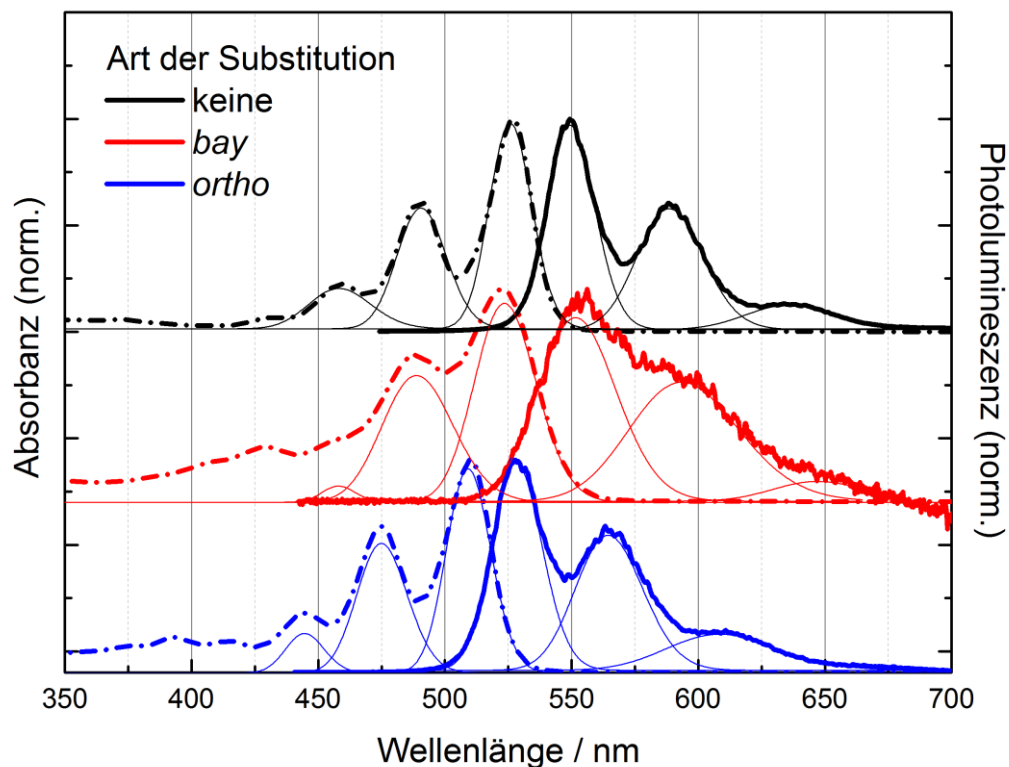


Abbildung 5.3: Absorptions- (gestrichelte Linie) und Emissionsspektren (durchgezogene Linie) der unterschiedlich substituierten PDIs in Lösung (Toluol 10^{-5} mol/l). Für die Emissionsspektren wurden die PDIs bei 480nm angeregt. Mit eingezeichnet sind Gauß Anpassungen an die jeweiligen ersten drei vibronischen Banden der Absorption und der Emission.

Substitution der Probe	Absorption		Emission		Stokes Verschiebung
	$x_c[\text{nm}]$	$w[\text{meV}]$	$x_c[\text{nm}]$	$w[\text{meV}]$	[meV]
Keine	526	75	549	78	98
Bay	525	99	552	125	116
Ortho	509	79	528	87	88

Tabelle 5.1: Gaußsche Anpassungen nach Gleichung 5.1 der 0-0 Übergänge der Absorption und der Emission.

Vakuumlevels und ist damit um $0,1eV$ im Vergleich zu einem unsubstituierten PDI abgesenkt [69]. Für das *ortho*-substituierte PDI konnte ebenfalls ein LUMO-Level in der Gruppe von Klaus Müllen von $-3,9eV$ gemessen werden. Damit konnte bestätigt werden, dass die *ortho*-Substitution einen ähnlichen Effekt auf das LUMO wie eine *bay*-Substitution hat [70]. Um die Effekte zu untersuchen, die die Substitution auf die intrinsischen optischen Eigenschaften der PDI Moleküle hat, wurden zunächst die Moleküle in Toluol bei einer Konzentration von $10^{-5}mol/l$ gelöst. Aus den Absorptionsspektren der Moleküle wird ersichtlich, dass die Absorption des *ortho*-substituierten Moleküls im Vergleich zu dem *bay*-substituierten Molekül blauverschoben ist, was auf eine stärkere Absenkung des HOMO schließen lässt (siehe Abbildung 5.3). Der $S_0 \rightarrow S_2$ Übergang ist in einem planaren PDI aus Symmetriegründen verboten und ist nur partiell erlaubt, wenn das Übergangsdipolmoment Komponenten außerhalb der Molekülebene besitzt [71]. Durch die Verdrillung des Moleküls im *bay*-substituierten Fall hat das Übergangsdipolmoment auch Komponenten außerhalb dieser Ebene. Dadurch wird das Übergangsverbot $S_0 \rightarrow S_2$ (ca.375-425nm) teilweise aufgehoben und dieser Übergang kann bei dem verdrillten PDI beobachtet werden. Bei dem *ortho*-substituierten Molekül tritt der Übergang auch schwach auf, obwohl die Chloratome eigentlich genügend Platz haben müssten. Möglicherweise führen die Chloratome hier durch elektromagnetische Abstoßung der freien Elektronenpaare doch zu einer Verzerrung des Moleküls. Ein weiteres Indiz für eine Verdrillung des Kerns sind verbreiterte vibronische Übergänge. Betrachtet man die Halbwertsbreiten der Anpassungen einer Gaußschen Glockenkurve der 0-0 Übergänge nach der Formel

$$y = \frac{A}{w \cdot \sqrt{\pi/2}} \cdot e^{-2*(x-x_c/w)^2} \quad 5.1$$

in der Energiedarstellung der Spektren (siehe Tabelle 5.1), sieht man, dass im Falle des *bay*-substituierten PDI der Übergang wesentlich breiter ist, während er bei dem *ortho*-substituierten PDI im Vergleich zum unsubstituierten PDI nur leicht verbreitert ist. Für die Anpassung wurden die Spektren aus der wellenlängenabhängigen Darstellungsweise in die Energiedarstellung konvertiert und dort durch Gaußkurven die vibronischen 0-0, 0-1 und 0-2 Übergänge angepasst. Die 0-1 und 0-2 Übergänge wurden mit angepasst, um Fehler, die durch einen Überlapp dieser Übergänge mit der 0-0 Bande verursacht

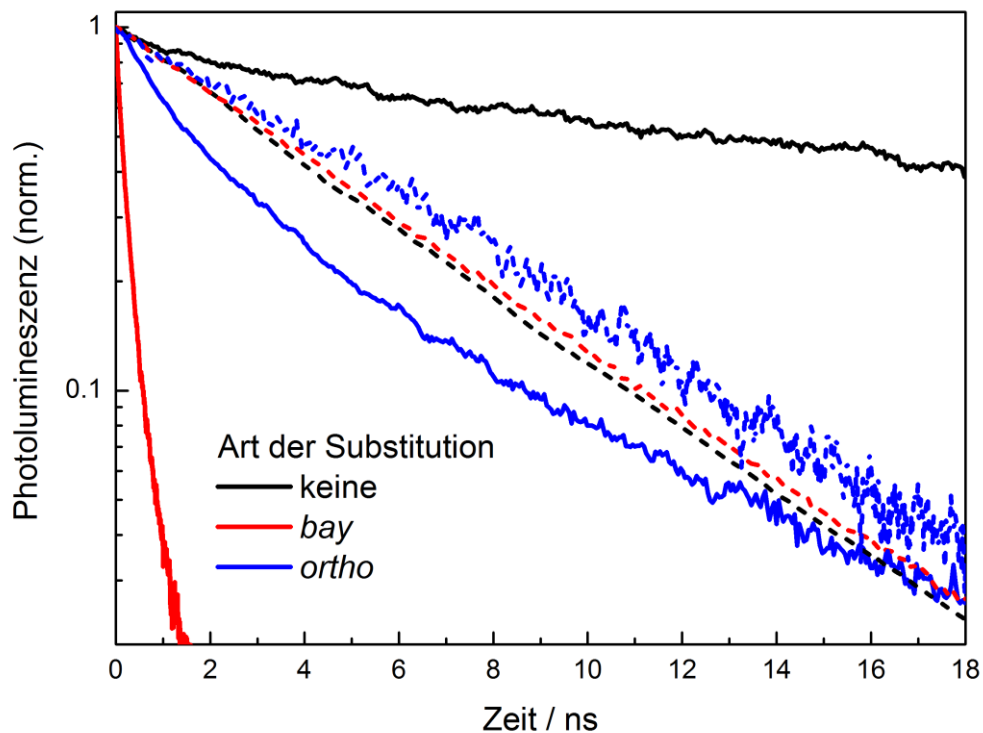


Abbildung 5.4: Photolumineszenz-Dynamik von PDI in Toluol (gestrichelte Linie) und in einer Polystyrol Feststoffmatrix (durchgezogene Linie) nach Anregung mit 480nm; gemessen mit einer Streak-Kamera.

(Abbildung 5.3) werden, zu vermeiden. Anschließend wurden die Kurven wieder in die wellenlängenabhängige Darstellung zurücktransformiert, Es ist allerdings deutlich zu erkennen, dass das Spektrum bei einer *ortho*-Substitution um 79meV blauverschoben ist.

Auf die Dynamik der angeregten Zustände der PDI Moleküle in Lösung hat die Substitution kaum einen Einfluss (siehe Abbildung 5.4). Sowohl das *ortho*- als auch das *bay*-substituierte PDI zeigen in Lösung den gleichen einfach exponentiellen Abfall ($\tau \approx 5ns$) wie das unsubstituierte PDI. Die Chloratome erzeugen somit keine zusätzlichen Zerfallskanäle bei isolierten Molekülen und verändern nicht die Oszillatorstärke des Übergangs.

Bettet man die PDI Moleküle jedoch durch Lackschleudern aus einer Chloroformlösung (50 Gewichtsprozent, 10mg/ml) in eine optisch und elektronisch inaktive

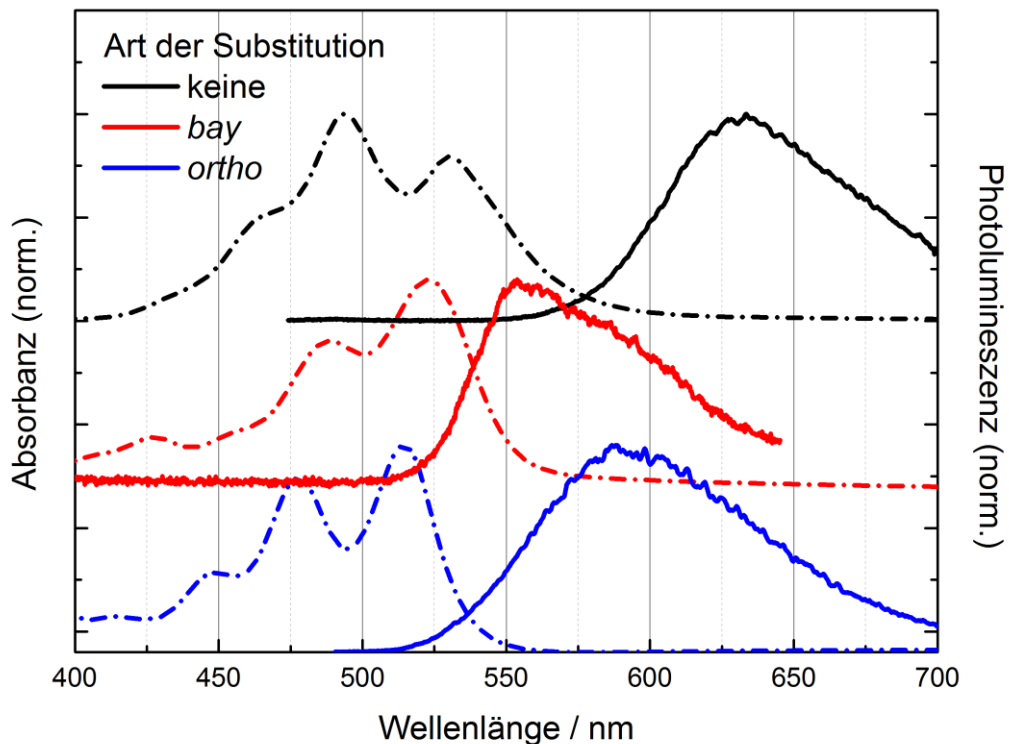


Abbildung 5.5: Absorptions- (gestrichelte Linie) und Emissionsspektren (durchgezogene Linie) in einer Polystyrol Festkörpermatrix. Die Emissionsspektren wurden bei einer Anregung von 480nm gemessen.

Polystyrolmatrix ein, wird der unterschiedliche Einfluss der Position der Substituenten in der Emission erkennbar (siehe Abbildung 5.5). Die Absorption zeigt noch eine ähnliche Veränderung der Spektren, die bereits in Lösung beobachtet wurde. Auch hier sieht man eine kontinuierliche Zunahme der Energie des 0-0 Übergangs von unsubstituiert über *bay*-substituiert hin zu *ortho*-substituiert. Allerdings ist hier das Maximum der vibronischen 0-0 Bande bei dem *ortho*- und dem unsubstituierten PDI um 5nm bathochrom verschoben, während der Übergang des *bay*-substituierten PDI die gleiche Energie behält. Lediglich für das unsubstituierte PDI ist hier zusätzlich eine deutliche Veränderung des Verhältnisses der Oszillatorstärken der vibronischen 0-0 und 0-1 Banden zu sehen, welche in den substituierten Molekülen ausbleibt. Dieses charakteristische Kennzeichen der H-Aggregation tritt somit nur in dem unsubstituierten PDI auf und zeigt, dass beide Substitutionen die Bildung von H-

Aggregaten aufgrund der räumlichen Ausdehnung und womöglich auch durch die intermolekulare elektromagnetische Abstoßung der Chlor-Atome reduzieren oder sogar verhindern.

Das Emissionsspektrum der Moleküle in der Polystyrolmatrix weist einen deutlichen Unterschied zwischen den Substitutionsarten auf. Während im Falle des *bay*-substituierten Moleküls das Emissionsspektrum von der Lage mit dem aus der Lösung vergleichbar ist, findet in den beiden anderen Molekülen eine deutliche Verschiebung der Emission statt. Diese breite und unstrukturierte Emission wird einer Excimer Emission von PDI Molekülen zugeschrieben [58]. Damit ist es dem *bay*-substituierten Molekül durch die starke Verdrillung nicht möglich, eine $\pi - \pi$ Wechselwirkung des angeregten S_1 - Zustands zwischen zwei Molekülen einzugehen. Im Falle der beiden anderen Moleküle verschiebt sich das Emissionsmaximum um $0,3eV$ bei dem unsubstituierten PDI und um $0,27eV$ im Fall des *ortho*-substituierten PDIs. Der Unterschied kann durch eine Veränderung der Stapelung durch die Chlor-Atome erklärt werden. Für die Packung der PDI-Moleküle ist bekannt, dass sie kolumnare Strukturen bilden, bei denen die PDIs zueinander verdreht sind. Dies hängt auch von den an der terminalen Position verwendeten Resten ab [72]. Das unsubstituierte PDI zeigt in der Stapelung einen Drehwinkel von 45° [73]. Damit können die Chloratome diese Stapelung stören, was zu energetisch höheren Excimer-Zuständen führt. Auch bei einer zeitaufgelösten Betrachtung der Emissionsspektren zeigt sich, dass sich die Emission von *bay*- und unsubstituierten-PDI nicht verschiebt, während das Spektrum bei der *ortho*-Substitution im Laufe der ersten 5 Nanosekunden um $50meV$ relaxiert. Es scheint, dass durch die *ortho*-Substitution die Ordnung der PDI-Kolumnen gestört wird, was zu einer breiteren energetischen Verteilung von Excimer-Niveaus führt.

Die Dynamiken der angeregten Zustände (Abbildung 5.4) zeigen, dass sich im Falle der Festkörperproben die Lebenszeiten im Vergleich zur Lösung deutlich verändern. Während im unsubstituierten Fall eine Lebensdauer von 20ns beobachtet wird, was wiederum der typischen PDI Excimer-Emission entspricht [58], ist in den *ortho*-substituierten Molekülen ein nicht monoexponentieller Anteil zu Beginn des Zerfalls vorhanden, gefolgt von einem monoexponentiellen Zerfall mit einer Lebenszeit von

10ns. Der nichtlineare Anfangsbereich hängt vermutlich mit der Relaxation der angeregten Zustände zusammen, die auch mit einer Verschiebung der Spektren um 15nm einhergeht. Im Fall des *bay*-substituierten PDI führt vermutlich die intermolekulare Wechselwirkung, obwohl es keine Verschiebung in den Spektren gibt, von Chloratomen mit PDI-Chromophoren zu Löschstellen von PDI Exzitonen, welche die Exzitonen mit einer Lebenszeit $< 1ns$ zerfallen lassen.

Insgesamt zeigt sich, dass es mit der *ortho*-Funktionalisierung möglich ist, die grundlegenden photophysikalischen Eigenschaften (Energie und Lebensdauer) der PDI Exzitonen zu erhalten, während durch die Veränderung der Energie des LUMO die Akzeptor-Eigenschaften von PDI variiert werden können.

5.1.2 ORTHO-SUBSTITUTION MIT ELEKTRONENZIEHENDEN GRUPPEN

Um den Einfluss der *ortho*-Substitution näher zu charakterisieren, wurden weitere Moleküle untersucht, deren Substituenten sich in ihrer Elektronenaffinität unterscheiden. Dafür wurden von *Glauco Battagliarin* (AK Müllen) vier verschiedene PDIs synthetisiert. Hierfür wurden je zwei Halogene (Chlor und Brom), eine sterisch anspruchsvolle verzweigte Alkylgruppe ohne elektronenziehende Eigenschaften oder Cyano-Gruppen eingeführt (siehe Abbildung 5.6). Mit Cyclovoltammetrie wurde der Einfluss der Substitution auf die Lage des LUMO bestimmt. Es zeigte sich ein Absenken des LUMO mit steigender Elektronenaffinität der Gruppe in der Reihe Bromo>Chloro>Cyano [70]. Für die Alkyl-Substitution sind keine Werte für das LUMO vorhanden, sein Wert sollte jedoch aufgrund der nur schwach elektronenschiebenden Gruppe ähnlich zu einem unsubstituierten PDI (-3,8eV) sein und sich damit oberhalb des Bromo-substituierten PDI einordnen. Die optischen Spektren der Moleküle, gelöst bei einer Konzentration von $10^{-5}mol/l$ in Toluol, weisen darauf hin, dass die optische Bandlücke nicht mit den LUMO Energien korreliert (Tabelle 5.2). Während eine Absenkung des LUMO durch die beiden Halogene zu einer hypsochromen Verschiebung der optischen Übergänge führt, bewirkt die Cyano-Gruppe eine bathochrome Verschiebung. Somit sinkt im Fall der halogenierten PDIs das HOMO stärker als das

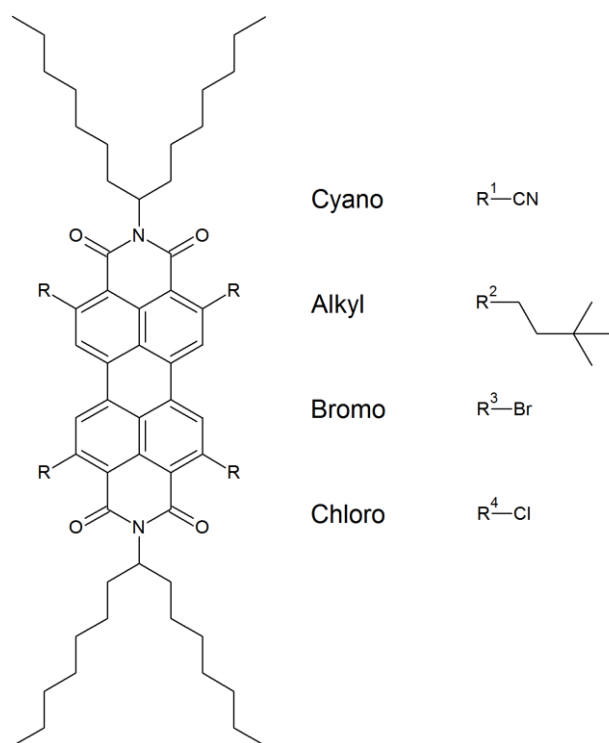


Abbildung 5.6: *Ortho*-substituiertes PDI mit unterschiedlichen elektronenziehenden und einer schwach elektronenschiebenden (Alkyl) Gruppe.

LUMO, während die Cyano-Gruppe das LUMO stärker absenkt. Die Alkyl-Substitution hat erwartungsgemäß im Vergleich zu dem unsubstituierten PDI kaum einen Einfluss auf die optische Bandlücke. Alle vier PDI Moleküle zeigen eine Verbreiterung der Absorptionsbanden im Vergleich zum unsubstituierten PDI. Dies kann ein Indiz für die Verdrehung des Moleküls sein. Die Elektronegativität, welche zu einer Abstoßung der Substituenten führt, kann hiermit als Ursache ausgeschlossen werden. Ansonsten müsste sich das Spektrum des Chloro-substituierten PDI aufgrund der höheren Elektronegativität stärker verbreitern als das des Bromo-substituierten PDI. Nachdem auch das alkyl-substituierte PDI eine Verbreiterung trotz einer elektronisch inaktiven Substitution besitzt, liegt der Schluss nahe, dass sterische Effekte für die Verbreiterung verantwortlich sind. Das würde auch die stärkere Verbreiterung durch die größere Bromo-Gruppe im Vergleich zur Chloro-Gruppe erklären, aber nicht die stärkste Verbreiterung des Cyano-substituierten PDI. Somit ist die Verbreiterung der Spektren hier auch nicht unbedingt ein Zeichen für eine Torsion des PDI-Moleküls. Insbesondere zeigt das Cyano-substituierte PDI als einziges Molekül im Absorptionsspektrum keinen

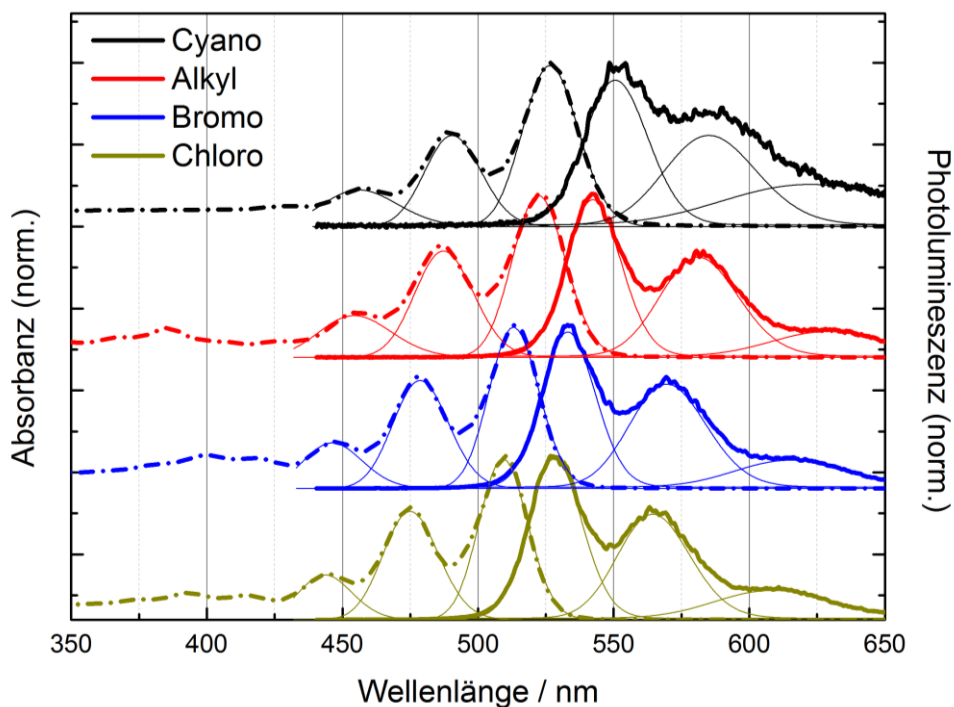


Abbildung 5.7: Absorptions- (gestrichelte Linie) und Emissionsspektren (durchgezogene Linie) der substituierten PDI Moleküle in Lösung. Die Emissionsspektren wurden bei einer Anregung von 480nm gemessen.

Probe	Absorption			Emission		Stokes
	LUMO	x_c [nm]	w[meV]	x_c [nm]	w[meV]	Verschiebung [meV]
Cyano	-4,4	531	91	551	95	103
Alkyl	--	523	89	543	84	88
Bromo	-3,9	513	87	534	85	90
Chloro	-4,0	509	79	528	87	88

Tabelle 5.2: Gaußsche Anpassungen an die 0-0 Banden der Absorption und der Emission nach Gleichung 5.1. Die LUMO-Werte wurden durch Cyclovoltammetrie in Lösung bestimmt.

$S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang. Damit ist es auch das einzige Molekül, bei dem das Übergangsdipolmoment in der Ebene des PDI liegt und bei dem

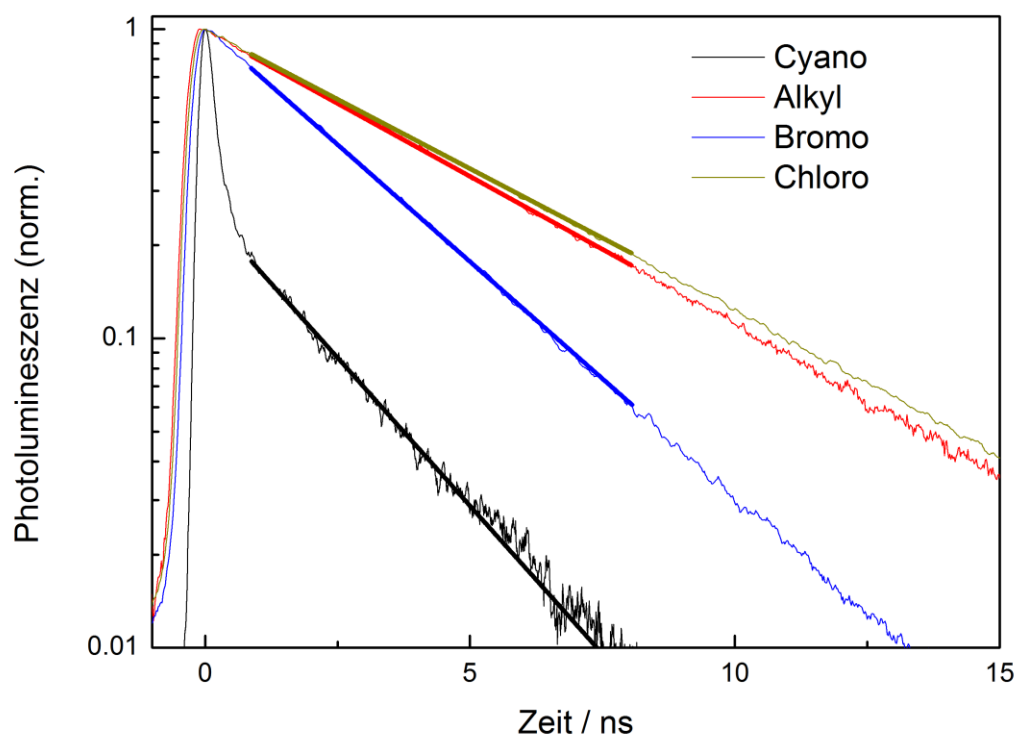


Abbildung 5.8: Fluoreszenzdynamiken der *ortho*-substituierten PDIs in Lösung. Die Proben wurden bei 480nm angeregt. Mit eingezeichnet sind die monoexponentiellen Anpassungen an die Graphen.

Probe	τ [ns] bei Maximum
Cyano	$2,3 \pm 0,4$
Alkyl	$4,6 \pm 0,6$
Bromo	$2,9 \pm 0,4$
Chloro	$4,8 \pm 0,5$

Tabelle 5.3: Photolumineszenzlebenszeiten der *ortho*-substituierten PDIs in Toluol.

Symmetrierauswahlregeln die direkte Absorption in den S_2 -Zustand unterbinden. Das lässt auf ein planares, nicht verdrehtes PDI schließen. Die Cyano-Gruppe hat nach theoretischen Berechnungen bereits in der *bay*-Position im Vergleich zu den Halogenen einen geringeren molekülverdrehenden Effekt [74].

Bei den Dynamiken der angeregten Zustände sieht man wie im vorangegangenen Kapitel, dass die Chloro-Substitution die Lebenszeit nicht verändert. Auch die Alkyl-Substitution wirkt sich hier nicht auf den Zerfall aus. Die Reduktion der Lebenszeit im bromierten PDI kann auf ein verstärktes Intersystem-Crossing hin zum Triplett-Zustand durch den zusätzlichen Schweratomeffekt zurückgeführt werden [75]. Damit werden bei einer Reduktion der Lebenszeit auf 60% ca. 40% der angeregten Zustände in Triplets umgewandelt. Die Lebenszeit der Emission des Cyano-PDI ist ebenfalls stark reduziert. Tatsächlich klingt die Photolumineszenz sehr schnell nach der Anregung um 80% ab. Durch welchen Effekt die Lebenszeit reduziert ist, konnte nicht eindeutig bestimmt werden. Es wurde berichtet, dass die Anwesenheit von Cyano-Gruppen die Photolumineszenzquanteneffizienz um die Hälfte reduziert [76]. Dabei wurde allerdings das hohe Dipolmoment zur Erklärung herangezogen, das in dem punktsymmetrischen Molekül nicht vorkommen sollte. Möglicherweise kann ein starkes Quadrupolmoment auf eine ähnliche Weise die Photolumineszenzquanteneffizienz reduzieren. Eine weitere Untersuchung der bathochromen Verschiebung und der reduzierten Lebenszeit des angeregten Zustandes stellt einen interessanten Ausgangspunkt für weitere Experimente dar.

Um zu überprüfen, inwiefern die Substituenten sich auf die intermolekularen Wechselwirkungen auswirken, wurden diese Moleküle auch in eine Polystyrolmatrix eingebettet. Auch hier wird keine deutliche H-Aggregation im Absorptionsspektrum für alle PDIs beobachtet. Das deutet darauf hin, dass die *ortho*-Substitution diese typische Art der PDI-Aggregation generell zu unterbinden scheint. Die Position des Absorptionsmaximums ändert sich im Vergleich zur Lösung für das Cyano-PDI nicht, während die Absorption des alkyl-substituierten PDIs knappe 10nm bathochrom verschoben wird und die halogenierten PDIs jeweils um 5nm verschoben sind. Somit wirkt sich die Veränderung der Umgebung am stärksten auf das alkyl-substituierte PDI aus, während dieser Effekt mit zunehmender Elektronegativität abnimmt.

Die Stokes-Verschiebung der gelösten Moleküle liegt in einem Bereich von ca. 90meV. Die einzige Ausnahme bildet hier das Cyano-PDI, welches eine Verschiebung von 100meV zeigt. In der Festkörpermatrix erhöht sich diese Verschiebung durch die

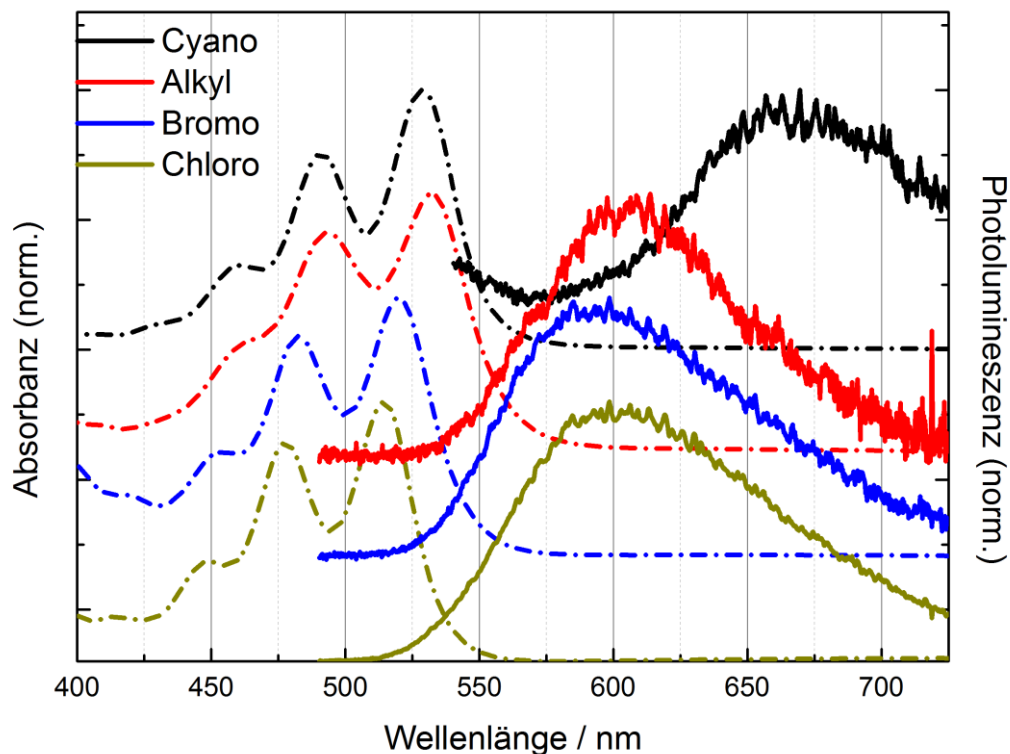


Abbildung 5.9: Absorptions- (gestrichelte Linie) und Emissionsspektren (durchgezogene Linie) der *ortho*-substituierten PDIs in einer Polystyrolmatrix. Für die Emissionsspektren wurden die Proben bei 480nm angeregt.

Bildung von intermolekularen Excimer-Zuständen deutlich. Hier spielt neben den Energieniveaus wiederum auch der Raum, den die einzelnen PDIs benötigen, eine Rolle. Auch hier zeigt das Cyano-PDI die höchste Verschiebung, die jedoch mit einem Wert von 470meV deutlich größer als im Falle der anderen PDIs ist. Für das bromierte PDI konnte eine Stokes-Verschiebung von 330meV ermittelt werden, und das chlorierte und alkylierte PDI haben mit Werten um 285meV den kleinsten Abstand. Wenn man diese Verschiebung rein qualitativ betrachtet, sieht man, dass der $\pi - \pi$ Abstand von Cyano über Bromo- hin zu Chloro und Alkyl-Substitution abnimmt. Hier ist insbesondere der Vergleich zwischen den beiden Halogenen interessant, da Brom mit einem Atomradius von 115pm den von Chlor um 15% übertrifft. Diese größere Ausdehnung der Substituenten führt zu einer Reduktion der Stokes-Verschiebung um 45meV. Somit sieht man, dass die *ortho*-Substitution auf das kolumnare Packungsverhalten einen deutlichen Einfluss hat und diese Packung auch unterbinden kann. Einzig die sterisch

weniger ausgedehnte Cyano-Gruppe übertrifft die Stokes-Verschiebung des unsubstituierten PDIs, wobei es hier schwierig ist, quantitative Aussagen zu machen, da dieser Effekt sowohl durch die Stapelung als auch durch die veränderten Energieniveaus verursacht werden kann. Auch die Substitution mit der verzweigten Alkylgruppe erzeugt hier eine Verringerung der Stokes-Verschiebung von fast 90meV und hat damit einen deutlichen Einfluss auf die Stapelung.

Die zeitaufgelösten Spektren aller *ortho*-substituierten PDIs relaxieren innerhalb der ersten 5ns um ca. 15nm. Eine reine Monomeremission, welche ebenfalls auf diesen Zeitskalen auftritt, konnte dadurch ausgeschlossen werden, dass keine vibronischen Banden vorhanden sind und sich auch hier die spektrale Position der Emission deutlich von der Monomeremission unterscheidet. Daraus ergibt sich auch ein nicht monoexponentieller Zerfall der angeregten Zustände (Abbildung 5.10). Es wurde zudem durch die Variation der Anregungsleistung über eine Größenordnung, welche dieselbe Dynamik ergab, ausgeschlossen, dass diese Nichtlinearität durch bimolekulare Prozesse wie etwa Exziton-Exziton Annihilation entsteht. Dies spricht dafür, dass bei der Betrachtung der Dynamik über eine Vielzahl verschiedener Excimer-Zustände gemittelt wird. Eine monoexponentielle Anpassung des Zerfalls der Emission war somit erst nach der Relaxation des Spektrums möglich und entspricht somit der Lebenszeit der niederenergetischsten Excimer-Zustände (Tabelle 5.4). Erstaunlich ist hier, dass Alkyl- und Chloro-PDI trotz unterschiedlicher Spektren die gleiche Dynamik, inklusive des nichtlinearen Teils, zeigen. Beide Moleküle weisen aber den gleichen Energieunterschied zwischen Absorption und Emission auf. So konnten intramolekulare Prozesse in Lösung ausgeschlossen werden. Anscheinend ist hier für die Dynamik der Excimer-Zustände der intermolekulare Abstand bestimmend, welcher durch die verzweigten Alkyl- und die Chloro-Gruppen erzeugt wird. Die geringe Stokes-Verschiebung lies bei den bromierten PDI-Molekülen auf einen erhöhten Abstand zwischen den Molekülen schließen. Allerdings ist die Lebenszeit hier niedriger als bei isolierten Molekülen, was vermutlich auf eine weitere Erhöhung der Spinbahnkopplung zwischen Bromo-Substituenten und PDI Molekül und eine damit verbundene Verstärkung des Intersystem-Crossing zurückzuführen ist. Die verkürzte Lebenszeit der

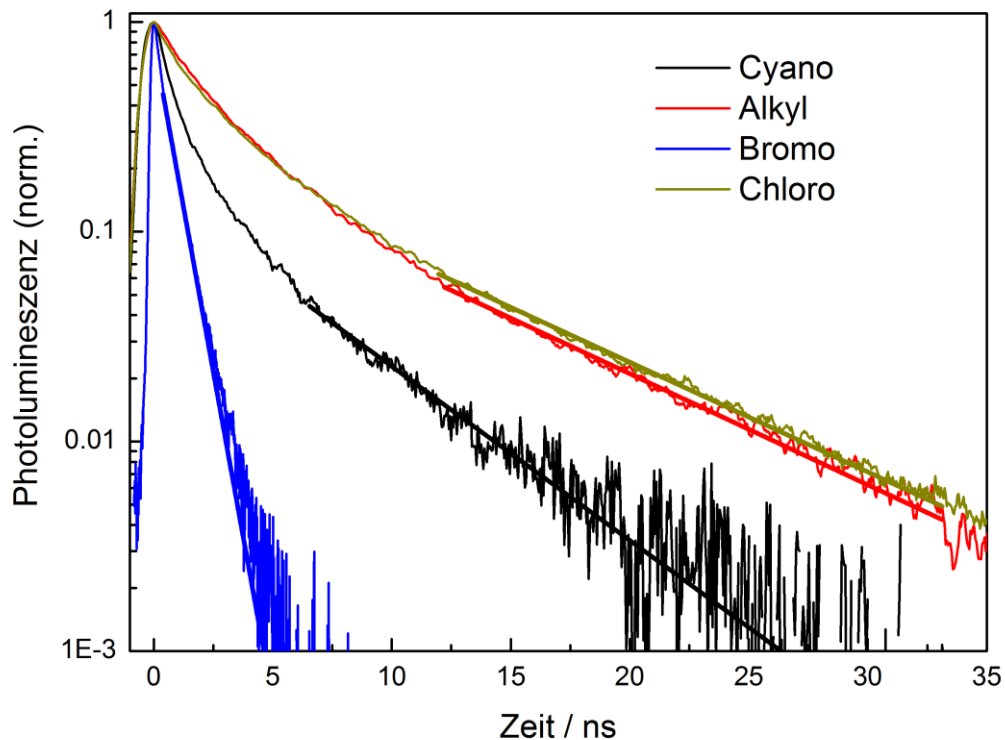


Abbildung 5.10: Dynamik der *ortho*-substituierten Proben in der Festkörpermatrix. Die Anregung lag bei 480nm und die Dynamiken wurden mit der Streak-Kamera aufgenommen. Mit eingezeichnet sind die monoexponentiellen Anpassungen bei relaxiertem Spektrum.

Probe	τ [ns] bei Maximum
Cyano	$5,3 \pm 0,8$
Alkyl	$8,2 \pm 1$
Bromo	$0,7 \pm 0,4$
Chloro	$8,3 \pm 1$

Tabelle 5.4: Photolumineszenzlebenszeiten der *ortho*-substituierten PDIs in einer Polystyrolmatrix.

Emission des Cyano-PDI kommt vermutlich ebenfalls durch nichtstrahlende Zerfallskanäle zustande, da die Photolumineszenz im Vergleich zu den anderen PDIs sehr schwach war. Allein aus den Spektren ist es jedoch nicht möglich, Aussagen über die Natur dieser Zerfallskanäle zu machen.

5.2 EINFLUSS DER *ORTHO*-ALKYLSUBSTITUTION AUF DAS AGGREGATIONSVERHALTEN UND DIE FLUORESZENZEIGENSCHAFTEN

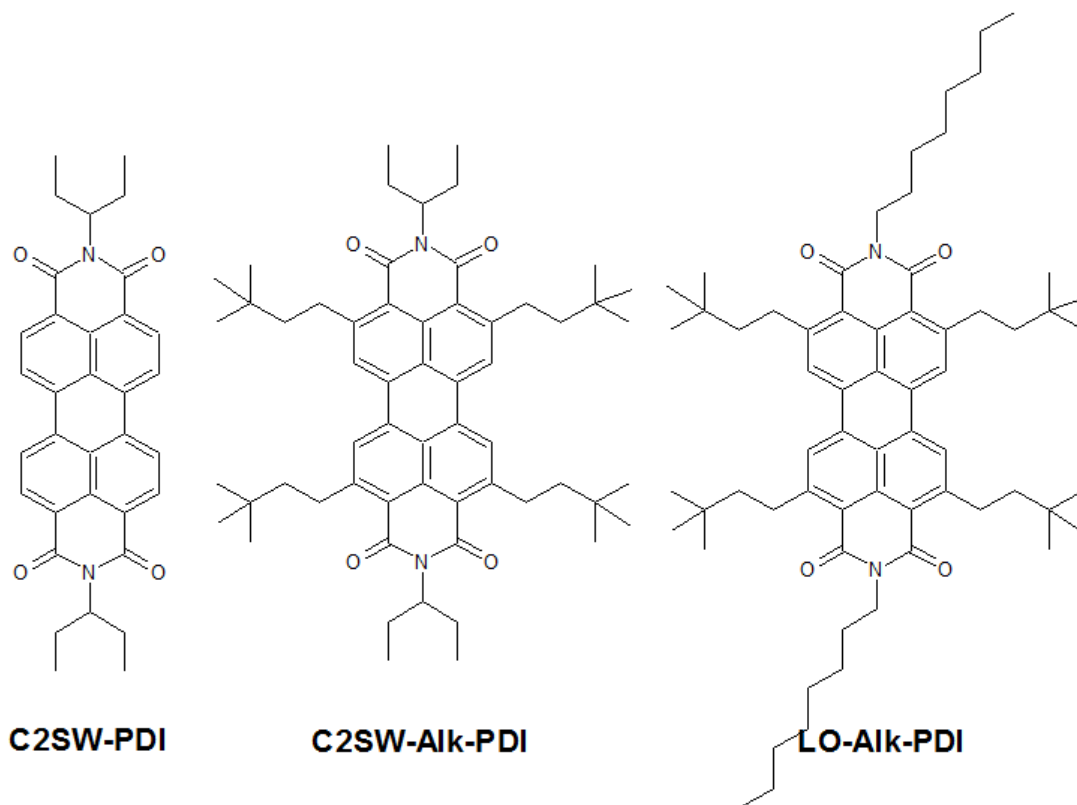


Abbildung 5.11: Verschiedene an der *ortho*- und an der terminalen Position mit Alkyl-Substituenten modifizierte PDIs, um den Einfluss der *ortho*-Substitution auf das Packungsverhalten zu bestimmen.

Im vorherigen Abschnitt wurden PDIs untersucht, die mit stark elektronenziehenden Gruppen modifiziert waren. Es wurde deutlich, dass die Fluoreszenz im Festkörper maßgeblich durch das Packungsverhalten beeinflusst wird. In diesem Abschnitt werden PDIs diskutiert, die mit verschiedenen Alkylketten an der *ortho*- und an der terminalen Position substituiert wurden. Die PDI-Derivate wurden ebenfalls von *Glauco Battagliarin* aus der Gruppe von Klaus Müllen synthetisiert. Der nur leicht elektronenschiebende und somit elektronisch geringe Effekt der Alkylketten sollte kaum zu einer Veränderung der intramolekularen photophysikalischen Eigenschaften führen. Jedoch ist aufgrund der sterisch anspruchsvollen Alkylsubstitution eine Änderung des Packungsverhaltens zu

erwarten. Um den Einfluss der Alkylketten auf die Aggregation zu untersuchen, wurden verschiedene PDIs miteinander verglichen (Abbildung 5.11). Als Referenz diente das **C2SW-PDI**, welches an der terminalen Position eine kurze verzweigte Alkylkette aufweist. Dessen Aggregationsverhalten wurde mit dem Aggregationsverhalten der PDIs mit zusätzlichen Alkylketten in der *ortho*-Position verglichen (**C2SW-Alk-PDI**). Bei einem weiteren PDI dieser Serie wurde auf eine Verzweigung an der terminalen Position verzichtet und lineare Oktyl-Ketten eingeführt (**LO-Alk-PDI**). Die lineare Kette zeigte bereits ohne Alkyl-Gruppen an der *ortho*-Position eine Verstärkung der Aggregation [65]. Somit soll dieses PDI nachweisen, ob die Aggregation allein durch die sperrigen Alkyl-Ketten an der *ortho*-Position beeinflusst ist oder ob dies in einer Kombination mit einer Verzweigung an der terminalen Position einhergeht.

Die Materialien wurden zunächst in einer Polystyrol-Matrix, welche durch Lackschleudern aus einer Chloroformlösung mit einer Konzentration von 10mg/ml und einem Gewichtsverhältnis der Komponenten von 1:1 hergestellt wurde, vor und nach einem thermischen Temperprozess (120°C für 20 Minuten) mittels eines Rasterkraftmikroskops untersucht (Abbildung 5.12). Die Temperatur von 120°C ist höher als der Glaspunkt des Polystyrols, so dass die PDIs die Möglichkeit haben zu kristallisieren. Die Alkyl-Substitution bei **C2SW-Alk-PDI** bewirkt im Vergleich zu **C2SW-PDI**, dass die PDI-Domänen in der Matrix kleiner werden und sich keine länglichen Kristalle mehr ausbilden. Hier ähneln die Domänen eher kleinen Kristalliten. Wird allerdings die verzweigte Kette des **C2SW-Alk-PDI** an der terminalen Position durch eine lineare Oktyl-Kette ersetzt, so findet an der Oberfläche der Polystyrolmatrix wieder eine deutliche Kristallisation statt, welche zu einer quasi-geschlossenen polykristallinen Oberfläche führt. Im Vergleich ergeben **C2SW-PDI** und **C2SW-Alk-PDI** keine ausgeprägten Strukturen an der Oberfläche. Dass eine Verzweigung an der terminalen Position die Vorzugsrichtung des Kristallwachstums beeinflusst, wurde bereits durch Balakrishnan et al. gezeigt [65]. Dies kann durch die Substitution an der *ortho*-Position noch verstärkt werden, wodurch sich schlechteres Packungsverhalten in den Kolumnen ergibt. Allerdings kann eine lineare Alkylkette an der terminalen Position wieder zu einer besser geordneten Struktur führen. Somit ist die *ortho*-Position nicht allein

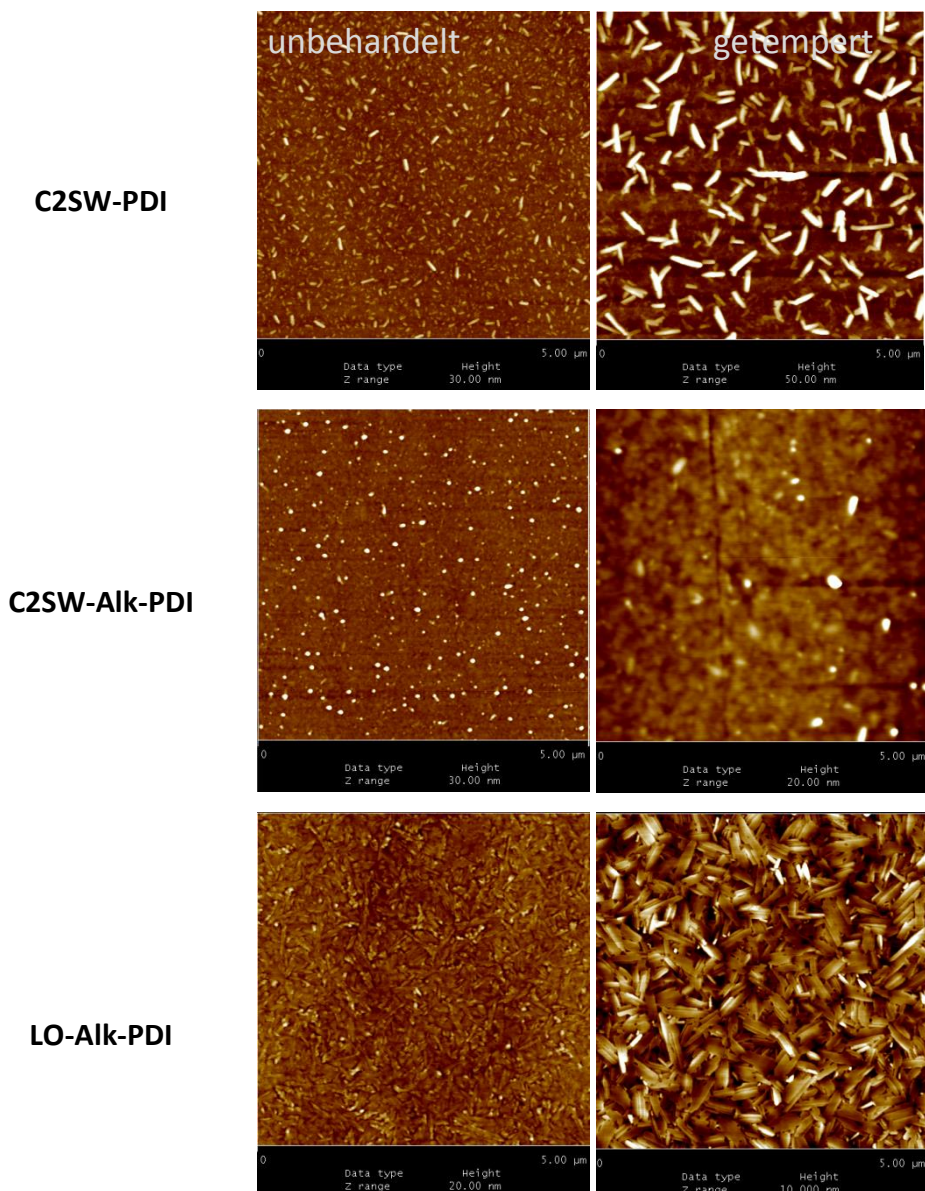


Abbildung 5.12: Topographische Rasterkraftmikroskopbilder der einzelnen PDIs in einer Polystyrolmatrix (50 Gewichtsprozent). Links: Gemessen direkt nach der Auftragung durch Lackschleudern. Rechts: Nach einem thermischen Tempern für 20 Minuten bei 120°C.

ausschlaggebend für das Packungsverhalten des PDI. Welche Auswirkungen die Veränderung der Morphologie auf die intrakolumnare Wechselwirkung und insbesondere auf die $\pi - \pi$ Wechselwirkung hat, wurde durch ssNMR („solid state NMR“) und WAXS Messungen von *Wojtek Pisula* aus der Gruppe von Klaus Müllen und *Dmytro Dudenko* und *Michael Ryan Hansen* aus der Gruppe von Hans-Jörg Spiess

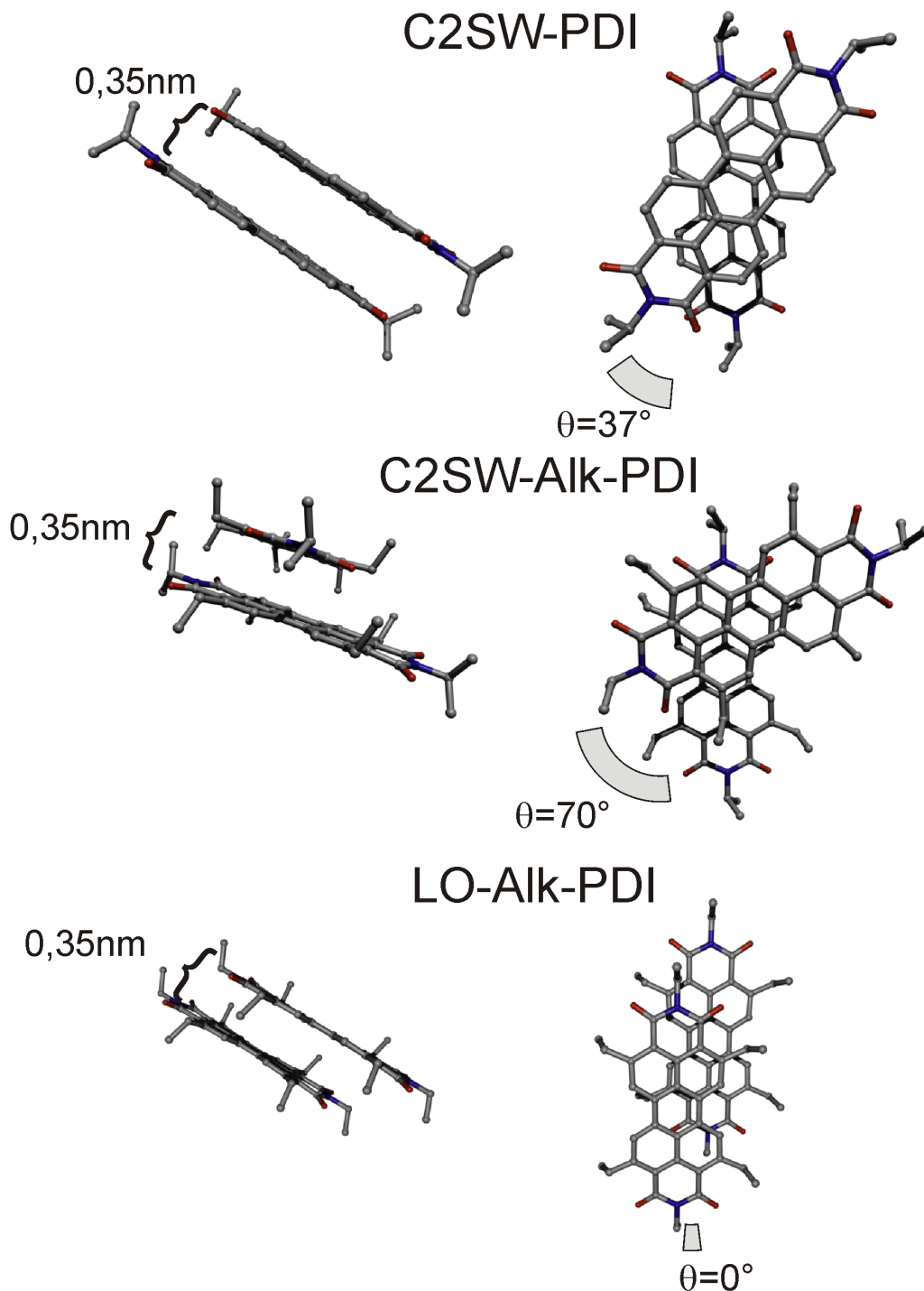


Abbildung 5.13: Kristallstrukturen von **C2SW-PDI** (oben), **C2SW-Alk-PDI** (mitte) und **LO-Alk-PDI** (unten). Die molekulare Stapelung wird in zwei verschiedenen Weisen abgebildet. Links ist der Abstand der Molekülebenen zu sehen und rechts die Verschiebung und Verdrehung der Moleküle zueinander. Dabei wurden die Strukturen teilweise für die Berechnung der Morphologie vereinfacht, da für diese keine morphologischen Daten vorhanden sind. Die bei der Berechnung fehlenden Ketten sind nicht abgebildet.

untersucht.

Hierfür wurden zunächst reine PDI-Proben durch Eintrocknen aus einer Chloroformlösung hergestellt. Diese wurden anschließend bei 120°C getempert, um die molekulare Ordnung zu erhöhen. Für die Bestimmung der Packung wurde zunächst durch WAXS der intermolekulare Abstand zwischen zwei Molekülen bestimmt. Anschließend wurde diese mit Hilfe der Protonen an der terminalen Alkylkette mittels ssNMR bestimmt, da die Verdrehung der PDI-Moleküle gegeneinander in der kolumnaren Struktur einen entscheidenden Einfluss auf die Photophysik hat. Die resultierende Kristallstruktur von **C2SW-PDI** wurde mit Literaturdaten [77] verglichen, um die Methodik zu verifizieren. Diese Ergebnisse werden noch zusammen mit den Daten separat veröffentlicht. In dieser Arbeit sollen nur die wesentlichen Ergebnisse der Strukturanalyse dargestellt werden. Durch die Kombination von WAXS und ssNMR konnte zusätzlich zu **C2SW-PDI** die $\pi - \pi$ -Stapelung von **C2SW-Alk-PDI** und **Lo-Alk-PDI** bestimmt werden (Abbildung 5.13). Die Messungen zeigen, dass die Alkyl-Ketten in der *ortho*-Position nicht zwingend die kolumnare Strukturbildung unterbinden. Hier bewirkt die Verzweigung erst an dem dritten Kohlenstoffatom, dass die Packung weiterhin möglich ist. Auch sieht man, dass die Verringerung des π -Überlapps zwischen den PDI-Molekülen nicht auf eine Erhöhung des intrakolumnaren Abstands zurückzuführen ist. Sowohl **C2SW-PDI** als auch **C2SW-Alk-PDI** und **LO-Alk-PDI** zeigen einen konstanten $\pi - \pi$ -Abstand von $\sim 3,5 \text{ \AA}$. Die Verzweigung an der terminalen Position des **C2SW-PDI** und die damit verbundene sterische Hinderung bewirkt eine intrakolumnare Verdrillung von 37°. Aufgrund der Alkyl-Ketten an der *ortho*-Position findet eine weitere Vergrößerung dieses Winkels auf 70° statt. Somit ist die stärkere Verdrehung auf eine Kombination aus einer Verzweigung an der terminalen Position und an der *ortho*-Position zurückzuführen, insbesondere, da diese Verdrillung in **LO-Alk-PDI** ausbleibt, welches ein paralleles Anordnen der Moleküle zeigt. Hier bewirken die Alkylketten an der *ortho*-Position eine Verschiebung der Moleküle in der Ebene um 4 Å. Um herauszufinden, welche Effekte die Stapelung auf die Energieniveaus der PDIs hat, werden diese zu Zeit noch durch quantenchemische Methoden von *Anca Boariu* aus der Gruppe von Bernd Engels (Universität Würzburg) berechnet. In dieser Arbeit wird nur

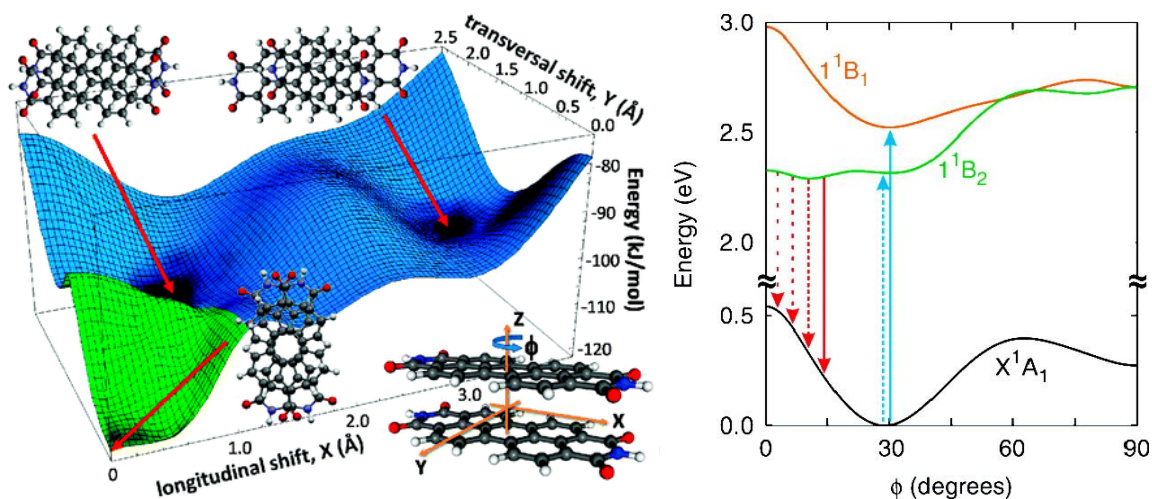


Abbildung 5.14 Energieoberflächen von PDI-Aggregaten. Links ist die Veränderung der Grundzustandsenergie (X^1A_1) durch eine longitudinale und einen transversale Verschiebung der Moleküle zueinander eingezeichnet. Rechts ist die Abhängigkeit der Grundzustandsenergie (X^1A_1) und der zwei angeregten Zustände (1^1B_1 und 1^1B_2) gegeben, wenn die PDIs übereinander liegen und zueinander verdreht werden [78].

eine vereinfachte qualitative Beschreibung anhand der allgemeinen Berechnungen von Reinhold F. Fink et al. [78] gemacht und diese Vorhersagen mit den Fluoreszenzeigenschaften verglichen. Fink et al. berechneten die Veränderung der Grundzustandsenergie von PDI Aggregaten sowohl in Abhängigkeit der longitudinalen und transversalen Verschiebung als auch in Abhängigkeit der Torsion der PDIs zueinander (Abbildung 5.14). Dabei zeigte sich ein globales Minimum für eine Verdrehung von $29,4^\circ$ bei zentriert aufeinander liegenden Molekülen. Für die Rotation entspricht dies am ehesten dem **C2SW-PDI**, während die alkylierten PDIs mit einem Winkel von 0° und 70° eine hohe Grundzustandsenergie besitzen sollten. Auch ist die Verschiebung der *ortho*-alkylierten PDIs zueinander deutlich höher. Während **C2SW-PDI** eine gesamte Verschiebung von ca. $1,5\text{\AA}$ aufweist, ist diese bei beiden alkylierten PDIs mit ca. 4\AA deutlich größer. Nach Abbildung 5.14 können diese sich in einem lokalen Minimum befinden, jedoch aufgrund des Drehwinkels des **C2SW-Alk-PDI** trotzdem eine deutlich höhere Grundzustandsenergie aufweisen.

Um das Packungsverhalten mit den Fluoreszenzeigenschaften zu vergleichen, wurden zunächst die PDIs in Toluol bei einer Konzentration von 10^{-5}mol/l gelöst und mit verschiedenen spektroskopischen Methoden untersucht. Hier zeigten sich keine

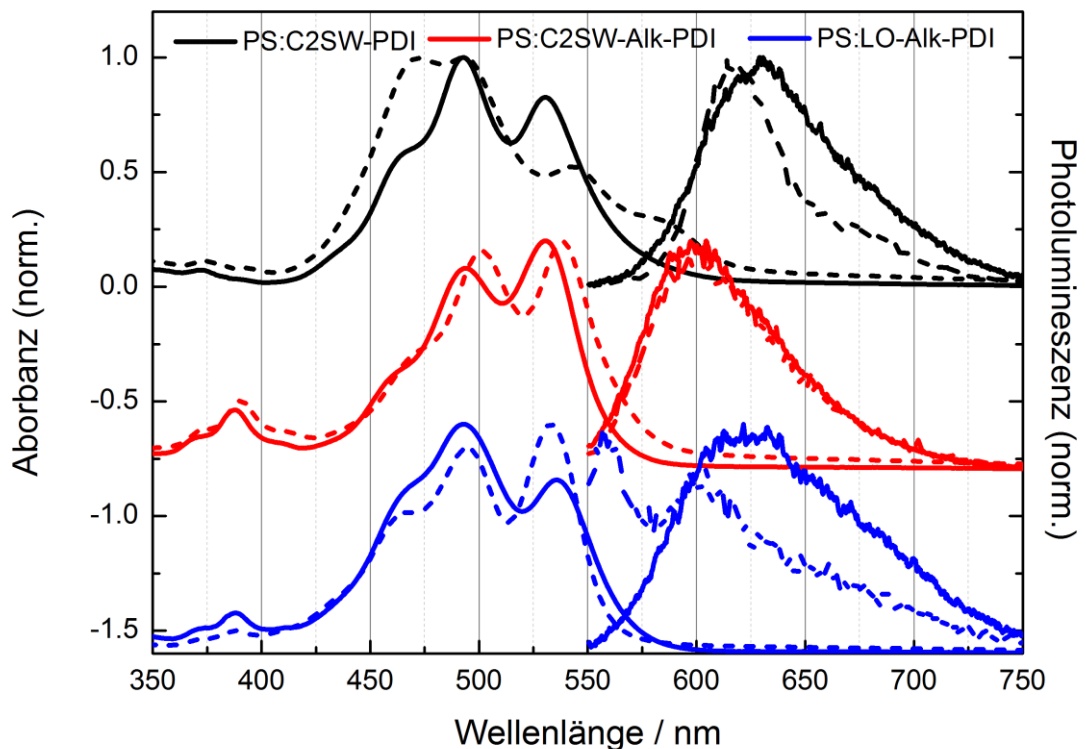


Abbildung 5.15: Absorptions- und Emissionsspektren der substituierten PDIs in einer Polystyrolmatrix. Hierbei sind die Proben, die direkt nach der Herstellung gemessen wurden, mit durchgezogenen Linien dargestellt und die nach dem Tempern mit gestrichelten Linien. Für die Emissionsspektren wurden die Proben bei 480nm angeregt.

nennenswerten Unterschiede bezüglich der Absorption, Fluoreszenz und Fluoreszenzlebensdauer. Somit ist ausgeschlossen, dass durch die Alkylketten die intramolekularen elektronischen Eigenschaften stark beeinflusst werden. Anschließend wurden diese PDIs zusammen mit Polystyrol in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 in Chloroform bei 10mg/ml gelöst und durch Lackschleudern als Film auf einem Quarzglassubstrat aufgebracht. Diese wurden vor und nach einem thermischen Temperprozess bei 120°C mit Hilfe von UV-Vis, zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie und transienter Absorptionsspektroskopie untersucht. Das Tempern soll hier die Aggregation und Ordnung der PDIs erhöhen, wie es sich bereits in den Rasterkraftmikroskopbildern gezeigt hat. Hier zeigte nur **C2SW-PDI** nach

dem Tempern eine kurzwelligere Absorption bei 480-500nm und eine zusätzliche Absorptionsbande bei 600nm. Somit ist es das einzige PDI, das in der Absorption die verschiedenen Bänder des angeregten Zustands zeigt (Abbildung 5.14 rechts). Mit seiner geringen Verschiebung der Molekülebenen von $1,2\text{\AA}$ und einer Torsion von 37° ist es auch dem von Fink et al. untersuchten PDI (0\AA und $29,4^\circ$) am ähnlichsten. In der Emission ist weiterhin die rotverschobene Emission mit einem Maximum bei 640nm zu erkennen. Dieses zeigt nach dem Tempern eine vibronische Struktur und zeugt somit von einer geringeren Verteilung der Energieniveaus der emittierenden Spezies und eines gemeinsamen Grundzustands, wie es die Absorption bereits gezeigt hat. Betrachtet man die transienten Absorptionsspektren (Abbildung 5.16) so ist eine Relaxation der angeregten Zustände innerhalb der ersten 50ps zu erkennen. Das Grundzustandsausbleichen der Absorptionspeaks bei 550 und 500nm verschiebt sich

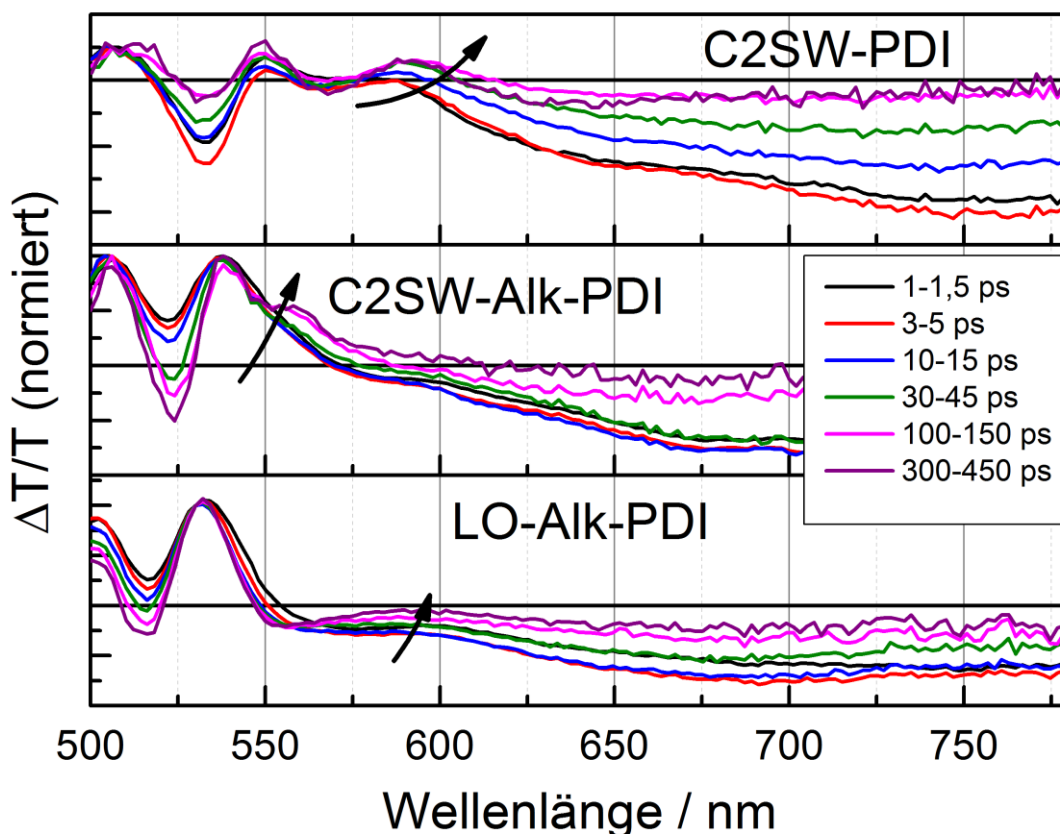


Abbildung 5.16: Transiente Absorptionsspektren getemperter PS:PDI Filme normiert am Maximum des Grundzustandsausbleichens. Die Proben wurden bei 400nm angeregt.

zum niederenergetischen Peak bei 600nm. Fink et al. erklärte diesen Prozess durch Rotation der PDIs und eine Veränderung der dazugehörigen Energiezustände (Abbildung 5.14 rechts). Nach Anregung in den höheren, aufgrund der H-Aggregation bevorzugten 1^1B_1 Zustand, relaxieren die Moleküle in einen Winkel von 60° , bei dem sich die Energieebenen der beiden angeregten Zustände schneiden und sich damit auch mischen können. Von dort aus relaxiert das Molekül zurück zu einem Winkel von 0° . Dieser Prozess läuft auf einer Picosekunden-Zeitskala ab und passt damit gut zu der Veränderung der transienten Absorptionsspektren [79]. Hier hat das System einen niederenergetischen Zustand, welcher einen Fallenzustand darstellt. In diesem Zustand ist die Verweildauer erhöht, da der strahlende Zerfall in den Grundzustand teilweise verboten ist, was zu Fluoreszenzlebenszeiten bei Fink et al. von bis zu 33ns führt. Für die Fluoreszenzlebenszeitbestimmung von **C2SW-PDI** wurde die Dynamik der Photolumineszenz biexponentiell gefittet (Abbildung 5.17), da hier kein reiner monoexponentieller Zerfall vorlag. Durch die biexponentielle Anpassung und die Beobachtung der Dynamik über nur zwei Größenordnungen sind die Werte der Lebenszeit mit großen statistischen Fehlern behaftet und sollen hier nur für einen qualitativen Vergleich dienen (Tabelle 5.5). Es zeigt sich, dass durch die thermische Nachbehandlung der Zerfall beschleunigt wurde. Dies spricht dafür, dass bei einer größeren Ordnung der PDIs der Abstand der Energieniveaus einzelner Fallen im Vergleich zu den Energieniveaus ihrer Umgebung abnimmt und somit die Exzitonen teilweise wieder dieser entkommen können. Dies wirkt sich auf das Verhältnis der Amplituden im biexponentiellen Fit aus. Während in dem unbehandelten Film der Zerfall maßgeblich durch die längere Lebenszeit von ca. 20ns dominiert wird, ist das Verhältnis nach dem Tempern ausgeglichen. Dass die Lebenszeit auf einen Wert von 20ns begrenzt ist, kann daran liegen, dass die sterische Hinderung der verzweigten Alkylketten an der terminalen Position die PDIs nicht auf einen Wert von 0° im angeregten Zustand relaxieren lässt oder durch die leichte Verschiebung der PDIs zueinander die Symmetrieauswahlregel nicht vollständig erfüllt ist. Als Folge sind eine größere Zerfallskonstante und eine damit verbundene niedrigere Lebenszeit zu beobachten.

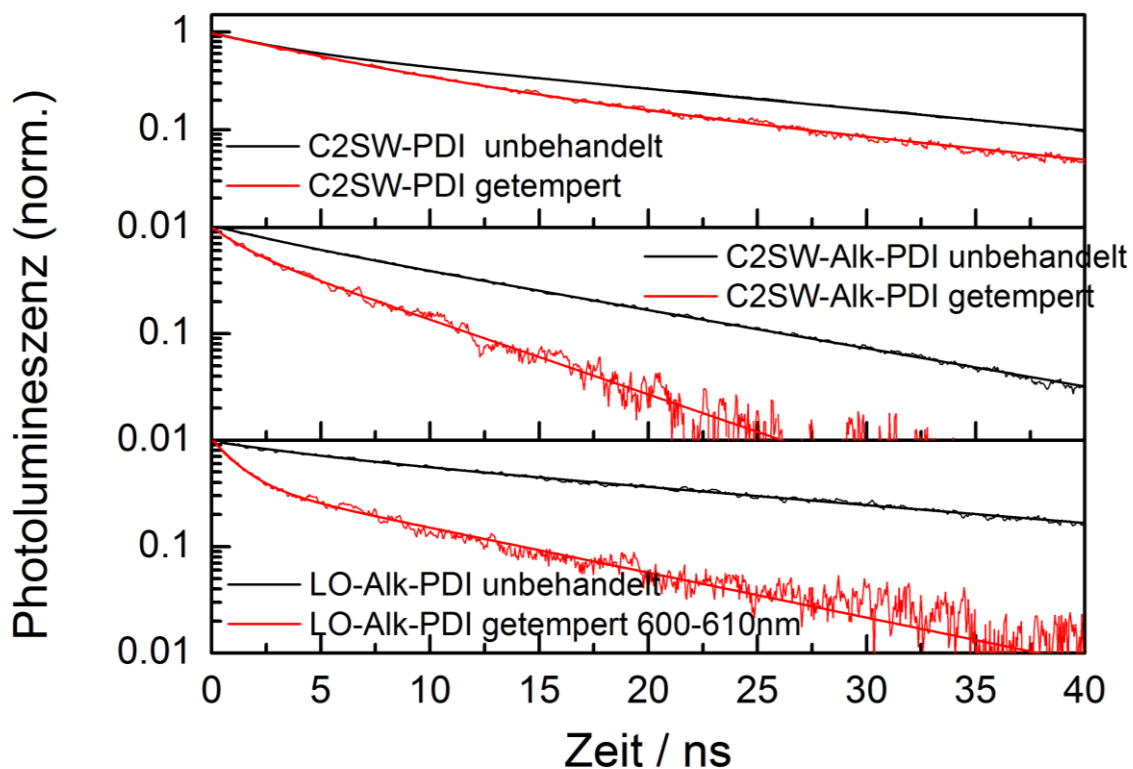


Abbildung 5.17: Dynamik der PDIs in einer Polystyrolmatrix vor und nach dem Tempern. Mit eingezeichnet sind die Anpassungen mit einem biexponentiellen Fit. Die Proben wurden bei 480nm angeregt.

Probe	A_1	$\tau_1[ns]$	A_2	$\tau_2[ns]$
C2SW-PDI ^a	$0,3 \pm 0,1$	3 ± 1	$0,7 \pm 0,2$	20 ± 3
C2SW-PDI ^b	$0,5 \pm 0,1$	$5,3 \pm 2$	$0,5 \pm 0,1$	17 ± 5
C2SW-Alk-PDI ^a	$0,2 \pm 0,2$	4 ± 2	$0,85 \pm 0,1$	12 ± 2
C2SW-Alk-PDI ^b	$0,3 \pm 0,2$	$1,5 \pm 1$	$0,7 \pm 0,1$	6 ± 1
LO-Alk-PDI ^a	$0,2 \pm 0,1$	5 ± 3	$0,8 \pm 0,1$	25 ± 5

Tabelle 5.5: Fitparameter der biexponentiellen Anpassung an die Dynamiken der PDIs in einer Polystyrolmatrix. ^a steht für einen unbehandelten Film und ^b für einen bei 120° für 20min getemperten Film.

Im Fall von **C2SW-Alk-PDI** ist das PDI im Grundzustand um einen Winkel von 70° verdreht und dazu um 4Å verschoben. Bei diesem Winkel schneiden sich die Potentialebenen der beiden angeregten Zustände. Es findet keine Aufspaltung der Absorption statt. Jedoch ist auch hier in der transienten Absorption eine Relaxation der angeregten Zustände zu beobachten. Diese ist jedoch erst nach 100ps abgeschlossen, das Grundzustandsausbleichen verschiebt sich nicht wie in **C2SW-PDI** auf 600nm, sondern nur bis zu einer Wellenlänge von 560nm. Somit scheint hier die Gesamtrelexation des Moleküls sowohl vermindert als auch verlangsamt zu sein. Ein wahrscheinlicher Grund hierfür sind die Ketten an der terminalen und an der *ortho*-Position, welche sowohl die Drehung behindern als auch bestimmte Positionen der Moleküle zueinander unmöglich machen. Damit können die Exzitonen nicht effizient in einen tiefliegenden fallenartigen Zustand relaxieren, so dass sich die Photolumineszenzlebenszeit auf Werte von höchstens 12ns im unbehandelten und nur 6ns im behandelten Film reduziert. Die Fluoreszenzlebenszeit der Exzitonen im behandelten Film entspricht somit schon fast der Lebenszeit von Monomeren in Lösung. Vergleicht man diesen Wert mit **LO-Alk-PDI**, so findet man wieder Photolumineszenzlebenszeiten von 20ns in einem unbehandelten Film. Die beiden PDIs weisen eine ähnliche Verschiebung der Moleküle zueinander auf, allerdings ist hier weiterhin eine parallele Packung der Moleküle auch im Grundzustand möglich. Damit ist bei der Alkylsubstitution an der *ortho*-Position die intrakolumnare Torsion der ausschlaggebende Grund, der zu einer Verminderung von Fallenzuständen führt. Die tiefliegenden Fallenzustände sind auch in der Emission aufgrund der starken Rotverschiebung zu erkennen. Allerdings zeigt auch **LO-Alk-PDI** im Vergleich zu **C2SW-PDI** eine langsame Relaxation in diesen Fallenzustand ($> 100ps$). Somit scheinen die Alkylketten eine schnelle Drehung und eine damit verbundene schnelle Relaxation in einen Fallenzustand zu verlangsamen, die zu einem unbeweglichen Exziton führt.

LO-Alk-PDI zeigt als einziges Molekül eine weitere Besonderheit. Hier taucht nach der thermischen Nachbehandlung wieder die Monomer-Emission einzelner PDI-Moleküle auf, welche auch die typische Fluoreszenzlebenszeit einzelner Chromophore zeigt. Zusätzlich existiert noch die Excimer ähnliche Emission mit einer langen Lebenszeit. Eine

mögliche Erklärung hierfür ist, dass trotz starker Kristallisation an der Oberfläche in der Polystyrolmatrix einzelne PDIs bei der thermischen Nachbehandlung in der Polystyrolmatrix isoliert werden und somit nicht mehr mit anderen PDIs wechselwirken können und auch nicht Energie an diese übertragen. Dies kann negative Auswirkungen in einer organischen Solarzelle haben. Diese einzelnen PDIs können als Elektronenakzeptor für ein Donatorpolymer fungieren, ohne dass sie ihr Elektron an andere PDIs übertragen können. Dieses Elektron ist somit in der aktiven Schicht gefangen, bis es mit einem Loch rekombiniert.

5.3 ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Kapitel wurde zunächst gezeigt, inwiefern sich die *ortho*-Substitution von PDI-Chromophoren zu der *bay*-Substitution in Hinsicht auf die photophysikalischen Eigenschaften der Moleküle auswirkt. Hierfür wurde ein PDI, welches an der *bay*-Position mit vier Chloro-Gruppen modifiziert ist, mit einem PDI verglichen, das an der *ortho*-Position mit vier Chloratomen substituiert ist. Hier macht die Position der elektronenziehenden Gruppen keinen Unterschied. Beide PDI Moleküle zeigen die gleiche Herabsetzung des LUMO. Damit ist die Substitution an der *ortho*-Position in gleicher Weise wie die *bay*-Substitution geeignet, die elektronischen Eigenschaften der PDIs zu verändern. Jedoch unterbindet die *bay*-Substitution aufgrund der Torsion des Chromophors die Aggregation der PDIs, während dies bei der *ortho*-Substitution ausbleibt. Somit ist es bei der *ortho*-Substitution weiterhin möglich, die elektronischen Eigenschaften der PDIs zu verändern, ohne eine Aggregation der PDIs zu unterdrücken.

Der Einfluss der *ortho*-Substitution wurde weiterhin bei verschiedenen stark elektronenziehenden und unterschiedlich großen Substituenten untersucht. Dies führte zu einer Variation der intrinsischen optischen und elektronischen Eigenschaften und zeigte somit die Möglichkeit auf, PDIs bestimmten Aufgabenbereichen anzupassen. Hiermit konnte auch belegt werden, dass durch die *ortho*-Substitution der Moleküle die Aggregation zwar nicht unterbunden, aber geändert wird. Um dies näher zu charakterisieren, wurde auf stark elektronisch aktive Gruppen verzichtet. Es wurden daher PDIs untersucht, deren Alkylsubstituenten sich aufgrund der räumlichen

Ausdehnung auf das Aggregationsverhalten auswirken. Neben der optischen Spektroskopie wurde hier auch auf Rasterkraftmikroskopie, WAXS und ssNMR zurückgegriffen und die Veränderungen des Packungsverhaltens mit den photophysikalischen Eigenschaften der Moleküle korreliert. Ein wichtiger Punkt ist, dass durch die sterische Hinderung bei der *ortho*-Substitution die Moleküle gegeneinander verschoben werden und die PDIs nicht mehr so schnell in einen tiefliegenden Fallenzustand relaxieren können -oder dass diese Relaxation sogar verhindert wird. Die tiefliegenden Fallenzustände können einen Energietransfer unterbinden, so dass bei einer Anwendung als Akzeptormaterial in organischen Solarzellen ein zusätzlicher Verlustkanal entstünde.

6

ORTHO-ALKYL SUBSTITUIERTE PDI-

DERIVATE IN ORGANISCHEN SOLARZELLEN

Teile dieses Kapitels wurden bereits in [80] veröffentlicht. Wie eingangs geschildert, bestehen die meisten heutzutage untersuchten Solarzellen aus einer Mischung eines Polymers als Elektronendonator und einem Fullerenderivat als Akzeptor. Dabei besitzen organische Solarzellen Vorteile, die durch die bisherigen anorganischen Solarzellen nicht erreicht werden können. Besonders die günstigen Produktionskosten von großflächigen und gleichzeitig flexiblen Solarzellen sind für die Zukunft der regenerativen Energien wichtig [81]. Die am besten untersuchte Materialkombination ist eine Mischung aus regioregularem Poly(3-hexylthiophen)(rr-P3HT) und Phenyl-C61-butyric-acidmethyl Ester (PCBM), welche üblicherweise durch Lackschleudern aus einer Mischung beider Materialien mit einem Gewichtsverhältnis von 3:2 auf ein Indiumzinnoxid-Substrat als transparente Elektrode aufgetragen wird. Die große Verbreitung dieser beiden Materialien liegt in der vergleichsweise guten Verfügbarkeit und hohen Produktionsqualität. Die maximale Effizienz derartiger Solarzellen liegt bei über 5%, was bereits sehr nahe am theoretischen Maximum liegt, wenn man den Überlapp aus Sonnen- und Absorptionsspektrum und eine typische offene Klemmspannung von 0,6V in Betracht zieht [82,83,84]. Die hohe Effizienz resultiert aus der nahezu sofortigen Trennung der Exzitonen in freie Ladungen und eine darauffolgende effiziente Extraktion an den Elektroden [40]. Für eine kommerzielle Anwendung organischer Solarzellen wird eine Effizienz von 15% gefordert. Hier werden zwei Wege verfolgt, um die Effizienz zu erhöhen. Am häufigsten werden neue Donator-Materialien entwickelt. Das Ziel ist hierbei, den Absorptionsbereich im Vergleich zu P3HT in den roten bis nahinfraroten

Bereich zu erweitern, um einen erweiterten Überlapp mit dem Sonnenspektrum zu erreichen. Dies geht mit einer Reduktion der optischen Bandlücke einher [85]. Eine weitere Möglichkeit, um die Effizienz von organischen Solarzellen zu erhöhen, sind neue Akzeptormaterialien. Die weitere Erforschung dieser Option wird im Vergleich zu der Entwicklung neuer Donatoren wesentlich weniger vorangetrieben. Dabei könnten neue Akzeptormaterialien im Vergleich zu PCBM eine höhere offene Klemmspannung ermöglichen [86]. Zudem trägt PCBM aufgrund seiner geringen Absorption, bedingt durch die Kugelsymmetrie und die damit verbundenen Übergangsverbote, kaum zu der Gesamtabsorption der aktiven Schicht bei und erfordert somit eine dickere aktive Schicht. Insbesondere Polymere mit kleiner Bandlücke und Absorption im Roten zeigen eine geringe Absorption im grün-gelben sichtbaren Bereich, in dem die Intensität der Sonne maximal ist. Auch hier können neue Akzeptormaterialien zu einer höheren Gesamtabsorption der aktiven Schicht führen und die Absorptionslücke der Donatoren mit einer niedrigen Bandlücke auffüllen. Ferner ist für die Herstellung von PCBM ein aufwendiger Syntheseprozess notwendig, welcher sich im Preis niederschlägt und sich somit negativ auf die kommerzielle Anwendung von organischen Solarzellen auswirken kann.

Die in Kapitel 5 untersuchten PDI Moleküle erfüllen viele der für ein Akzeptormaterial geforderten Eigenschaften: Sie besitzen ein ähnliches LUMO wie PCBM. Somit sollte ein Elektronentransfer von Donator-Polymeren möglich sein, die bereits mit PCBM funktionierende Solarzellen ergeben. Damit ist eine breite Auswahl an Materialien vorhanden: die Notwendigkeit, zusätzlich neue Donator-Polymere zu synthetisieren, entfällt. Des Weiteren zeigten PDIs bereits sehr hohe Elektronenmobilitäten und könnten damit die Ladungen effizient aus den Solarzellen extrahieren [87]. Auch besitzen PDIs im Vergleich zu PCBM ein hohes HOMO und einen großen Absorptionskoeffizienten. Somit ist es möglich, dass bei Anregung des PDI ein Lochtransfer auf das Polymer erfolgt oder aber die Energie durch einen Förster-Energietransfer an das Polymer übertragen wird. Von dort aus können durch einen anschließenden Elektronentransfer wiederum freie Ladungen erzeugt werden. Dies ist insbesondere wichtig, da die Absorption der PDIs die Absorptionslücke von Polymeren

mit kleiner Bandlücke, welche häufig im Bereich von 470-600nm liegt, sehr gut ausfüllt [88,89].

PDI-Moleküle wurden auch in organischen Photodetektoren getestet. Hier ist Stabilität ein Kernkriterium. In diesen Studien wurden auch die Verlustkanäle bei der Verwendung in organischen Solarzellen durch Howard et al. [90] untersucht. Ein Verlustkanal, der identifiziert wurde, ist die Bildung von Exzitonenfallen. Damit diese Fallen nicht entstehen, mussten die PDI-Domänen in den Solarzellen möglichst klein gehalten werden, was zu einer schnellen Ladungsrekombination in diesen Systemen geführt hat. Ein weiterer Nachteil der herkömmlichen PDI-Derivate liegt in der begrenzten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Dies schränkt die Auswahl der Lösungsmittel und die damit verbundenen Optimierungsmöglichkeiten während des Lackschleuderprozesses der aktiven Schicht organischer Solarzellen stark ein. Insbesondere hängen die für Solarzellen wichtigen Eigenschaften der Donator-Polymere von dem verwendeten Lösungsmittel ab [91,92]. Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die Aggregation und die Löslichkeit der PDI Moleküle durch eine Substitution mit Alkylgruppen in der terminalen oder der *ortho*-Position beeinflusst werden kann. Das Ziel der nachfolgend beschriebenen Experimente ist es, den Einfluss der *ortho*-Substitution auf die Eignung von PDI als Akzeptormaterial in organischen Solarzellen zu untersuchen und die damit verbundenen Verbesserungsmöglichkeiten aufzuzeigen.

6.1 SUBSTITUIERTE PDIS IN P3HT-SOLARZELLEN

Die chemischen Strukturen der für die Herstellung der Solarzellen verwendeten PDIs sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Im vorangegangenen Kapitel wurde beschrieben, dass die Substitution an der *ortho*-Position die Löslichkeit und die Aggregationseigenschaften der PDIs maßgeblich beeinflusst. Somit fiel neben dem **C2SW-PDI** [93,94] die Wahl auf zwei weitere PDIs (Abbildung 6.1). **C7SW-PDI** hat mit den auf sieben Kohlenstoffatome verlängerten Alkylketten in der terminalen Position eine bessere Löslichkeit, während das neue **C2SW-Alk-PDI** mit verzweigten Alkylketten in der *ortho*-Position neben der besseren Löslichkeit zusätzlich noch eine geringere Aggregation zeigt. Diese beiden PDIs

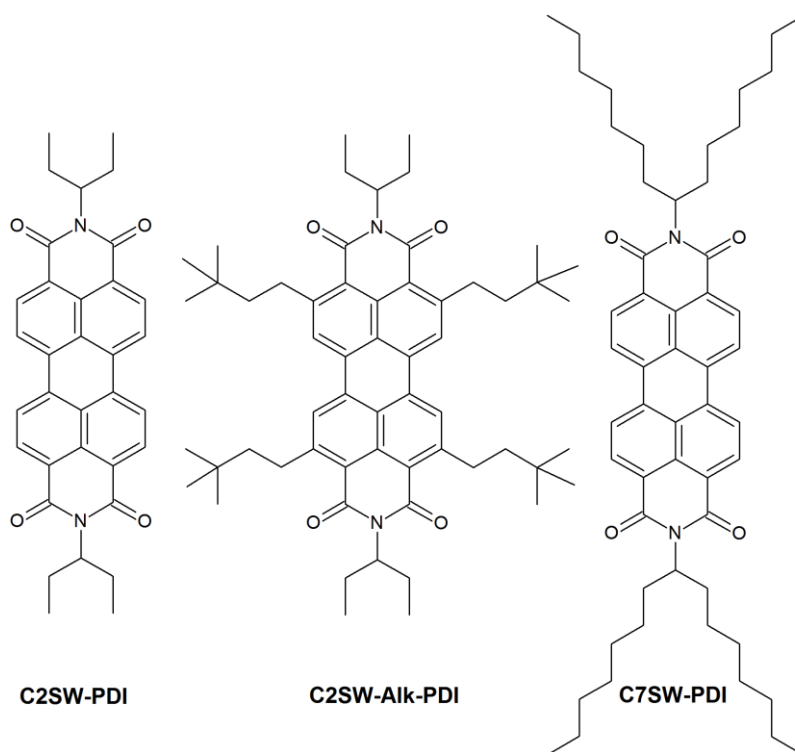


Abbildung 6.1: Chemische Strukturen der für die Herstellung der Solarzellen verwendeten PDI Derivate.

wurden verwendet, da sie neben einer guten Löslichkeit auch eine ähnliche Molekularmasse besitzen.

Um die Eigenschaften als Akzeptormaterialien zu testen, wurden sie in der Struktur ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PDI/Al in organischen Solarzellen eingesetzt. Das verwendete rr-P3HT (BASF Sepiolid P100) hatte eine Regioregularität von 94%. Abbildung 6.2 zeigt die JV-Kennlinien der verschiedenen Kombinationen mit rr-P3HT. **C2SW-PDI** und **C7SW-PDI** wurden hier aufgrund ihrer unzureichenden Löslichkeit ausschließlich aus Chloroform prozessiert, wohingegen **C2SW-Alk-PDI** sowohl aus Chloroform als auch aus Chlorbenzol prozessiert wurde. Aus diesen JV-Kennlinien ist ersichtlich, dass die Substitution einen bedeutenden Einfluss auf die Solarzeleigenschaften hat. Eine Zusammenfassung der Kenndaten der Solarzellen ist in Tabelle 6.1 gegeben. Bei der Herstellung wurden die besten Ergebnisse erzielt, wenn ein Gewichtsverhältnis von 1:1 aus rr-P3HT und Akzeptor verwendet wurde und die Zelle eine Schichtdicke von ca. 100nm besaß. Im Fall von Chloroform wurde eine Gewichtskonzentration von je 5mg/ml benutzt. Die Lösung

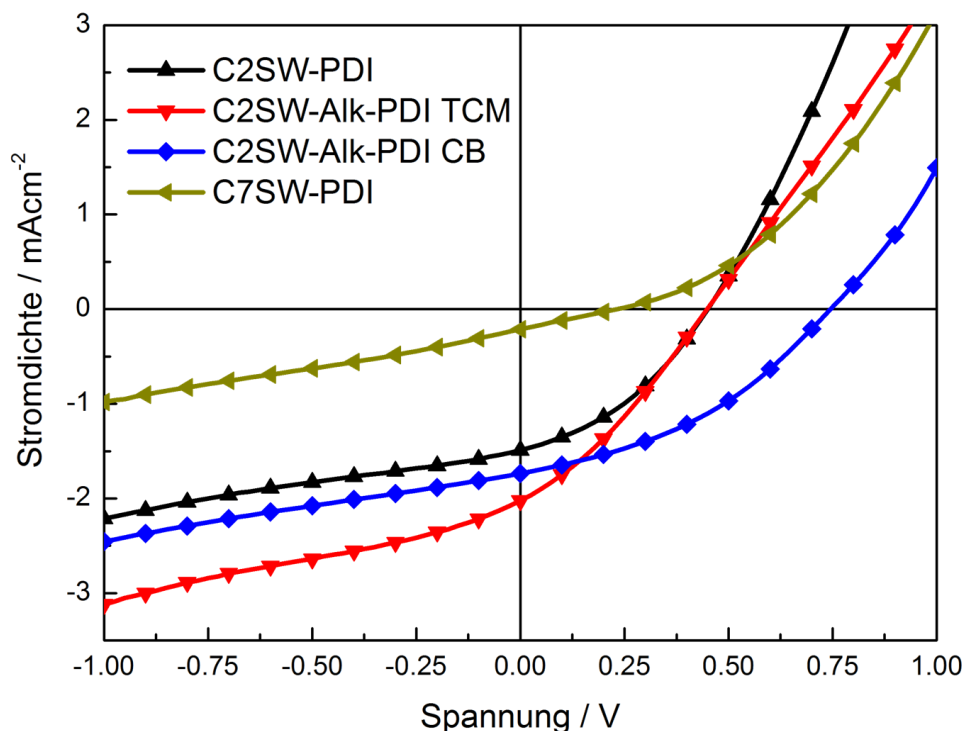


Abbildung 6.2: Stromspannungskennlinien der untersuchten rr-P3HT:PDI Solarzellen. Während **C2SW-PDI** und **C7SW-PDI** ausschließlich aus Chloroform (TCM) gefertigt wurden, konnte **C2SW-Alk-PDI** zusätzlich noch aus Chlorbenzol (CB) verarbeitet werden.

Akzeptor	I_{SC} [mA/cm^2]	V_{OC} [V]	FF [%]	PCE [%]
C2SW-PDI^a	1,49	0,48	35	0,25
C2SW-Alk-PDI^a	2,05	0,45	31	0,29
C2SW-Alk-PDI^b	1,74	0,75	38	0,50
C7SW-PDI^a	0,21	0,25	22	0,01

Tabelle 6.1 Vergleich der Kenndaten der hergestellten Solarzellen mit rr-P3HT als Donator: Kurzschlussstrom (I_{SC}), offene Klemmspannung (V_{OC}), Füllfaktor (FF) und Effizienz (PCE). ^a: hergestellt aus einer Chloroform Lösung; ^b: hergestellt aus einer Chlorbenzol Lösung.

wurde zuvor eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 1200 U/min für 30s durch Lackschleudern aufgetragen. Bei der Herstellung aus Chlorbenzol wurde die Gewichtskonzentration auf 10mg/ml erhöht. Die Lösung wurde, bevor sie bei 1000 U/min für 60s gespincoated wurde, für 12h bei 70° gerührt. Alle Filme zeigten eine Verbesserung ihrer Effizienz, wenn sie nach Aufbringen der Kathode für 20 Minuten bei 120° getempert wurden.

Dabei übertrifft die Effizienz bei der Verwendung des *ortho*-substituierten PDIs, gelöst in Chloroform, aufgrund eines verbesserten Kurzschlussstroms die Effizienz der anderen beiden PDIs deutlich. Im Falle der Prozessierung aus Chlorbenzol kommt zudem eine deutliche Steigerung der offenen Klemmspannung hinzu. Die offene Klemmspannung übertrifft mit 0,75V selbst rr-P3HT:PCBM Zellen. Zu diesem Zeitpunkt gehörte eine Effizienz von 0,5% zu den höchsten bislang erreichten Effizienzen einer Mischung aus P3HT und PDI unter AM1.5G Bedingungen.

Um herauszufinden, warum das *ortho*-substituierte PDI eine wesentlich höhere Effizienz im Vergleich zu den anderen PDIs zeigt, wurden die Morphologien mit Röntgendiffraktometrie untersucht und mit den zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen aus Kapitel 5 verglichen. Da sich eine Verbesserung der Effizienz bei verschiedenen Lösungsmitteln zeigte, ist nicht die Art der Prozessierung primär für die bessere Effizienz verantwortlich, sondern die Veränderung des PDI-Moleküls. Die Substitution der *ortho*-Position mit der Alkyl-Gruppe verbessert die Eigenschaften der Solarzelle, wie aus den Stromspannungskennlinien und der externen Quanteneffizienz (Abbildung 6.3) ersichtlich ist. Die EQE-Werte für rr-P3HT:**C2SW-Alk-PDI** Zellen sind im Vergleich zu rr-P3HT:**C7SW-PDI** Solarzellen im gesamten Wellenlängenbereich deutlich größer. Wird **C2SW-Alk-PDI** mit **C2SW-PDI** als Akzeptor verglichen, so übertrifft die externe Quanteneffizienz die von **C2SW-PDI** in den Bereichen von 340-440nm und 460-600nm. Wie nachfolgend ausgeführt wird, handelt es sich dabei um die Regionen, die eine erhöhte Absorption aufgrund abgeschwächter Aggregation zeigen.

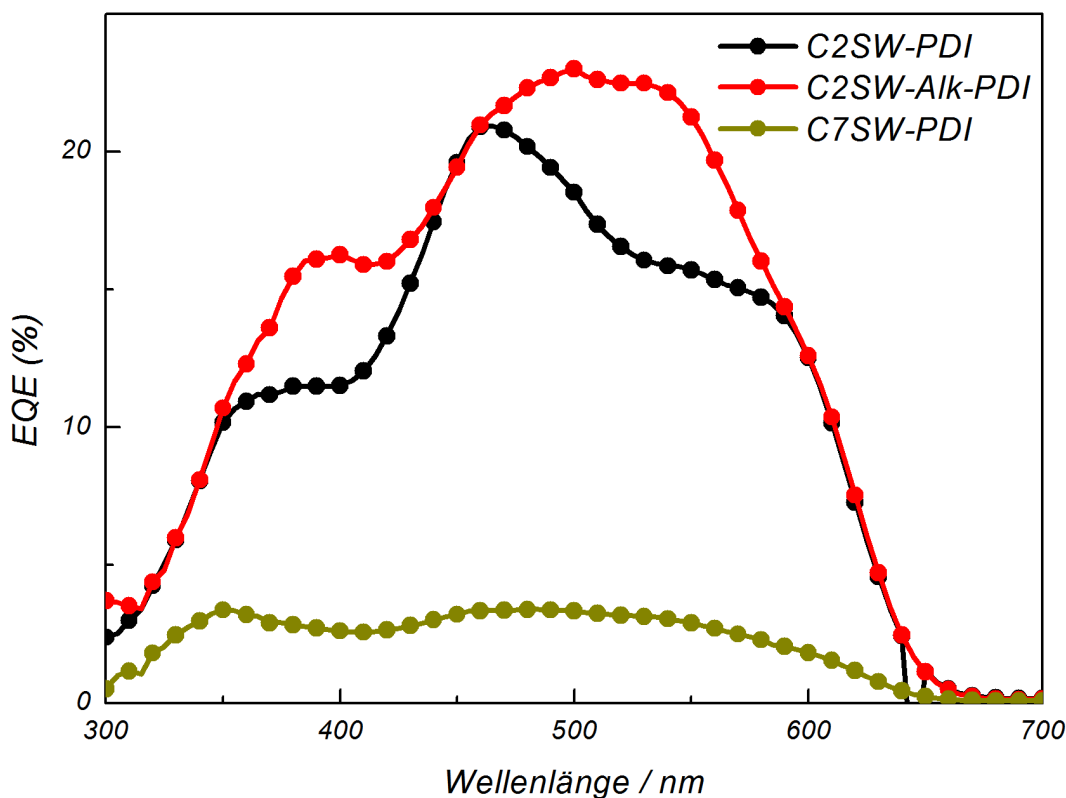


Abbildung 6.3: Externe Quanteneffizienzen der untersuchten rr-P3HT:PDI Solarzellen. Die aktive Schicht aller Solarzellen wurde aus einer Chloroform-Lösung hergestellt.

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben wurde, hat die Substitution einen Einfluss auf die Aggregation der Moleküle. Während **C2SW-PDI** und **C7SW-PDI** in Pulverform tiefrot erscheinen, ist **C2SW-Alk-PDI** leuchtend orange bis rot. Die Ursache hierfür konnte im vorherigen Kapitel auf die *ortho*-Substitution zurückgeführt werden. Die Emission in einer elektronisch nichtaktiven Polystyrol-Matrix ist eine breite unstrukturierte Excimer-Emission bei 590nm, während die Emission der anderen beiden PDIs um 50nm rotverschoben ist und bei 640nm liegt. Dies korreliert mit einer Anhebung der Energieniveaus des intermolekularen Zustandes um 160meV. Dies könnte dazu führen, dass die Exzitonen-Fallen im PDI reduziert sind, woraus wiederum eine bessere Exzitonendiffusion zur Grenzschicht aus Donator und Akzeptor folgt. Damit können mehr Exzitonen getrennt werden, was zu einem erhöhten Kurzschlussstrom führt. Während im *ortho*-substituierten PDI die vibronische 0-0 Bande die stärkste im Festkörper ist, zeigen die anderen beiden PDIs die 0-1 Bande als stärkste Bande. Das

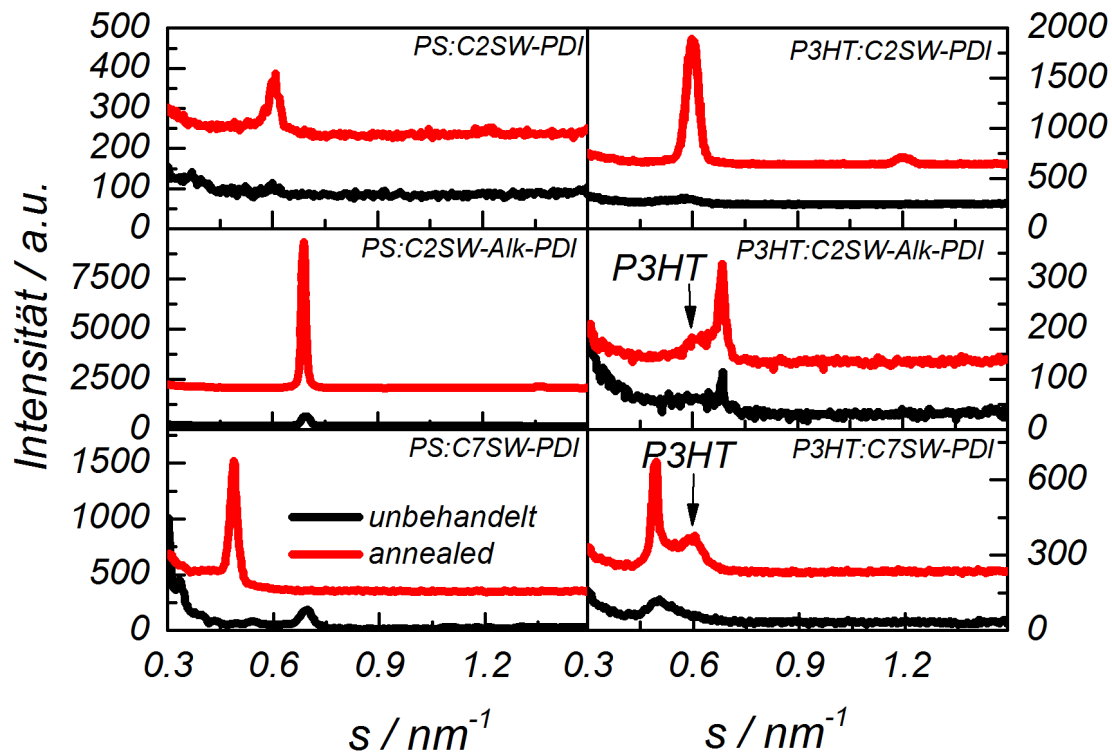


Abbildung 6.4: Röntgenbeugungsspektren von Polystyrol:PDI und P3HT:PDI Filmen, hergestellt aus einer Chloroform-Lösung mit je 50 Gewichtsprozent an PDI.

zeigt, dass eine Reduktion der H-Aggregation mit der Substitution einhergeht [95,96]. Da mit der H-Aggregation der Extinktionskoeffizient der Moleküle abnimmt, kann diese auch eine negative Auswirkung auf die Absorption der aktiven Schicht haben. Die Banden des **C2SW-Alk-PDI** sind verbreitert. Dies lässt ebenfalls auf eine Wechselwirkung im Festkörper rückschließen, allerdings ohne die typischen Eigenschaften der H-Aggregation zu zeigen.

Um die PDI-Aggregation und ihren Einfluss auf die Morphologie organischer Solarzellen besser zu verstehen, wurden Röntgenbeugungsexperimente an dünnen Filmen von *Wojtek Pisula* aus der Müllen-Gruppe durchgeführt. Abbildung 6.4 zeigt einen Vergleich der Spektren dünner Filme, die aus einer Chloroform-Lösung unter den gleichen Bedingungen wie die aktive Schicht der Solarzellen mit einem Gewichtsanteil von je 50% PDI und 50% P3HT oder Polystyrol lackgeschleudert wurden.

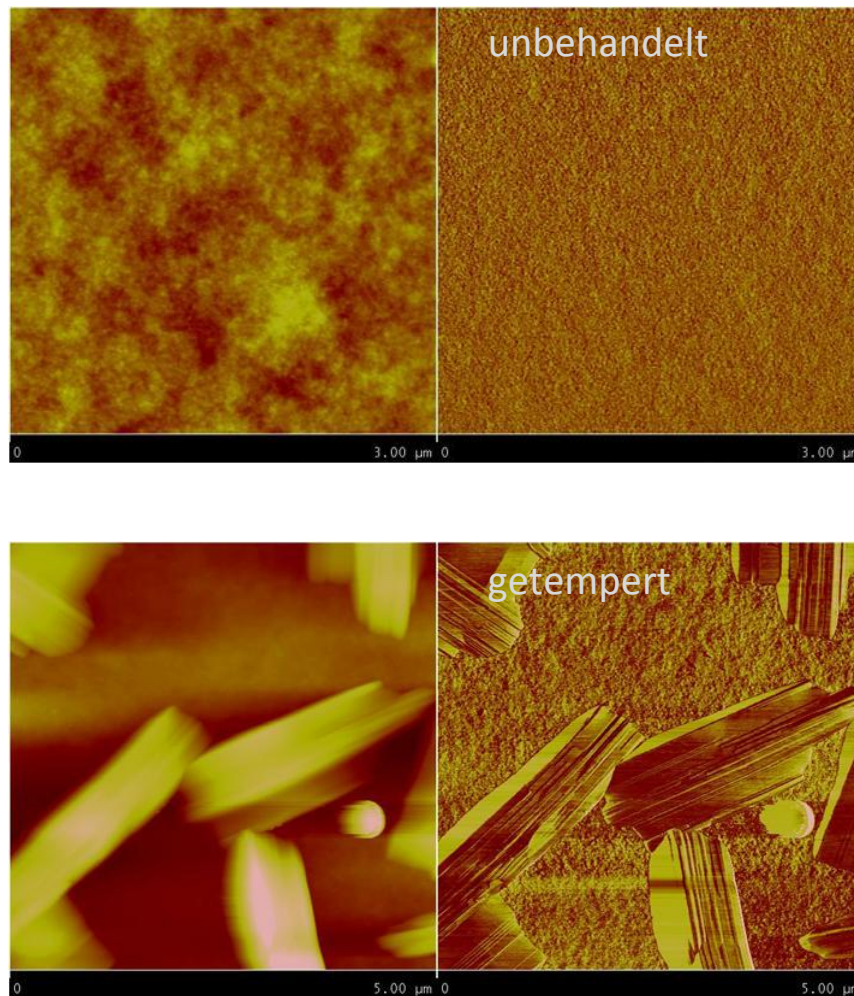


Abbildung 6.5: Rasterkraftmikroskop-Bilder von P3HT:**C7SW-PDI**-Filmen, hergestellt aus Chloroform-Lösung. Links ist die Topographie zu sehen und rechts das Phasenbild der gemessenen Proben. Oben zeigt das Bild des unbehandelten Films keine Kristalle. Nach dem Tempern bei 120°C für 20 min sind Kristalle mit mehreren Mikrometern Größe zu sehen.

Diese Filme wurden zunächst direkt nach der Herstellung gemessen und zusätzlich nach dem für die Solarzellen notwendigen Tempern bei 120°C. In den P3HT:PDI Spektren sind Signale enthalten, die den jeweiligen Komponenten zugeordnet werden können. Um eine Entfaltung dieser Spektren vornehmen zu können, wurden die Signale der PS:PDI Filme mit den P3HT:PDI-Filmen verglichen. Der unbehandelte rr-P3HT:**C7SW-PDI** Film zeigt ein breites und strukturloses Signal. Es sind zudem keine charakteristischen Signale von P3HT zu erkennen. Die wahrscheinlichste Erklärung hierfür liegt in der Verwendung von Chloroform, da dieses aufgrund des niedrigen Siedepunkts relativ schnell

ortho-Alkyl substituierte PDI-Derivate in organischen Solarzellen 105

verdampft. Die P3HT-Ketten haben somit keine Zeit, sich zu ordnen. Erst nach dem Tempern zeigt sich ein Peak, der P3HT zugeordnet werden kann, und ein weiterer Peak der PDI-Moleküle. Somit geht durch das Tempern eine Erhöhung der Ordnung der P3HT-Phase, kombiniert mit einer Kristallisation der PDI Moleküle, einher. Diese starke Zunahme der PDI-Kristallinität liegt vermutlich in der Temperatur des Temperns, welche mit 120°C über dem Schmelzpunkt (~80°C) von **C7SW-PDI** liegt. Diese Kristallisation der **C7SW-PDI**-Moleküle zeigt sich, wie in Abbildung 6.5 zu sehen ist, auch in Rasterkraftmikroskop-Bildern. Während in dem unbehandelten Film nach der Herstellung keine Strukturen zu sehen sind, sind nach dem Tempern Kristalle in der

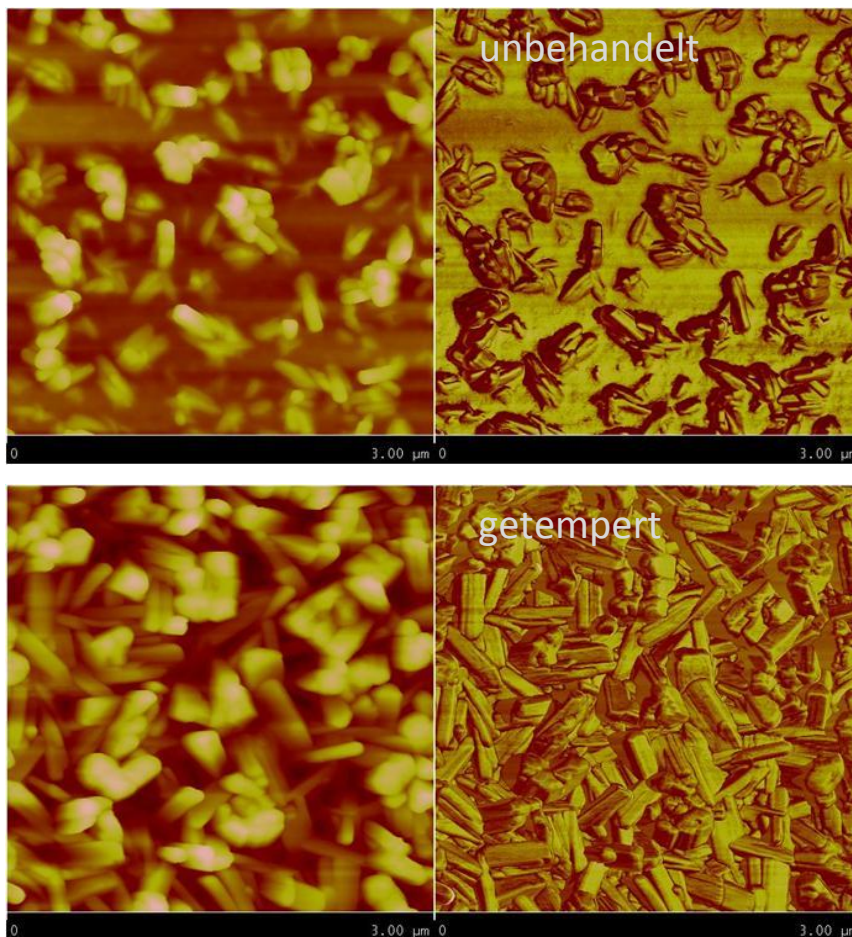


Abbildung 6.6: Rasterkraftmikroskop-Bilder von P3HT:**C2SW-Alk-PDI**-Filme, hergestellt aus Chloroform-Lösung. Links ist die Topographie zu sehen und rechts das Phasenbild der gemessenen Proben. Bei **C2SW-Alk-PDI** sind bereits direkt nach der Herstellung des Films Strukturen an der Oberfläche auszumachen. Nach einem Tempern bei 120°C für 20 Minuten ist fast die ganze Oberfläche mit PDI-Kristallen bedeckt.

Größe von einigen Mikrometern vorhanden. Diese starke Phasenseparation kann die Ursache dafür sein, dass nur kleine Grenzflächen zwischen P3HT und PDI vorhanden sind. Der Kurzschlussstrom von **C7SW-PDI** ist daher sehr niedrig, da die meisten Exzitonen zerfallen, bevor sie die Grenzfläche erreichen können. Im Fall von **C2SW-Alk-PDI** ist in den Röntgenspektren nur ein einzelner schwacher Peak vorhanden. Nach dem Tempern wuchs dieser Peak nur schwach und zeigte damit nur eine geringe Verstärkung der Ordnung der PDI Moleküle. Im Vergleich zu **C7SW-PDI** zeigen die Rasterkraftmikroskop-Bilder bereits in den unbehandelten Filmen Strukturen, die auf Kristalle hindeuten. Diese Strukturen können durch eine unterschiedliche Löslichkeit der beiden Komponenten während der Herstellung entstehen. Wenn nun das PDI aufgrund der verbesserten Löslichkeit zu einem späteren Zeitpunkt als das P3HT ausfällt, kann es bereits hier zu einer Phasenseparation kommen. Nach dem Tempern ist die Oberfläche des Films mit PDI-Kristallen bedeckt. Allerdings haben hier die Kristalle im Vergleich zu **C7SW-PDI** eine wesentlich kleinere Größe. Mit einem Durchmesser von ca. 200 nm ist ihre Größe immer noch zu groß, als dass alle Exzitonen eine Grenzschicht aus Donator und Akzeptor erreichen könnten (Vergleich Abschnitt 7.2.2). Jedoch zeigt das Kristallwachstum im Vergleich zu **C7SW-PDI** eine für Solarzellen wesentlich bessere Morphologie. Bei **C2SW-PDI** steigt das Röntgenbeugungssignal ähnlich stark wie im Falle von **C7SW-PDI**. Hier ist es allerdings nicht möglich, zwischen P3HT und PDI zu differenzieren, da die beiden Komponenten an derselben Stelle ihr Beugungssignal zeigen.

In den anderen beiden Fällen, bei denen zwischen P3HT-Phase und PDI unterschieden werden kann, zeigt sich, dass P3HT nur ein schwaches Streusignal beiträgt, was auf eine relativ ungeordnete Donator-Phase hindeutet. Anscheinend verhindern die PDIs eine gute Ordnung des P3HT, da die Röntgenbeugungsexperimente auf eine ungeordnete Donator-Phase hindeuten. Tatsächlich ist die Effizienz von P3HT:**C2SW-Alk-PDI** Solarzellen mit P3HT:PCBM vergleichbar, wenn diese eine ungeordnete Donator Phase besitzen [97]. Dies führt zu einer reduzierten Absorption, insbesondere in dem Bereich 600-620nm. Ebenso ist eine Verschlechterung der Lochmobilität in der Donator-Phase zu konstatieren [98]. Diese schlechte Mobilität würde sich in einem schlechten

Füllfaktor aufgrund von nichtgeminaler Rekombination der Ladungsträger widerspiegeln. Der Füllfaktor aller PDI-Zellen liegt in einem Bereich von 30-40% und ist somit im Vergleich zu vielen guten organischen Solarzellen, welche einen Füllfaktor von ~60% aufweisen, deutlich schlechter. Die Ursache für einen schlechten Füllfaktor kann jedoch vielfältig sein und ist Gegenstand weiterer Experimente, auf die später separat eingegangen wird.

Allgemein kann festgestellt werden, dass die Substitution der PDI-Moleküle ein Parameter ist, der die Effizienz von organischen Solarzellen steuert. Es konnte gezeigt werden, dass Einschränkungen bei der Löslichkeit und der Aggregation durch das Design der PDI Moleküle überwunden werden können und dass dadurch die Effizienz in Solarzellen deutlich gesteigert werden kann. Jedoch ist im Falle von P3HT die Ordnung der Polymere ein entscheidender Faktor, welcher für die Effizienz der Solarzellen eine wichtige Rolle spielt. Dabei gibt es verschiedene Möglichkeiten, die Ordnung der P3HT-Phase zu erhöhen. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von Lösungsmitteln mit einem höheren Siedepunkt, um den P3HT-Ketten eine längere Zeit zur Verfügung zu stellen, sich nach dem Aufbringen auf das Substrat zu reorganisieren [99]. Einen ähnlichen Effekt bewirkt das Beifügen geringer Mengen eines Additivs mit einem sehr hohen Siedepunkt, und einer damit verbundenen verlängerten Trocknungszeit des Films. Häufig eingesetzte Additive sind 1,8-Octandithiol [100] oder 1,8-Diiodooktan [101], welche beide Siedepunkte um 200°C besitzen. Außerdem kann die thermische Nachbehandlung dadurch ersetzt werden, die Filme nachträglich in einem Lösungsmitteldampf zu lagern und somit eine bessere Ordnung zu induzieren [102]. Leider zeigten alle diese Versuche, dass, bevor P3HT sich ordnete, **C2SW-Alk-PDI** zu große Kristalle ausbildete, welche mit dem bloßen Auge aufgrund der Streuung erkannt werden konnten. Es trat somit eine zu starke Phasenseparation auf, welche den Kurzschlussstrom ähnlich stark einbrechen ließ wie in P3HT:**C7SW-PDI** Solarzellen.

6.2 POLYMER:C2SW-ALK-PDI SOLARZELLEN

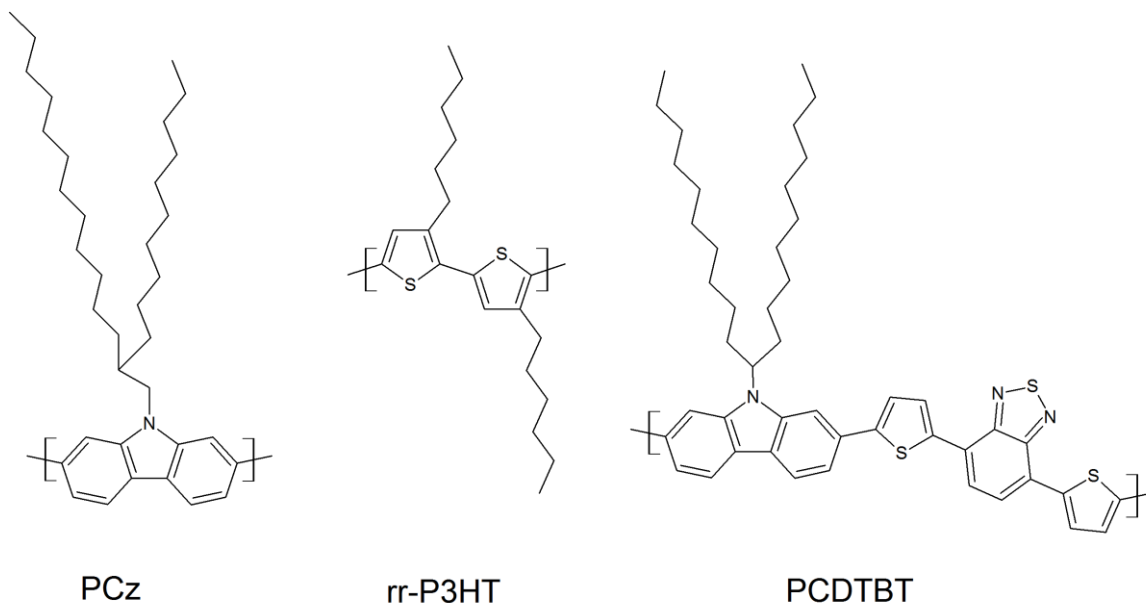


Abbildung 6.7: Untersuchte Donator-Materialien für eine Kombination mit **C2SW-Alk-PDI**.

Im vorherigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die Materialkombination rr-P3HT und PDI nicht zu hohen Effizienzen führt. Dennoch gehört die Effizienz von 0,5% für eine Kombination von rr-P3HT mit einem PDI-Akzeptor mit zu den höchsten erreichten Effizienzen für diese Materialkombination [103]. Es wurde jedoch mittlerweile von Solarzellen ohne Fullerene berichtet, die Effizienzen von bis zu 2,77% zeigen [104]. Ein oft verwendetes Konzept, um die Effizienz zu erhöhen, liegt in der Verwendung eines anderen Donatormaterials als rr-P3HT [105]. Auch wir haben gesehen, dass die Materialkombination rr-P3HT und PDI diverse Nachteile mit sich bringt. Deshalb wurde neben rr-P3HT ein gut lösliches Poly(2,7-carbazole) (PCz), welches bereits früher mit PDI als Akzeptormaterial untersucht wurde [93], und Poly[*N*-11''-hencosanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT), das hohe Effizienzen in der Kombination mit PCBM gezeigt hat [39], getestet. Insbesondere für PCDTBT ist bekannt, dass es nicht die hohe Semikristallinität benötigt, welche im Falle von rr-P3HT vorhanden sein muss, um hohe Effizienzen zu erreichen [106]. Die Molekülstrukturen dieser Polymere sind in Abbildung 6.7 gezeigt. Es wurden Zellen ebenfalls in der Struktur von ITO/PEDOT:PSS/Polymer:PDI/Al angefertigt und einem

Tempern bei 120°C für 20 min unterzogen. Im Falle von PCDTBT:**C2SW-Alk-PDI**, wurde zusätzlich eine 5nm starke Kalziumschicht zwischen Aluminium-Kathode und aktiver Schicht aufgedampft.

Wenn man die Stromspannungskennlinie der PCz:**C2SW-Alk-PDI** Solarzelle betrachtet, ist besonders die hohe offene Klemmspannung bemerkenswert. Sie ist im Vergleich zu rr-P3HT:**C2SW-Alk-PDI** Zellen nahezu verdoppelt, welche eine offene Klemmspannung von 0,7 V aufweisen. Die hohe offene Klemmspannung resultiert aus der großen diagonalen Bandlücke des HOMO von PCz (-5,6eV) und LUMO des PDI (-3,8eV) [93]. Dies geht jedoch auf Kosten der Absorption, welche im reinen PCz im violetten bis ultravioletten Bereich liegt und somit nur noch einen geringen Überlapp mit dem Sonnenspektrum besitzt (Abbildung 6.9). Die Absorption des PDI hingegen erweitert diesen Bereich bis 560nm, und die externe Quanteneffizienz zeigt, dass auch der gesamte Absorptionsbereich zur Photostromerzeugung beiträgt. Dies zeigt, dass sowohl Exzitonen des PDI als auch des PCz zu der Ladungsgeneration beitragen. Da ein Energietransfer des Exzitons von PDI zum PCz aufgrund des fehlenden Überlapps des Emissionsspektrums des PDI (550-650nm) und Absorptionsspektrums von PCz (300-450nm) nicht möglich ist, muss das Exziton des PDI zum Photostrom beitragen, indem ein Loch von einem angeregten PDI Molekül zu PCz übertragen wird. Somit ist der Energieunterschied zwischen HOMO des PDI (-6,1eV) und des PCz (-5,6eV) ausreichend, um einen Lochtransfer zu ermöglichen. Im Falle der Exzitonenerzeugung auf einem PCz ist es aufgrund dieser Daten nicht möglich zu unterscheiden, ob zunächst ein Energietransfer auf das PDI erfolgt, welcher durch einen zusätzlichen rückläufigen Lochtransfer von PDI zu PCz zum Photostrom beiträgt, oder ob es zu einem direkten Elektronentransfer von PCz zu PDI kommt. Mit einem Energieunterschied der LUMOs von 1,2eV (PCz-2,6eV und PDI- 3,8eV) sollte der direkte Elektronentransfer von PCz zu PDI jedoch ebenfalls möglich sein. Im Vergleich zu dem unsubstituierten **C2SW-PDI** steigt der Kurzschlussstrom von $0,26\text{mA}/\text{cm}^2$ [93] auf $1,22\text{mA}/\text{cm}^2$, wird jedoch schlechter im Vergleich zu rr-P3HT als Donator-Polymer. Berechnet man jedoch den Kurzschlussstrom unter Berücksichtigung der absorbierten Photonen und einer internen Quanteneffizienz von 1, so kommt man auf einen maximalen Wert des

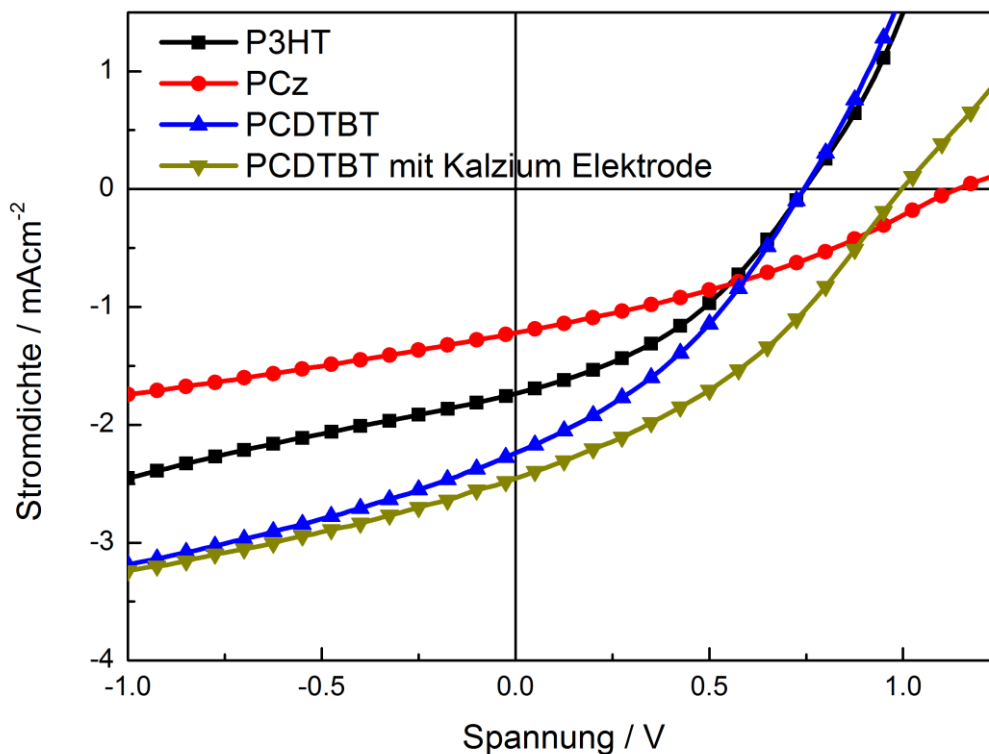


Abbildung 6.8: Stromspannungskennlinien unterschiedlicher Donator-Polymere zusammen mit **C2SW-Alk-PDI** als Akzeptormaterial. Die Kennlinien wurden bei AM1.5 Bedingungen gemessen.

Probe	I_{sc} [mA/cm^2]	V_{oc} [V]	FF [%]	PCE [%]
P3HT:C2SW-Alk-PDI^b	1,74	0,75	38	0,5
PCz:C2SW-Alk-PDI^a	1,22	1,2	37	0,5
PCDTBT:C2SW-Alk-PDI^b	2,24	0,82	36	0,7
PCDTBT-C2SW-Alk-PDI^b mit Ca-Elektrode	2,5	1,0	36	1,2

Tabelle 6.2: Kenndaten der verschiedenen Donator-Polymere zusammen mit **C2SW-Alk-PDI**. ^aZellen wurden aus einer Chloroformlösung hergestellt und ^bZellen aus einer Lösung aus Chlorbenzol.

Kurzschlussstroms von ca. 7mA/cm². Dieser Wert wurde unter Berücksichtigung der Reflektion und der Absorption der anderen Schichten bestimmt [107]. Damit ist offensichtlich, dass zusätzliche große Verlustkanäle bestehen.

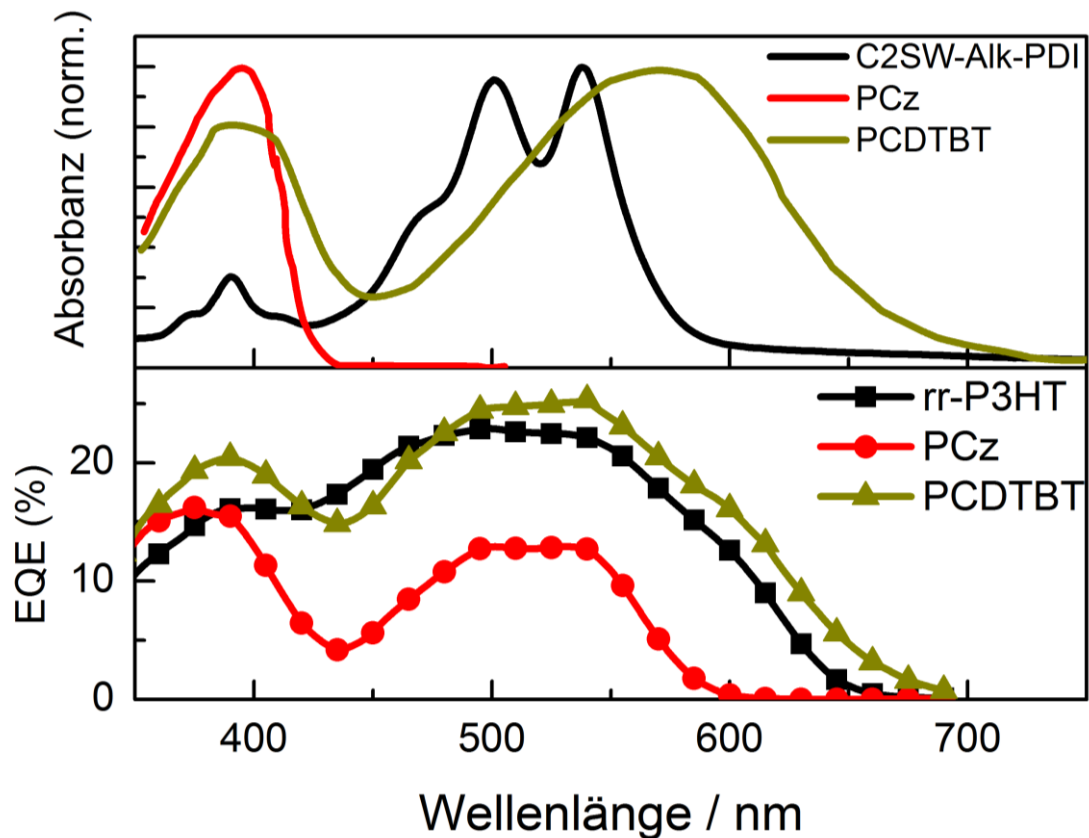


Abbildung 6.9: Oben: Absorbanz der reinen Materialien auf Quarzglas. Unten: Externe Quanteneffizienzen der Donator-Materialien in Kombination mit **C2SW-Alk-PDI**. Dabei wurde die sowohl rr-P3HT- als auch die PCz-Zelle aus einer Chloroform-Lösung hergestellt und die PCDTBT-Zelle aus einer Chlorbenzol-Lösung.

Wenn PCDTBT als Donator in Kombination mit **C2SW-Alk-PDI** verwendet wird, steigt der Kurzschlussstrom. Die offene Klemmspannung fungiert dabei ähnlich zu der Verwendung von rr-P3HT als Donator. Dadurch steigt die Effizienz der Zelle auf einen Wert von 0,7%. Auch hier ergaben sich die besten Ergebnisse durch Präparation aus einer Chlorbenzol-Lösung. Es war nicht möglich, funktionierende Zellen in Kombination mit **C2SW-PDI** aus Chlorbenzol herzustellen. Die Lösung wurde dabei aus einer Stammlösung der jeweiligen Materialien mit je 20mg/ml hergestellt. Diese wurde in einem Verhältnis 1:2 von Donator zu Akzeptor gemischt. Somit liegt ein ausgeglicheneres Verhältnis von Donator zu Akzeptor vor als in dem Fall von PCBM. Bei PCBM werden die besten Effizienzen bei einem Verhältnis von 1:4 erreicht. An der externen Quanteneffizienz (Abbildung 6.9) sieht man, dass zusätzlich zu einer erhöhten Absorption in den Bereichen um 400nm und 600nm-700nm eine leicht verbesserte

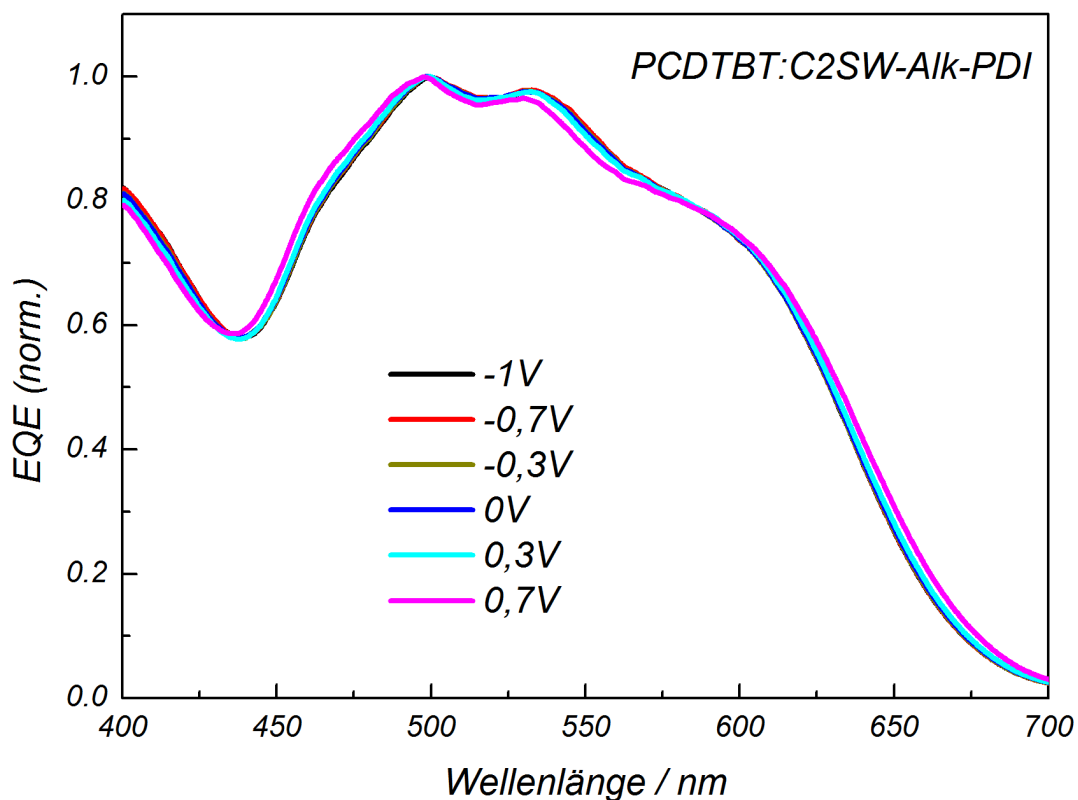


Abbildung 6.10: Normierte spannungsabhängige externe Quanteneffizienz von PCDTBT:C2SW-Alk-PDI. Hier wurde die externe Quanteneffizienz nicht nur unter Kurzschlussstrombedingung gemessen, sondern auch mit angelegter Gegen- und Zugspannung.

Quanteneffizienz im Vergleich zu rr-P3HT zu einem höheren Kurzschlussstrom führte. Hier liegt die Absorption des PDI zwischen der Absorption der ersten Bande von PCDTBT (350-450nm) und der Ladungstransferbande des PCDTBT (550-650nm), so dass die EQE-Kurve nicht der Absorption des reinen PCDTBT folgt und wiederum Exzitonen beider Materialien zum Photostrom beitragen (Abbildung 6.9). Dies sieht man auch in Abbildung 6.10, die ebenfalls die Messung der externen Quanteneffizienz zeigt. Bei dieser wurde allerdings die spektrale Auflösung durch eine Verbesserung des Setups erhöht. Dadurch konnten die charakteristischen Absorptionspeaks des PDI in der EQE-Messung aufgelöst werden. Das LUMO des PCDTBT ist jedoch im Vergleich zu PCz um 1 eV (-3,6eV) niedriger und das HOMO (-5,5eV) etwas höher [108]. Daraus ergeben sich zwei Effekte: Während es bei PCz:C2SW-Alk-PDI für ein Exziton energetisch günstiger war auf das PDI übertragen zu werden, ist dieser Energietransfer bei PCDTBT nicht ortho-Alkyl substituierte PDI-Derivate in organischen Solarzellen

möglich, vielmehr ist der umgekehrte Prozess erlaubt. Dieser Energietransfer kann durchaus effizient sein, da die Spektren sich nicht nur überlappen, sondern beide ihr Maximum bei ca. 600nm besitzen. Somit könnte die Exzitonendiffusion in PDI durch einen langreichweitigen Försterenergietransfer von PDI zu PCDTBT ersetzt werden. Dieses Exziton würde wiederum in der Nähe einer Grenzschicht erzeugt. Eine Diffusion zu dieser wäre wahrscheinlich. Zudem werden die Triebkräfte, die zu einer Ladungstrennung führen, kleiner, da der Energieunterschied der LUMO und HOMO zwischen den Materialien abnimmt. Davon ist insbesondere das LUMO betroffen, während sich das HOMO nur geringfügig ändert. Die einzige Möglichkeit für ein PCDTBT-Exziton, zu dem Photostrom beizutragen, ist der direkte Elektronentransfer auf das PDI. Somit muss der Elektronentransfer ebenfalls möglich sein. Daraus erkennt man, dass die Energie des LUMO nicht zu weit herabgesetzt wurde und der Elektronentransfer trotz einer reduzierten Triebkraft von 0,2 eV möglich ist. Ob zusätzlich ein Lochtransfer existiert oder dieser durch einen vorherigen Energietransfer zum PCDTBT unterbunden wird, kann so nicht entschieden werden. Allerdings ist hier eine dreimal stärkere Triebkraft (0,6eV) vorhanden. Die dabei frei werdende Energie könnte dazu führen, dass der Lochtransfer im Vergleich zum Elektronentransfer auch bei höheren Gegenspannungen freie Ladungen erzeugt [109]. In Abbildung 6.10 ist die spannungsabhängige externe Quanteneffizienz aufgetragen. Die normierten Spektren zeigen keinen spannungsabhängigen Unterschied der spektralen Komponenten von PDI und PCDTBT auch bei Gegenfeld. Somit kann hier nicht gesagt werden, ob beide Prozesse stattfinden, aber es ist ein Indiz, dass der Energietransfer in diesem Materialsystem so effizient ist, dass dieser den Lochtransfer übertrifft und ein anschließender Elektronentransfer zum Photostrom beiträgt.

Fügt man in die Struktur der Solarzelle eine 5nm starke Kalzium-Schicht zwischen Aluminium und aktiver Schicht ein, so erhöht sich der Kurzschlussstrom und die offene Klemmspannung weiter (Abbildung 6.8). Dies führt insgesamt zu einer Effizienz der Zelle von 1,2%. Bei einer offenen Klemmspannung von 1V nähert sich der Wert auch dem Abstand zwischen HOMO des Donators und LUMO des Akzeptors abzüglich eines Verlustes von 0,2V. Ein Verlust von 0,2V entspricht der Angleichung der Leitungsbanden

an die Elektroden bei ohmschen Kontakten. Im Falle von nicht ohmschen Kontakten an den Elektroden reduziert sich die offene Klemmspannung weiter und zusätzlich auch leicht der Kurzschlussstrom [110,111]. Beides findet bei dem Übergang von der Kalzium/Aluminium Elektrode zu der reinen Aluminium Elektrode statt. Damit zeigt sich, dass Aluminium:**C2SW-Alk-PDI** kein ohmscher Kontakt ist und durch ihn die Effizienz der Solarzelle reduziert wird.

6.3 ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die *ortho*-Substitution am PDI einen großen Einfluss auf die Kenndaten von organischen Solarzellen mit Polymer:PDI als aktiver Schicht hat, und mit ihr die Eigenschaften verbessert werden können. Durch ein gezieltes Design der Moleküle kann die Morphologie der aktiven Schicht beeinflusst und die Zellen optimiert werden. Die Effizienzen sind jedoch immer noch deutlich geringer als bei der Verwendung von Fulleren-Akzeptoren. Bei allen Polymeren konnte jedoch eine hohe offene Klemmspannung erreicht werden. Das Problem der Zellen ist der niedrige Kurzschlussstrom und Füllfaktor. Der Kurzschlussstrom bei Verwendung von PCBM übertrifft die PDI-Zellen um den Faktor 2-3. Durch Variation der Donator-Materialien, der Substitution der PDI-Moleküle oder der Kathode ließ sich der Kurzschlussstrom und die offene Klemmspannung verdoppeln. Alle Zellen hatten jedoch einen ähnlichen Füllfaktor, welcher mit einem Wert von 35-40% deutlich schlechter als im Falle von PCBM ist und somit die Effizienz von PDI-haltigen Solarzellen limitiert. Zudem sättigen die Stromspannungskennlinien nicht bei negativen angelegten Spannungen und zeigen damit, dass mit einem höheren internen Feld die Generation oder/und die Extraktion der freien Ladungsträger gesteigert werden kann. Die Ursachen für einen schlechten Kurzschlussstrom und einen schlechten Füllfaktor können vielfältig sein. Dabei kann eine schlechte Mobilität der Ladungen, eine spannungsabhängige Erzeugung der freien Ladungen und eine schlechte Extraktion eine Rolle spielen. Die Ursache für den niedrigen Kurzschlussstrom und den niedrigen Füllfaktor sollen im nächsten Kapitel untersucht werden.

7

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER ZELLENPARAMETER VON POLYMER:PDI SOLARZELLEN

Im letzten Kapitel wurden verschiedene Polymer:PDI Mischungen in organischen Solarzellen untersucht. Allen war gemeinsam, dass sie einen niedrigen Kurzschlussstrom und einen geringen Füllfaktor um die 30-40% besitzen. In diesem Kapitel soll näher auf die Ursachen eingegangen werden, die zu geringeren Effizienzen der Solarzellen führen. Dazu wurden die Kennlinien der Solarzellen in einem Temperaturbereich von -190°C bis 100°C untersucht. Dies verändert die Charakteristika auf verschiedene Art und Weise. Zunächst sollte der Dunkelstrom zurückgehen. Dies geschieht zum einen aufgrund einer geringeren thermionischen Injektion von Ladungen in die aktive Schicht [112], zum anderen aufgrund einer reduzierten Mobilität der Ladungen, die wiederum zu einer reduzierten Injektion führt [113]. Ein geringerer Dunkelstrom sollte die offene Klemmspannung erhöhen. Allerdings müssen auch noch die Generation und die Extraktion der freien Ladungen betrachtet werden. Eine niedrigere Temperatur kann sowohl einen Einfluss auf die Diffusion der Exzitonen zur Grenzschicht als auch auf die Erzeugung von freien Ladungen haben. Letztere ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn die Erzeugung der freien Ladungen eine Feld- und Temperaturabhängigkeit zeigt, wie sie durch das Onsager-Braun Modell beschrieben wird. Nach Erzeugung der freien Ladungen hat eine niedrigere Mobilität der Ladungen infolge einer geringen Temperatur wiederum einen negativen Einfluss auf die Effizienz der Solarzelle. Durch sie steigt die Extraktionszeit der Ladungen aus der aktiven Schicht. Damit erhöht sich die

Wahrscheinlichkeit für eine nicht-geminale Rekombination freier Ladungen, die zu einem reduzierten Kurzschlussstrom führt [114].

Sowohl die feld- und temperaturabhängige Erzeugung als auch eine erhöhte Rekombination aufgrund der niedrigen Mobilität, können zu einem niedrigen Füllfaktor führen. Beide Prozesse sind temperaturabhängig. Eine weitere Ursache, die den Füllfaktor, den Kurzschlussstrom und die offene Klemmspannung negativ beeinflussen kann, sind Leckströme in der Solarzelle oder ein erhöhter Innenwiderstand, der die Extraktion der Ladungen behindert. Um dies zu beurteilen, wird im nachfolgenden Abschnitt der Dunkelstrom der Solarzelle analysiert. Anschließend wird auf die Temperaturabhängigkeit der Erzeugung und Extraktion der Ladungen eingegangen.

7.1 DUNKELSTROM

Bei den auf PDI basierenden Solarzellen in Kapitel 6 konnte durch Variation der verwendeten Materialien die offene Klemmspannung von 0,48V im Falle von rr-P3HT:**C2SW-PDI** bis zu einem Wert von 1,2V bei PCz:**C2SW-Alk-PDI** gesteigert werden. Dies ist insbesondere beim Vergleich von **C2SW-PDI** und **C2SW-Alk-PDI** als Akzeptor in Kombination mit rr-P3HT beachtenswert. Hier steigt die offene Klemmspannung um mehr als 50%. Die diagonale Bandlücke zwischen HOMO von P3HT und LUMO von PDI kann hier nicht der alleinige ausschlaggebende Punkt sein, da die Alkyl-Substitution einen zu geringen Einfluss auf das LUMO des PDI hat, als dass ein deutlicher Einfluss auf die offene Klemmspannung zu erwarten wäre. Betrachtet man Abbildung 7.1, so sieht man, dass ein Anstieg der offenen Klemmspannung mit einem niedrigeren Dunkelstrom einhergeht. Um eine Charakterisierung des Dunkelstroms und der dabei auftretenden Verlustkanäle vorzunehmen, wird häufig als Annäherung das Konzept des Ersatzschaltbildes angewandt (Abbildung 7.2 rechts) [115,116]. Hier wird die organische Solarzelle durch drei elektrische Elemente beschrieben. Im idealen Fall sollte die Stromspannungscharakteristik der einer Diode gleichen. Diese wird noch um einen parallelen Widerstand (R_p) erweitert, der eine qualitative Beschreibung des Leckstroms erlaubt. Dieser kann insbesondere durch Kurzschlüsse in der aktiven Schicht oder durch Perkulationspfade einer Halbleiterart, die beide Kathoden verbinden, entstehen.

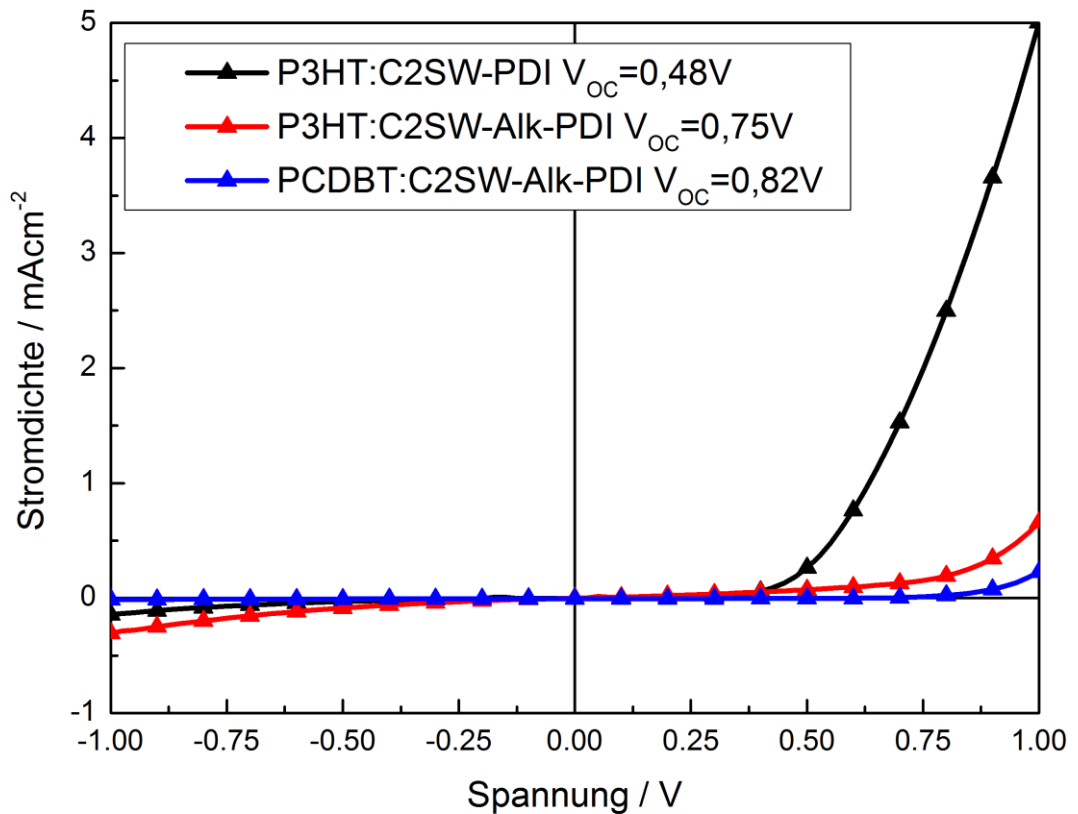


Abbildung 7.1: Dunkelstrom verschiedener Polymer:PDI Solarzellen. Die offene Klemmspannung steigt mit einem abnehmenden Dunkelstrom.

Zusätzlich zum parallelen Widerstand wird in dem Ersatzschaltbild ein serieller Widerstand (R_S) eingeführt, der die Widerstände zusammenfasst, die Ladungen erfahren, um erfolgreich aus der Solarzelle extrahiert werden zu können. Hier spielen insbesondere die Kontakte zu den Elektroden eine Rolle. Zusammengefasst kann damit die implizite Funktion für die Charakteristik des Dunkelstroms erstellt werden [117]:

$$J = J_0 \left(\exp \left(\frac{e(V + J \cdot A \cdot R_S)}{nk_B T} \right) - 1 \right) - \frac{V + J \cdot A \cdot R_S}{R_P} \quad 7.1$$

Hierbei ist J die gemessene Stromdichte, J_0 die Sättigungsstromdichte, e die Elementarladung, A die Fläche der aktiven Schicht, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und V die angelegte Spannung. Zusätzlich existiert mit n ein Idealitätsfaktor, der die Idealität der Diode mit einem Wert von 1 (ideale Diode) bis 2 beschreibt.

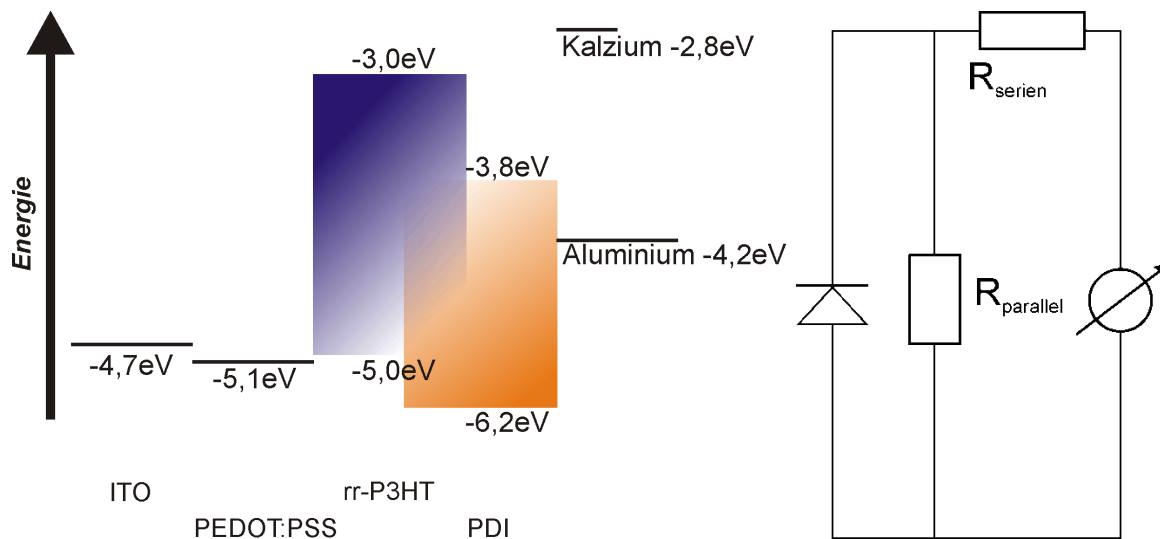


Abbildung 7.2: Links: Energiediagramm für P3HT:PDI Solarzellen. Werte (bis auf PDI) wurden aus [118] übernommen. Rechts: Ersatzschaltbild für Solarzellen.

Eine Reduktion des Füllfaktors tritt hier insbesondere bei einem hohen seriellen und einem niedrigen parallelen Widerstand auf. Bei der numerischen Anpassung an die Kurven wurde zunächst der parallele Widerstand am Nulldurchgang der Stromspannungskennlinie berechnet. Anschließend wurden der serielle Widerstand, der Sättigungsstrom und der Idealitätsfaktor in Abhängigkeit der Temperatur durch eine numerische Kurvenanpassung bestimmt. Eine Beispielanpassung des Dunkelstroms mit der impliziten Funktion ist in Abbildung 7.3 gegeben. Die Anpassung hat ihre Schwächen bei niedrigen Temperaturen und niedrigen Spannungen, da hier ein niedriger Dunkelstrom Messartefakte deutlich sichtbar macht. Ein Vergleich der Ergebnisse (siehe Tabelle 7.1) der Kurvenanpassung macht deutlich, dass das Produkt aus parallelem Widerstand und Fläche von **C2SW-PDI** im Vergleich zu den **C2SW-AIk-PDI** Zellen um zwei Größenordnungen abnimmt. Dieses kann ein Indiz für Kurzschlüsse sein.

Um herauszufinden, wodurch die Kurzschlüsse verursacht werden, wurden von *Esha Sengupta* aus der Gruppe von Rüdiger Berger die Leitfähigkeit vertikal zu der Schicht orts aufgelöst untersucht. Dafür wurde ein modifiziertes Rasterkraftmikroskop in Kombination mit einer Solarzelle ohne Kathode verwendet. Die Rolle der Kathode übernimmt hier der Cantilever des Rasterkraftmikroskops. Details dieser Messmethode können in [119] nachgelesen werden.

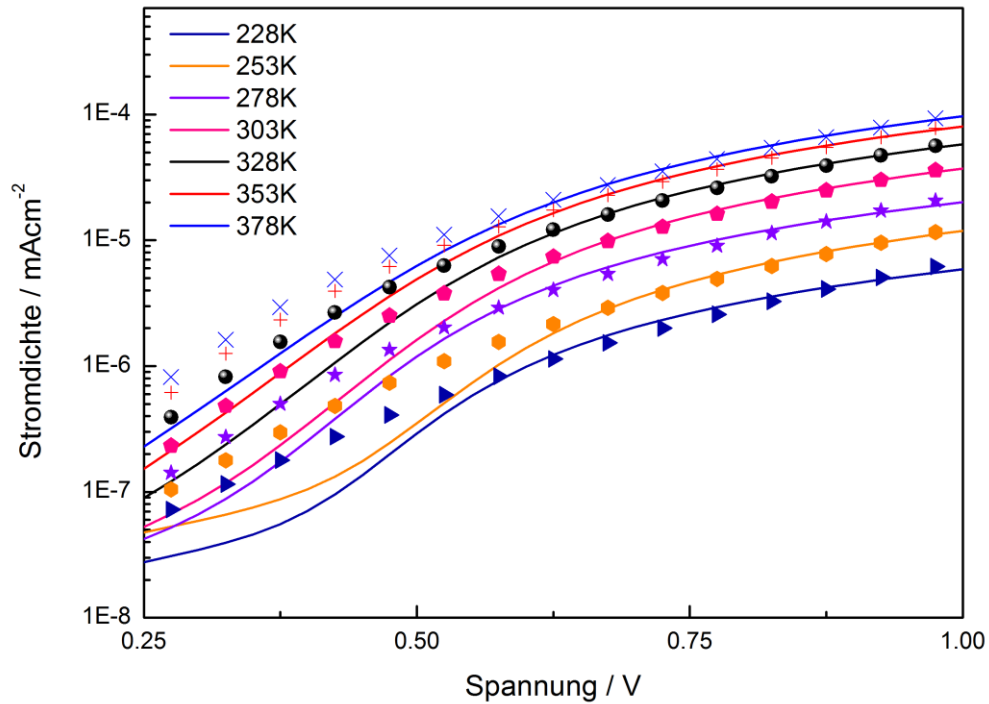


Abbildung 7.3: Temperaturabhängiger Dunkelstrom von rr-P3HT:C2SW-Alk-PDI Solarzellen (Punkte) und numerische Anpassung des Dunkelstroms (durchgezogene Linie).

Probe	$J_0 [A/(cm^2)]$	$A \cdot R_s [\Omega \cdot cm^2]$	$A \cdot R_p [\Omega \cdot cm^2]$	$V_{oc} [V]$
rr-P3HT: C2SW-PDI	0,23	$1,7 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^4$	0,4
rr-P3HT: C2SW-Alk-PDI	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^3$	$6,2 \cdot 10^6$	0,6
PCDTBT: C2SW-Alk-PDI	$6,1 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^8$	0,8

Tabelle 7.1 Ergebnisse der Kurvenanpassungen mittels Gleichung 7.1 bei Raumtemperatur. Die **C2SW-PDI Zelle** wurde aus Chloroform hergestellt und die **C2SW-Alk-PDI Zellen** aus Chlorbenzol.

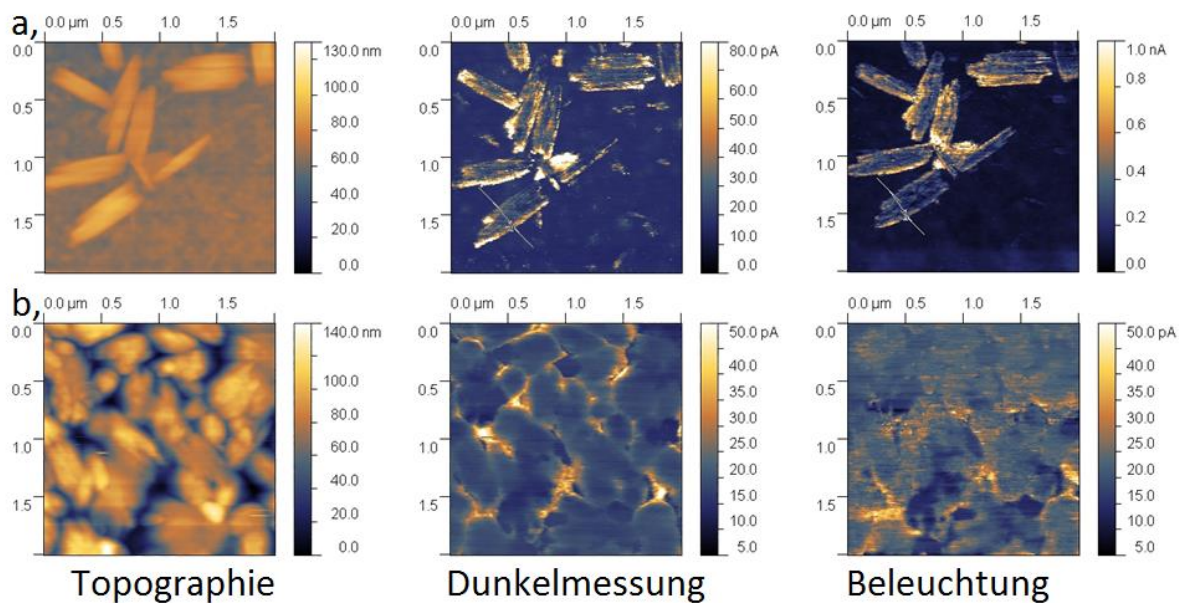


Abbildung 7.4: Rasterkraftmikroskopbilder von rr-P3HT:**C2SW-PDI** Filmen aus Chloroform (a) und rr-P3HT:**C2SW-Alk-PDI** Filmen aus Chlorbenzol (b). Die Bilder zeigen links die Topographie der Filme, in der PDI-Kristalle zu erkennen sind. In der Mitte ist die Rasterkraftmikroskop-Leitfähigkeitsmessung ohne Beleuchtung und rechts mit Beleuchtung zu sehen.

Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 7.4 zu sehen. In der Topographie des Films können die Kristalle der PDIs eindeutig identifiziert werden. Vergleicht man den dazugehörigen Strom während der Messung, so zeigt rr-P3HT:**C2SW-PDI** einen Stromfluß und somit eine Leitfähigkeit durch die Kristalle des **C2SW-PDI**, während diese im Fall von rr-P3HT:**C2SW-Alk-PDI** nicht vorhanden ist. Hier findet die stärkste Leitung statt, wenn der Cantilever in Kontakt mit P3HT kommt. Im Fall von rr-P3HT:**C2SW-Alk-PDI** scheint der direkte Kontakt von PDI-Kristallen zur Anode unterbunden zu sein, wodurch ein reduzierter Dunkelstrom beobachtet wird. Auch durch des P3HT fließt kein hoher Strom, da die Injektion von Ladungen aus dem aus Aluminium bestehenden Cantilever durch unterschiedliche Austrittsarbeiten reduziert ist.

Somit sind in den rr-P3HT:**C2SW-PDI** Zellen Kurzschlüsse vorhanden, die den parallelen Widerstand und die offene Klemmspannung reduzieren und dadurch die Effizienz der Solarzelle verschlechtern. Bei der Verwendung von **C2SW-Alk-PDI** steigen die offene

Klemmspannung und der parallele Widerstand deutlich an, der Verlustkanal ist eliminiert.

Der serielle Widerstand steigt ebenfalls an. Dies wirkt sich jedoch nicht auf den Kurzschlussstrom aus, welcher ebenfalls ansteigt. All diese Veränderungen der Parameter des Ersatzschaltbildes zeigen keinen Einfluss auf den Füllfaktor. Demnach sind diese Faktoren wichtig, um die offene Klemmspannung der Solarzelle zu verbessern, haben aber im Falle von PDI-Solarzellen keinen Einfluss auf den Kurzschlussstrom und auf den Füllfaktor.

In Kapitel 6 wurde gezeigt, dass eine weitere Einflussgröße für die Effizienz der Solarzellen durch den energetischen Unterschied zwischen Elektronenaffinität des LUMO des Akzeptors und der Austrittsarbeit der Kathode gegeben ist. Ebenso wurde dargelegt, dass eine Zwischenschicht aus Kalzium die Effizienz der Solarzelle aufgrund eines erhöhten Kurzschlussstroms und einer vergrößerten offenen Klemmspannung nahezu verdoppelt. Dies liegt an der Extraktionsbarriere zwischen Akzeptor und Aluminium. Für den Übergang ITO:PEDOT:PSS:P3HT ist bekannt, dass aufgrund der angepassten Austrittsarbeiten eine ohmsche Injektion von Löchern möglich ist [120]. Der Übergang Aluminium:PDI ist wiederum der einzige Übergang, der durch eine Schottky-Diode aus Metall und Halbleiter beschrieben wird. Damit müssen die Elektronen die Verarmungszone (Abbildung 7.5 links) passieren, welche nur an der Grenzschicht Aluminium:PDI auftritt, und der Sättigungsstrom I_0 kann durch:

$$I_0 \propto A^* T^2 \exp(-e\phi_B/k_B T) \quad 7.2$$

beschrieben werden [121]. Hierbei ist A^* die Richardson Konstante und ϕ_B die Barrierenhöhe aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten an der Grenzschicht (Aluminium:PDI), durch die die Elektronen tunneln müssen. Diese ist temperaturabhängig. In Abbildung 7.5 ist der temperaturabhängige Sättigungsstrom, der sich durch die numerische Kurvenanpassung ergab, gezeigt. Ebenfalls eingezeichnet ist eine Anpassung nach Gleichung 7.2. Hieraus ergibt sich eine Barrierenhöhe für die Grenzfläche Aluminium:PDI bei **C2SW-PDI** von 0,33eV und bei **C2SW-Alk-PDI** von 0,32eV. Der Unterschied dieser Werte liegt hier im Rahmen des Fehlers der Messung, entspricht aber der Differenz der LUMO Energien beider PDIs, welche in Lösung

Metall Halbleiter

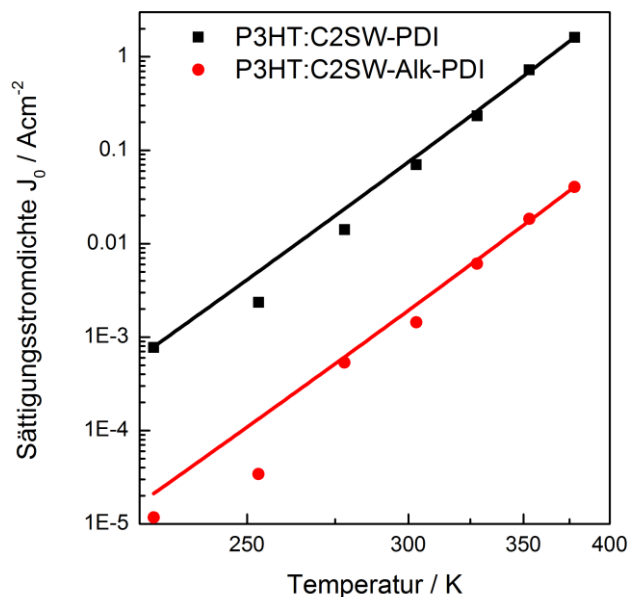
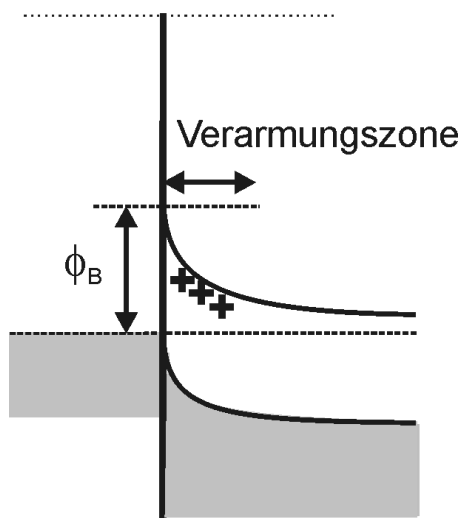


Abbildung 7.5: Links: Vereinfachte schematische Darstellung einer Schottky-Diode. Rechts: Anpassung des Sättigungsstroms von rr-P3HT:PDI Solarzellen. Der Sättigungsstrom wurde aus der Anpassung an den temperaturabhängigen Dunkelstrom gewonnen.

gemessen wurden, verglichen zu der Austrittsarbeit von Aluminium (Abbildung 7.2). Damit ist ersichtlich, dass sich an der Kathode eine Verarmungszone von Elektronen bildet und dass eine Absenkung des LUMO oder eine kleinere Austrittsarbeit der Kathode die Solarzellen verbessern kann. Hier kann jedoch nicht zwischen den beiden PDIs unterschieden werden, und die Austrittsbarriere führt nicht zu einer Veränderung des Dunkelstroms. Auch konnte damit ausgeschlossen werden, dass für die Veränderung der offenen Klemmspannung von rr-P3HT:**C2SW-PDI** zu rr-P3HT:**C2SW-Alk-PDI** ein unterschiedliches LUMO und damit eine größere diagonale Bandlücke verantwortlich ist. Eine Zwischenschicht aus Kalzium hat diesen Nachteil deutlich reduziert. Ob weiterhin eine Extraktionsbarriere besteht, konnte nicht bestimmt werden, da für diese Messung ein Transport an Luft erforderlich war, welcher die Kalziumschicht degradieren ließ.

7.2 TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER STROMSPANNUNGSKENNLINIE

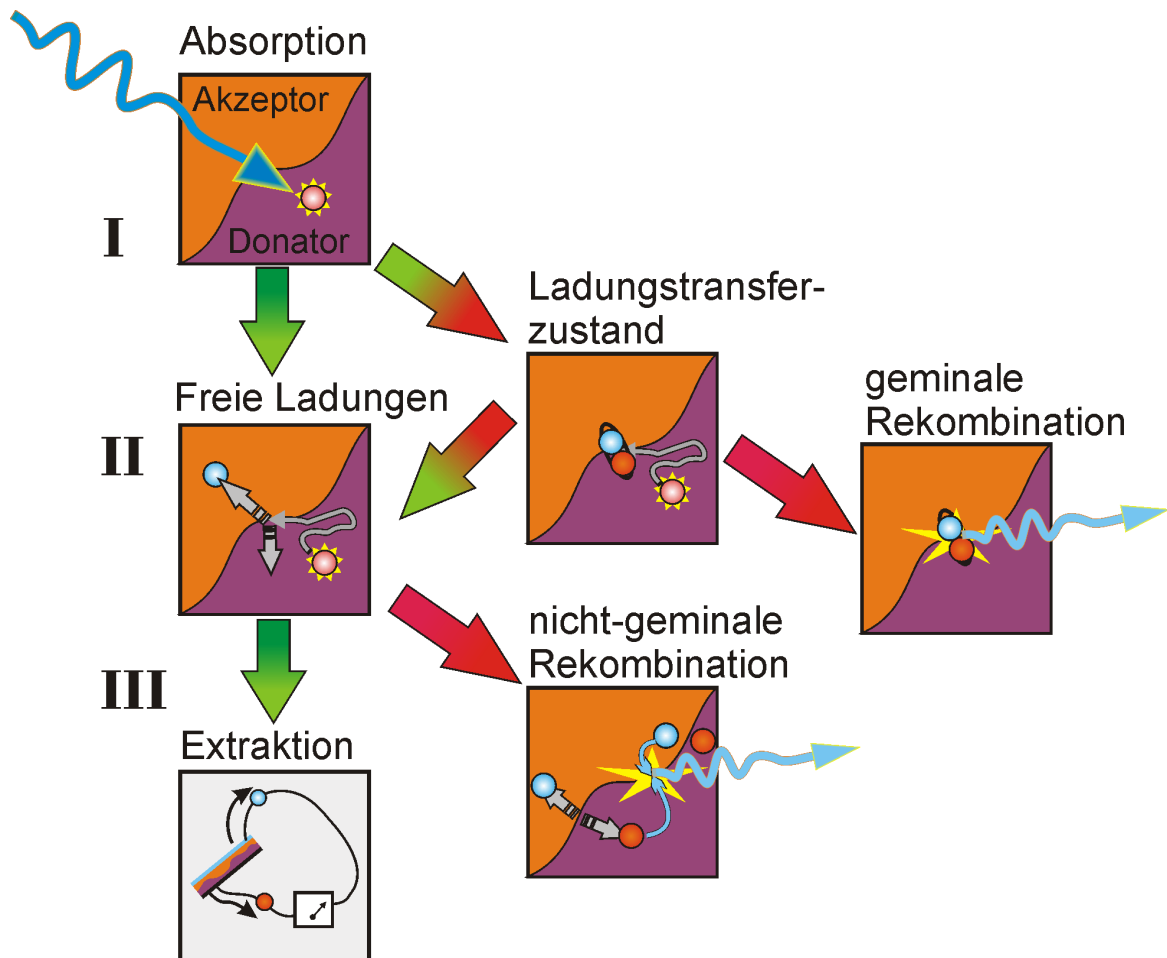


Abbildung 7.6: Graphische Darstellung der wichtigsten Prozesse und Verlustkanäle nach Absorption von Photonen bis zur Extraktion der freien Ladungen. Die Prozesse sind in drei horizontale Bereiche aufgeteilt, die nach Absorption des Photons stattfinden (**I-III**) (frei nach [34]).

Nachdem im vorherigen Abschnitt ausgeschlossen werden konnte, dass parasitäre Ströme oder Widerstände an den Grenzflächen die Ursache für einen niedrigen Füllfaktor und Kurzschlussstrom sind, sollen in diesem Abschnitt die Prozesse näher untersucht werden, die nach der Absorption des Lichts bis zur Extraktion der Ladungen stattfinden. Um den Grund für den niedrigen Füllfaktor und geringen Kurzschlussstrom näher zu bestimmen, wurden die IV-Kennlinien der Solarzellen hier wiederum temperaturabhängig gemessen. Die Temperatur kann die Solarzelle auf verschiedene

Arten beeinflussen. Um die Effekte aufzutrennen, wurde die Temperaturabhängigkeit in drei Bereichen untersucht (Abbildung 7.6). In Bereich **I** werden die Prozesse zusammengefasst, die nach der Absorption eines Photons bis zur Auslöschung des Exzitons an der Grenzschicht stattfinden. Bereich **II** spiegelt alle Prozesse wider, welche direkt an der Grenzfläche stattfinden. Hier ist insbesondere wichtig, zu welchem Anteil nach dem Ladungstransfer zwischen Donator und Akzeptor freie Ladungen gebildet werden, oder ob gebundene Ladungstransferzustände entstehen, die nicht mehr getrennt werden können und somit ebenfalls zu einer Verringerung des Kurzschlussstroms führen können. Dabei sagt das Onsager-Braun-Modell eine deutliche Abhängigkeit der Ladungstrennung von der Temperatur und dem angelegten elektrischen Feld voraus. Wenn freie Ladungen entstehen, können diese durch eine nicht-geminale Rekombination rekombinieren. Dieser Verlustkanal kann ebenfalls eine Spannungsabhängigkeit des Photostroms verursachen und in der Folge in einem schlechten Füllfaktor, kombiniert mit einem niedrigen Kurzschlussstrom, resultieren. Insbesondere eine niedrige Mobilität führt hier zu einer hohen Rekombinationsrate, da sich die Extraktion verlangsamt. Das führt bei einer konstanten Generation von Ladungen zu einer höheren Ladungsträgerdichte. Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit der Rekombinationsrate von der Ladungsträgerdichte n kommt es zu einer erhöhten nicht-geminalen Rekombination. Dieser Verlustkanal ist in Bereich **III** zusammengefasst.

Ralf Mauer aus unserer Gruppe untersuchte in seiner Doktorarbeit inwiefern die Temperatur sich auf die Generation und die Extraktion von Ladungen in rr-P3HT:PCBM Zellen auswirkt [34,122]. Er konnte die Veränderungen der Stromspannungskennlinie eindeutig auf die Temperaturabhängigkeit der Mobilität zurückführen (Abbildung 7.7 oben). Dies führt bei einer niedrigen Temperatur zu einer erhöhten, nicht-geminalen Rekombination. Damit sind im Fall von rr-P3HT:PCBM die Prozesse in Bereich **I** und **II** oder nach der Absorption bis zur Erzeugung der freien Ladungen temperaturunabhängig. Bei niedrigen Temperaturen kommt es allerdings zu einer starken Abnahme des Füllfaktors. Vergleicht man hier die Kennlinien der Solarzellen mit PCBM als Akzeptor mit denen von rr-P3HT:**C2SW-AIk-PDI** Solarzellen, so sind eindeutige

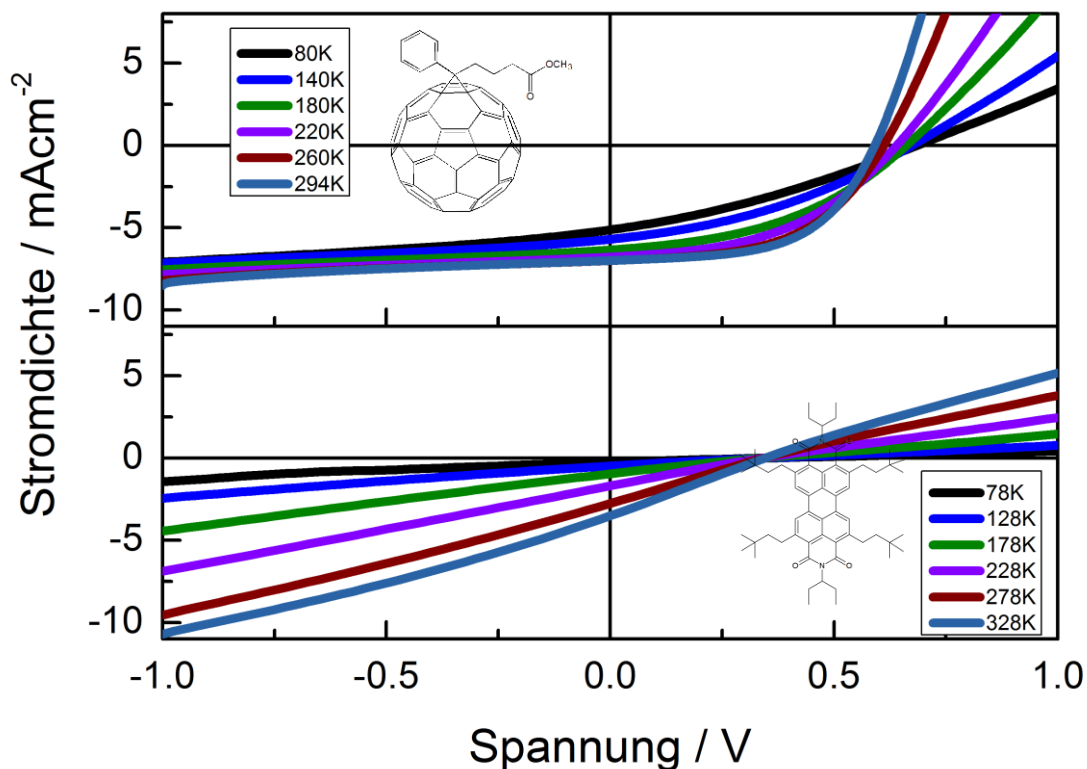


Abbildung 7.7: Temperaturabhängige Stromspannungskennlinien von rr-P3HT:PCBM (oben) und rr-P3HT:C2SW-Alk-PDI bei monochromatischer Beleuchtung mit 532nm.

Unterschiede auszumachen. Im Fall von rr-P3HT:C2SW-Alk-PDI kommt hinzu, dass der Kurzschlussstrom bei niedrigen Temperaturen stark einbricht (siehe Abbildung 7.8). Im Fall von rr-P3HT:PCBM sinkt dieser bei 80K im Vergleich zur Raumtemperatur auf 73% seines anfänglichen Wertes ab, im Falle von rr-P3HT:C2SW-Alk-PDI jedoch auf 8%. Zudem sättigt der Kurzschlussstrom der PDI-Zelle nicht wie bei PCBM ab einer Temperatur von 250K. Vielmehr ist mit einer weiteren Erhöhung der Temperatur eine weitere Steigerung des Kurzschlussstroms möglich. Diese zusätzlichen temperaturabhängigen Prozesse können bei der Verwendung von PDI als Akzeptormaterial ein Grund für den niedrigen Füllfaktor und den geringen Kurzschlussstrom sein. In den nachfolgenden Abschnitten wird untersucht, inwiefern die einzelnen Bereiche einen Einfluss auf die Effizienz der Ladungserzeugung und -extraktion haben. Beginnend mit Bereich **III** wird beschrieben, inwiefern nicht-geminale Rekombination die Effizienz von PDI Solarzellen limitiert. Hierzu wurden EQE-

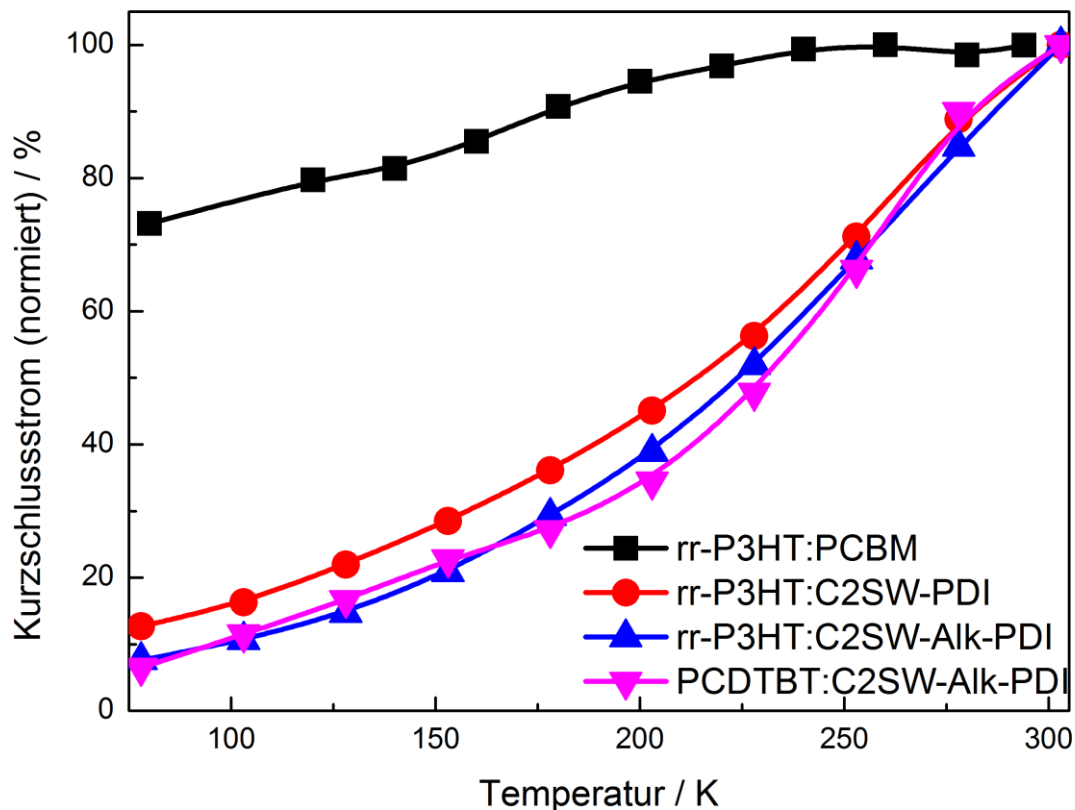


Abbildung 7.8: Temperaturabhängiger Kurzschlussstrom bei monochromatischer Beleuchtung mit 524nm mit einer Intensität, die denselben Kurzschlussstrom wie bei einer Sonne erzeugt.

Messungen bei 524nm durchgeführt, die eine Abhängigkeit der externen Quanteneffizienz von der Beleuchtungsstärke zeigen. Diese Abhängigkeit wurde bei Raumtemperatur und bei 77K untersucht. Daraufhin wurde ebenfalls bei Raumtemperatur und 77K mit transientser Absorption die Diffusion der Exzitonen zu den Grenzflächen und die Erzeugung von Ladungen untersucht (Bereich I). Abschließend wird die Ladungstrennung, welche in Bereich II stattfindet, auf ihre Temperatur- und Feldabhängigkeit hin untersucht.

7.2.1 LADUNGSEXTRAKTION

Für rr-P3HT:PCBM Solarzellen zeigte *Ralf Mauer*, dass der Kurzschlussstrom nicht linear mit der eingestrahlten optischen Leistung korreliert [122]. Ob eine geringe Mobilität der Ladungen die Ursache für einen geringen Kurzschlussstrom, kombiniert mit einem niedrigen Füllfaktor ist, lässt sich durch intensitätsabhängige EQE-Messungen untersuchen. Diese Idee der Spannungsabhängigkeit der Solarzellenkennlinie geht auf Maurano et al. zurück [114]. Wenn eine Veränderung der Temperatur die Erzeugung der freien Ladungen nicht beeinflusst, d.h. die Absorption und die Ladungstrennung nicht temperaturabhängig sind, entstehen bei einer definierten Beleuchtungsintensität immer die gleiche Anzahl von freien Ladungen. Die Geschwindigkeit dieser Ladungen ist mit ihrer Mobilität korreliert. Bei einer Absenkung der Temperatur sinkt auch die Hüpfwahrscheinlichkeit, da den Ladungen weniger Hüpfstellen zur Verfügung stehen (vergleiche Gleichung 2.3). Aus der geringeren Mobilität folgt eine erhöhte Extraktionszeit der Ladungen. Betrachtet man nun die Rate für die nicht-geminale Rekombination [122]

$$\delta n / \delta t = -k \cdot \mu(n, T) \cdot n^2 \quad 7.3$$

mit der Ladungsträgerdichte n , der von der Temperatur T und Ladungsträgerdichte abhängigen Mobilität μ und einer Konstante k , so ist diese von der Ladungsträgerdichte quadratisch abhängig. Allerdings muss hier ebenfalls die Mobilität betrachtet werden, deren Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte durch

$$\mu(n, T) = \mu_0(T) n^{\beta(T)} \quad 7.4$$

beschrieben werden kann [123]. Somit ergibt sich die Abhängigkeit der Rekombinationsrate von der Ladungsträgerdichte zu:

$$\delta n / \delta t = -k \cdot \mu_0(T) \cdot n^{2+\beta(T)} \quad 7.5$$

Bei niedrigen Temperaturen reduziert sich μ_0 , wodurch die Rekombinationsrate abnimmt. Allerdings steigt β aufgrund einer geringeren Anzahl von Hüpfstellen an. Bildlich dargestellt haben die Ladungen bei niedrigen Temperaturen eine geringere Anzahl an möglichen Hüpfstellen, da nur noch der energetisch niedrige Bereich der

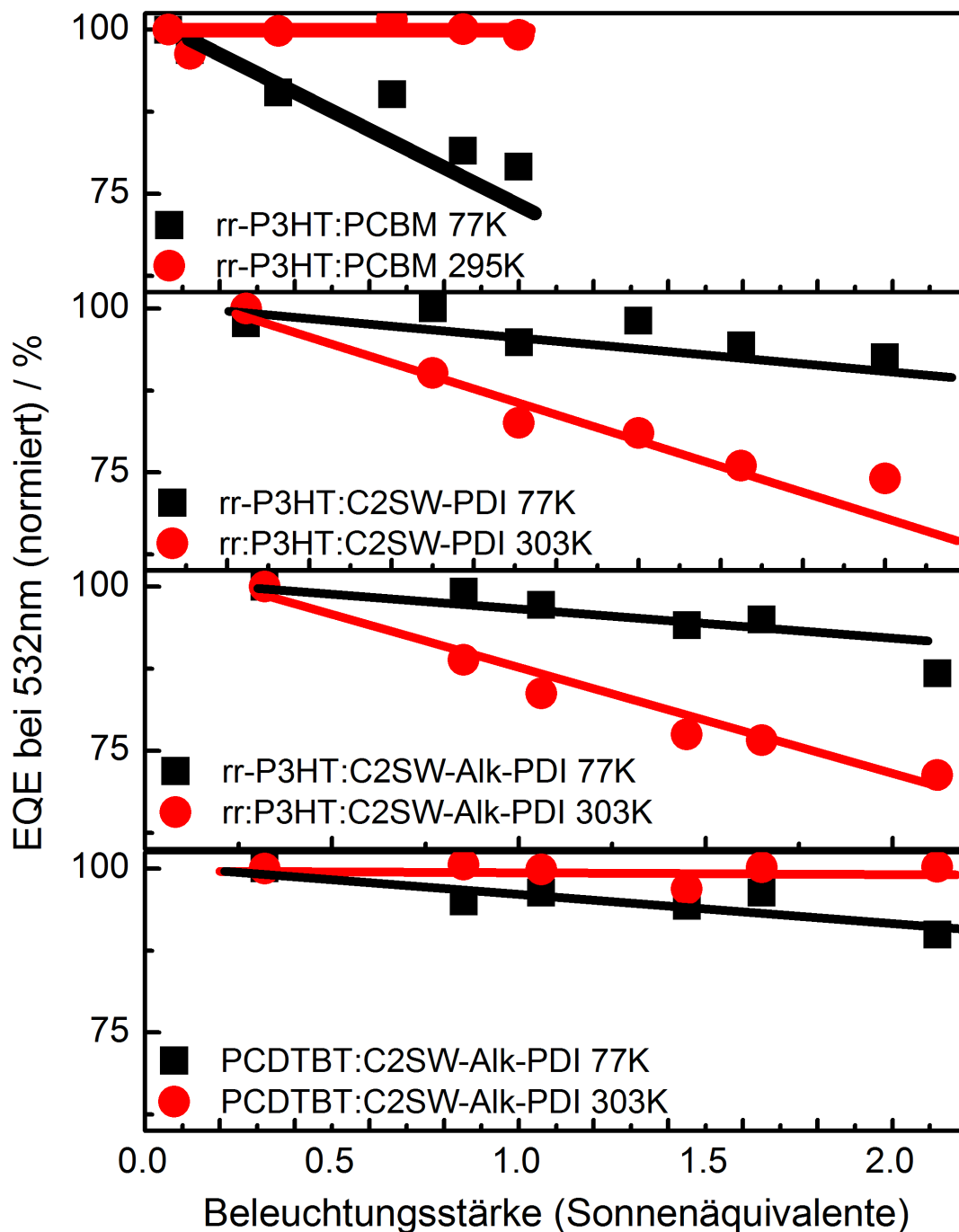


Abbildung 7.9: EQE-Werte bei monochromatischer Beleuchtung mit 524nm. Die Werte wurden bei der niedrigsten Anregungsintensität normiert und zeigen, wie sich bei Erhöhung der Anregungsleistung die Anzahl der erzeugten Ladungen im Verhältnis zu der optischen Eingangsleistung ändert.

Zustandsdichte erreicht werden kann. Diese Anzahl ist bei einer höheren Temperatur größer. Damit führt aber eine Erhöhung der Anzahl der freien Ladungen bei niedrigen Temperaturen im Vergleich zur Raumtemperatur überproportional zu einer höheren Mobilität und sorgt dafür, dass die bimolekulare Rekombinationsrate von freien Ladungen im Vergleich zu höheren Temperaturen stärker von der Anzahl der freien Ladungen abhängt. Somit sollte bei niedrigen Temperaturen die EQE stärker von der Beleuchtungsintensität abhängen. Dies konnte *Ralf Mauer* auch im Fall von rr-P3HT:PCBM beobachten (siehe Abbildung 7.9). Während bei Raumtemperatur die EQE über die Anregungsintensität konstant bleibt, sinkt diese bei 77K bei Erhöhung der Anregungsintensität von 0,06 Sonnen auf 1 Sonne um 21%. Dies lässt sich durch die erhöhte Rekombination bei einer konstanten Anzahl von freien Ladungen erklären.

Um herauszufinden, ob dieser Effekt auch für die niedrige Effizienz der Polymer:PDI-Solarzellen verantwortlich ist, wurden diese Zellen ebenfalls nach diesem Prinzip untersucht. Die beiden rr-P3HT:PDI-Zellen zeigen ein komplett anderes Bild (Abbildung 7.9). Hier hängt die EQE ebenfalls von der Intensität ab, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77K. Erstaunlicherweise dreht sich hier allerdings das Bild. Bei niedrigen Temperaturen verändert die Variation der Beleuchtungsintensität von 0,2 auf 2,2 Sonnen die EQE geringer als bei Raumtemperatur. Dies kann anhand der Gleichung 7.5 nur erklärt werden, wenn bei tiefen Temperaturen eine geringere Anzahl von freien Ladungen vorhanden ist als bei Raumtemperatur. Das bedeutet, dass bei tiefen Temperaturen eine geringere Anzahl von freien Ladungen erzeugt wird. Somit existieren in den rr-P3HT:PDI Zellen temperaturabhängige Prozesse in Bereich **I** und **II**, die im Falle von rr-P3HT:PCBM nicht auftreten. Diese können ein Grund für den niedrigen Kurzschlussstrom sein. Dies gilt insbesondere, da Abbildung 7.8 zeigt, dass der Kurzschlussstrom bei Raumtemperatur noch nicht sättigt. Somit könnten höhere Temperaturen zu einer weiteren Erhöhung der Generationseffizienz führen und den Kurzschlussstrom weiter erhöhen.

Betrachtet man allerdings PCDTBT:**C2SW-AIk-PDI**, dessen Kurzschlussstrom am höchsten ist und das somit auch die meisten freien Ladungen generiert, so ist weder bei niedrigen Temperaturen noch bei Raumtemperatur eine starke Abhängigkeit der EQE

von der Beleuchtungsintensität zu erkennen. Hier ist der bimolekulare Rekombinationskoeffizient so gering, dass er keinerlei Einfluss auf die Effizienz besitzt. Die Mobilität der freien Ladungen reicht aus, um zumindest bei der Anzahl der Ladungen, die in diesem System erzeugt werden, diese auch ausreichend schnell zu extrahieren. Demzufolge ist eine niedrige Mobilität und eine damit verbundene langsame Extraktionsgeschwindigkeit der Ladungsträger nicht die Ursache für den niedrigen Füllfaktor und den geringen Kurzschlussstrom.

7.2.2 EXZITONEN-DIFFUSION ZUR GRENZFLÄCHE

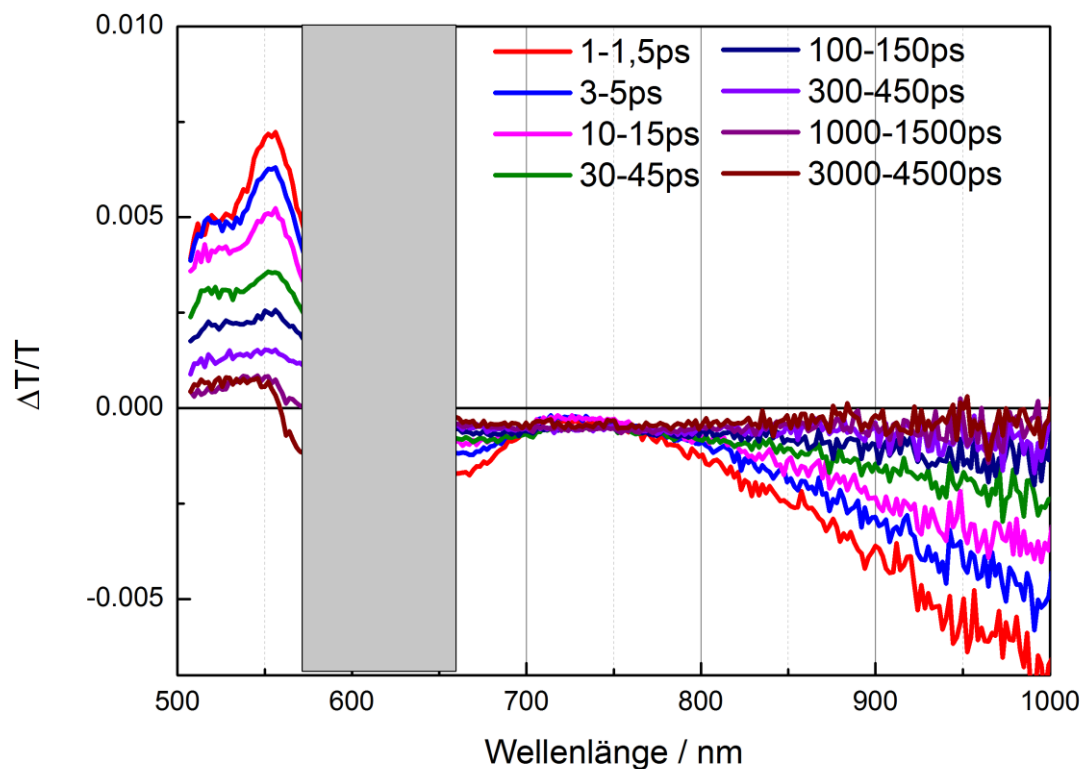


Abbildung 7.10: Transiente Absorptionsspektren von rr-P3HT:C2SW-AIk-PDI bei Raumtemperatur. Die Probe wurde bei 610nm angeregt, um selektiv P3HT-Exzitonen zu erzeugen. Der Bereich 580-650nm wurde ausgegraut, da durch die Anregung die Messung gestört wurde.

Im letzten Abschnitt wurde darauf eingegangen, inwieweit die Extraktion der freien Ladungen den Kurzschlussstrom und den Füllfaktor beeinflusst. Es konnte gezeigt

werden, dass bereits in Bereich **I** und **II** temperaturabhängige Prozesse vorhanden sind, welche im Gegensatz zu rr-P3HT:PCBM die Effizienz der Solarzelle reduzieren. Um diese Prozesse näher zu identifizieren, wurde die aktive Schicht der Solarzellen auf einem Quarzglassubstrat mit Hilfe der transienten Absorption untersucht. Mit der transienten Absorption wurde hier die Prozesse überprüft, die nach Erzeugung eines Exzitons bis zur Generation von Ladungen stattfinden. In Abbildung 7.10 ist eine beispielhafte Messung an rr-P3HT:**C2SW-AIk-PDI** abgebildet. Generell tritt im Vergleich zu Zellen mit PCBM als Akzeptormaterial bei der transienten Absorption das Problem auf, dass PDI ebenfalls photoaktiv ist. Dies ist in der aktiven Schicht der Solarzellen aufgrund der zusätzlichen Absorption durchaus erwünscht, führt jedoch im Fall von P3HT dazu, dass sich das Grundzustandsausbleichen von P3HT-Exzitonen (450-610nm) und PDI-Exzitonen (450-550nm) sowie die photoinduzierte Absorption (P3HT:600-1000nm, PDI:600-900nm) überlagern. Zusätzlich überlagern sich die Absorptionsspektren der Polaronen auf Donator und Akzeptor und ebenfalls die Signale der jeweiligen Triplett-Exzitonen (Vergleiche [40,59]). Bei PCDTBT ist auch ein Überlapp der Spektren vorhanden, hier findet jedoch zusätzlich noch eine Relaxation der Exzitonen und Ladungen statt, welche zu einer spektralen Verschiebung des Grundzustandsausbleichen in der transienten Absorption führt [39]. Dies macht die nachfolgende Interpretation der Spektren durch MCR-ALS („Multivariate Curve Resolution - Alternating Least Squares“) Analyse unmöglich. Deswegen soll in diesem Abschnitt auf die Darstellung der Daten von PCDTBT:**C2SW-AIk-PDI** verzichtet werden, obwohl diese die höchsten Effizienzen zeigen. Um die Spektren und damit die photophysikalischen Prozesse der einzelnen Zustände voneinander zu trennen, wird zunächst auf die Prozesse eingegangen, die nach Erzeugung eines P3HT-Exzitons zur Ladungsgeneration führen. Dafür wurde die aktive Schicht in derselben Weise auf Quarz aufgetragen, welche bereits für die Herstellung der Solarzellen verwendet wurde. Dieser Film wurde temperaturabhängig untersucht. Somit wird Bereich **I** auf eine eventuelle Temperaturabhängigkeit überprüft, die zu einem reduzierten Kurzschlussstrom bei tiefen Temperaturen führen könnte und ebenfalls Auswirkungen auf die Effizienz der Solarzellen bei Zimmertemperatur haben kann.

Die Probe wurde bei 610nm angeregt, was im Falle von **C2SW-AIk-PDI** gewährleistet, dass nur P3HT-Exzitonen direkt erzeugt werden. Die Messung wurde bei Raumtemperatur und bei 77K durchgeführt. Im Fall von **C2SW-PDI** können auch Aggregate eine schwache Absorption in diesem Spektralbereich besitzen und somit teilweise mitangeregt werden. Die Exzitonen in reinem rr-P3HT besitzen eine Lebenszeit von ca. 300ps. Somit sind nach einer Zeitspanne größer als 1ns Exzitonen größtenteils zerfallen und nur noch langlebige Zustände vorhanden. Die zeitabhängigen Spektren bis 4ns (Abbildung 7.10) zeigen drei Bereiche. Im Bereich 500-580nm ist das Grundzustandsausbleichen zu erkennen, welches sowohl von P3HT-Exzitonen als auch von P3HT-Kationen und PDI-Anionen kommen kann, die bei Ladungstransfer der Exzitonen an der Grenzschicht entstehen. Zusätzlich haben diese Zustände eine breite photoinduzierte Absorption in dem Bereich oberhalb von 650nm. Bei den Spektren können allerdings auch zwei isobestische Punkte bei 700nm und 780nm ausgemacht werden. Im Bereich zwischen diesen Punkten ist neben der photoinduzierten Absorption ebenfalls die stimulierte Emission von P3HT-Exzitonen vorhanden. Dies zeigt, dass die Exzitonen nicht wie im Falle von PCBM in einem Zeitbereich $< 1ps$ gelöscht werden, sondern P3HT Domänen vorhanden sind, in denen die Exzitonen relativ lange benötigen, um zur Grenzschicht zu diffundieren oder um andere längerlebige Zustände (z.B. Triplets) zu erzeugen. Um die auftretenden Spezies zu identifizieren, wurde auf die Matrix, die bei der transienten Absorptionsmessung entsteht, eine Singulärwertzerlegung („*singular value decomposition*“, SVD) angewandt. Damit wurde die Anzahl der verschiedenen Einzelspektren und damit Komponenten, aus denen sich das experimentell bestimmte transiente Absorptionsspektrum zusammensetzt, bestimmt. Hier wurde ein Matlab-Programm eingesetzt, das die multivariate Kurvenbeschreibung („Multivariate Curve Resolution“, MCR) mit einer alternierenden Reduktion der kleinsten Fehlerquadrate („Alternating Least Squares“, ALS) benutzt und von Jaumot et al. entwickelt wurde [124]. Mit Hilfe dieser Methode konnte das transiente Absorptionsspektrum aus Abbildung 7.10 mit nur zwei Spektren zufriedenstellend beschrieben werden (siehe Abbildung 7.11). Dies zeigt, dass hier nur zwei Komponenten vorliegen und zum Gesamtspektrum beitragen. Eine Komponente kann aufgrund der stimulierten Emission der P3HT-Exzitonen, welche sich nicht mit

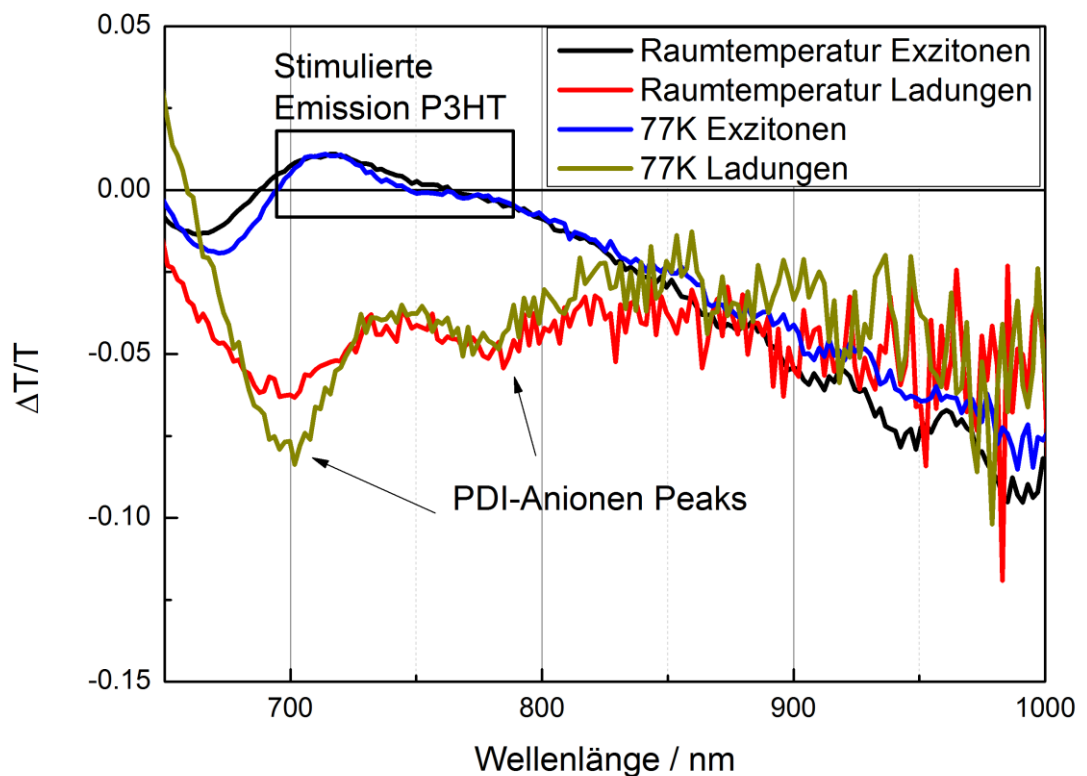


Abbildung 7.11: Zerlegung der transienten Absorptionsspektren von rr-P3HT:C25W-AIk-PDI mit der MCR-ALS Analyse bei Raumtemperatur und 77K. Die Probe wurde bei 610nm angeregt.

anderen positiven transienten Absorptionssignalen überlagert, eindeutig P3HT-Exzitonen zugewiesen werden. Die zweite Komponente besteht, wie die charakteristischen photoinduzierten Absorptionspeaks der PDI-Anionen bei 700 und 800nm zeigen [59], aus einer Mischung von den beim Ladungstransfer gebildeten PDI-Anionen und den P3HT-Kationen. Ob es hier sich um freie Ladungen handelt oder um einen gebundenen Ladungstransferzustand, kann daraus nicht abgeleitet werden. Diese beiden Komponenten sind sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefer Temperatur vorhanden. Die tiefe Temperatur bewirkt lediglich, dass die stimulierte Emission und die Anionen-Peaks besser aufgelöst werden können. Somit sind bei dieser Messung keine zusätzlichen Zustände weder bei Raumtemperatur noch bei tiefen Temperaturen zu erkennen, die einen weiteren Verlustkanal z.B. durch Bildung von Triplets andeuten

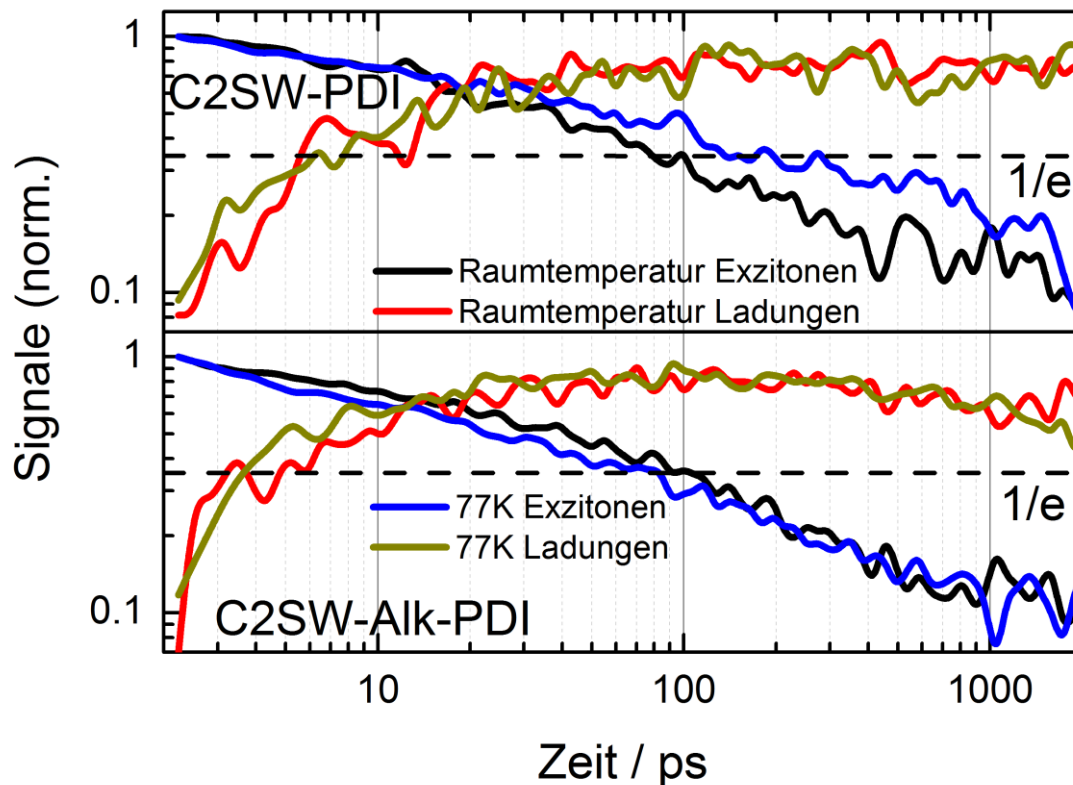


Abbildung 7.12: Zeitliche Entwicklung der beiden Komponenten aus der MCR-ALS Analyse bei Raumtemperatur und 77K. Oben: rr-P3HT:**C2SW-PDI**. Unten: rr-P3HT:**C2SW-Alk-PDI**. Die gestrichelte Linie gibt an, wann die Anzahl der Zustände auf einen Wert von $1/e$ abgefallen ist. Die Proben wurden bei 610nm mit einer Intensität angeregt, bei der die Prozesse nicht intensitätsabhängig sind und keine Veränderung der Dynamik mehr erfolgte.

könnten. Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen von Exzitonen und Ladungen (siehe Abbildung 7.12), so ist im Vergleich ein wichtiger Unterschied zu der Verwendung von PCBM als Akzeptor erkennbar. Dieses zeigt eine Löschung der P3HT-Exzitonen in einem Bereich $< 1ps$. Im Fall von rr-P3HT:PDI ist zu Beginn der Messung nur eine geringe Konzentration von Ladungen vorhanden, die unterhalb der Messgenauigkeit dieser Methode liegt, und die Konzentration steigt erst mit der Abnahme der P3HT-Exzitonen an. Die Konzentration der Exzitonen fällt auf einen Wert von $1/e$ in einem Zeitbereich von ca. 100ps ab. Vergleicht man dies mit der Lebenszeit von P3HT Exzitonen in einem reinen P3HT-Film (ca. 300ps), so bedeutet das, dass ca. $1/3$ der Exzitonen zerfallen, bevor sie die Grenzschicht erreichen und damit nicht zum

Photostrom beitragen. Dies ist ein nicht zu vernachlässigender Verlustkanal, welcher die Effizienz der Solarzellen limitiert. Zwischen den beiden PDIs ist nur ein geringer Unterschied zu erkennen. Hier sinkt im Fall von **C2SW-Alk-PDI** das Signal der Exzitonen etwas schneller und die Anzahl der Ladungen steigt ein wenig schneller als im Falle von **C2SW-PDI**. Aus den Spektren kann nicht abgeleitet werden, ob es sich bei den Ladungen um freie Ladungen handelt oder ob diese gebundene Ladungen sind. Im Fall von **C2SW-Alk-PDI** nimmt das Signal der Ladungen bereits nach 300ps wieder ab. Da die nicht-geminale Rekombination freier Ladungen auf Zeitskalen im ns bis μ s Bereich stattfindet [39,40], handelt es sich hier vermutlich um die geminale Rekombination der Ladungstransferzustände. Jedoch kann es sein, dass sich die Prozesse, die bei der transienten Absorption beobachtet werden, von denen in der Solarzelle unterscheiden. Die aktive Schicht befindet sich bei der Messung der transienten Absorption nicht in einem elektrischen Feld, welches in der Solarzellenstruktur durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Elektroden gegeben ist. Wenn die Erzeugung der freien Ladungen jedoch feldabhängig ist, dann kann es sein, dass in dieser Messung der Anteil von gebundenen zu ungebundenen Ladungen größer ist, und somit die geminale Rekombination im Vergleich zur Solarzellenstruktur erhöht ist. Jedoch ist aus diesen Messungen ersichtlich, dass sowohl bei tiefer Temperatur als auch bei Raumtemperatur das Auslösen der Exzitonen und Erzeugen von Ladungen, ob gebunden oder ungebunden, nicht durch die Temperatur beeinflusst wird. Somit sind die Prozesse, die in Bereich **I** stattfinden, ebenfalls temperaturunabhängig und die Temperaturabhängigkeit muss während der Erzeugung der freien Ladungen in Bereich **II** gegeben sein.

7.2.3 LADUNGSTRENNUNG IN PDI-SOLARZELLEN

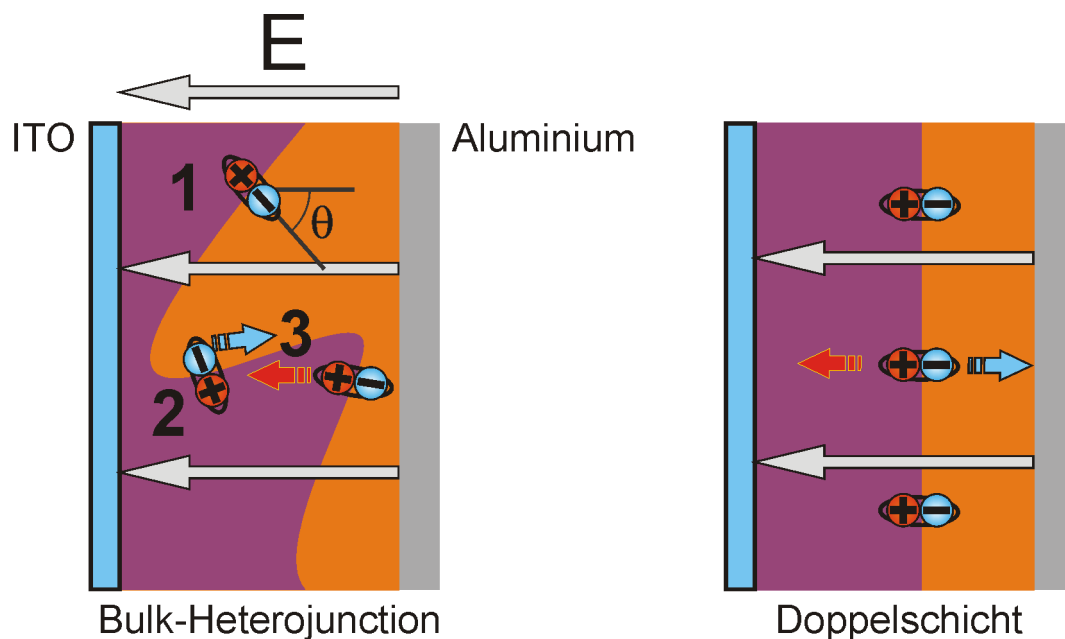


Abbildung 7.13: Unterschiedliche Bauweisen der Solarzellen. Mit eingezeichnet ist das elektrische Feld, das durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Elektroden erzeugt wird. In der Bulk-Heterojunction können die Ladungspaare, die nach einem Elektronentransfer entstehen, einen beliebigen Winkel mit dem elektrischen Feld bilden (1) oder sogar diesem entgegengerichtet sein (2). Zusätzlich kann die Extraktion der Ladungen durch eine erhöhte, nicht-geminale Rekombination aufgrund der größeren Grenzfläche reduziert sein (3). Diese Prozesse können durch die Verwendung einer Doppelschicht-Struktur unterbunden oder reduziert werden.

Nachdem temperaturabhängige Prozesse in Bereich **I** und **III** als die Ursache für den starken Rückgang des Kurzschlussstroms bei tiefen Temperaturen ausgeschlossen werden konnten, muss die Temperaturabhängigkeit in Bereich **II** vorliegen. In diesem Bereich findet die Trennung der Exzitonen an der Grenzfläche in freie Ladungen statt. Hier sagt das Onsager-Braun-Modell (siehe Abschnitt 2.4.3) eine Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit der Aufspaltung der Exzitonen an der Grenzfläche sowohl von dem elektrischen Feld als auch von der Temperatur voraus. Im Fall von P3HT:PCBM Zellen konnte die Gültigkeit dieses Modells ausgeschlossen werden [122]. Allerdings wird dieses Modell aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Kurzschlussstroms von P3HT:PDI-Solarzellen wieder in Betracht gezogen, da davon auszugehen ist, dass die Erzeugung der freien Ladungen sowohl spannungs- als auch temperaturabhängig ist.

Bisher wurden nur Solarzellen mit der Bulk-Heterojunction-Struktur (BHJ) beschrieben. Diese Art der Solarzelle, welche im Vergleich zur Doppelschichtstruktur eine wesentlich effizientere Löschung der Exzitonen an der Grenzfläche gewährleistet, hat allerdings auch einige Nachteile, welche in Abbildung 7.13 gezeigt sind. Die Grenzfläche, an der das Exziton gelöscht wird, muss nicht notwendigerweise senkrecht zum internen Feld ausgerichtet sein (Abbildung 7.13 **1**). Dadurch entsteht ein Winkel zwischen dem elektrischen Feld und dem Ladungspaar und, im Falle einer feldabhängigen Trennung, wirkt nur ein reduziertes Feld auf das Ladungspaar, was zu einer geringeren Trennungswahrscheinlichkeit führen kann. Dies kann auch dazu führen, dass das elektrische Feld der Ladungstrennung entgegen wirkt (Abbildung 7.13 **2**). Zusätzlich bewirkt die Durchmischung der Materialien und die damit stark erhöhte Grenzfläche, dass es wahrscheinlicher ist, in den Anziehungsbereich einer Gegenladung zu kommen. Folglich steigt die nicht-geminale Rekombination (Abbildung 7.13 **3**). Dass nicht-

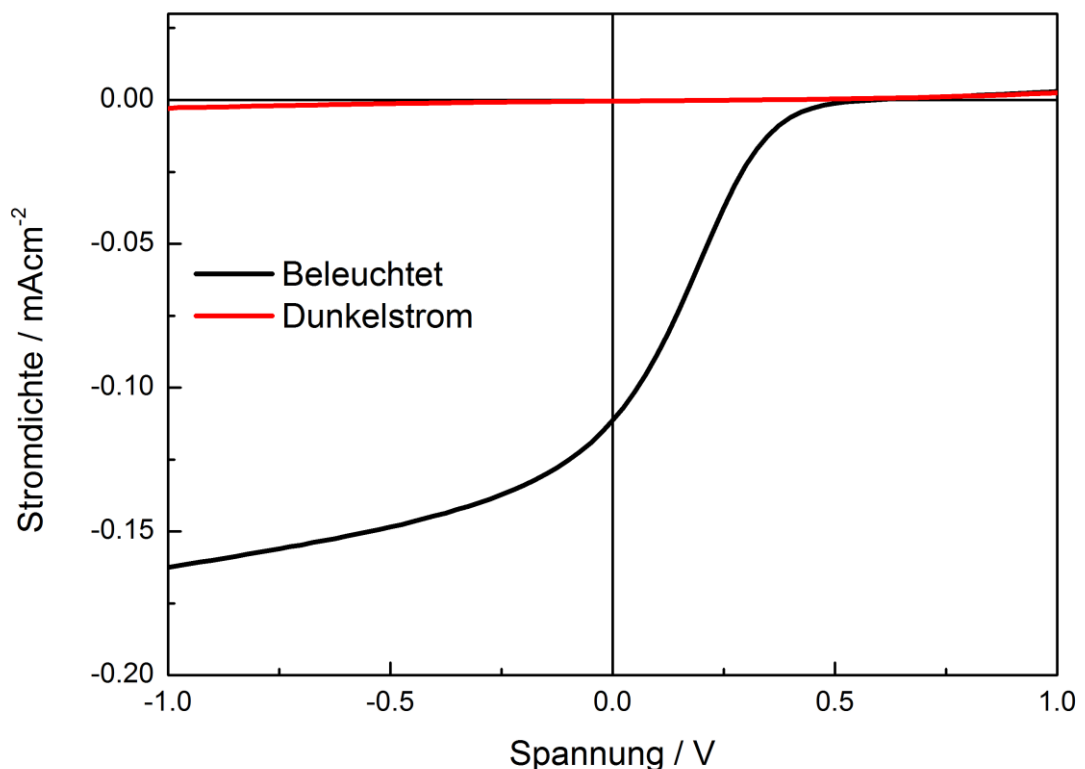


Abbildung 7.14: Stromspannungskennlinie und der dazugehörige Dunkelstrom von einer rr-P3HT:C2SW-AIk-PDI-Solarzelle mit Doppelschichtstruktur bei einer Sonne Anregungsintensität.

geminale Rekombination in P3HT:PDI Solarzellen stattfindet, konnte bereits in Abschnitt 7.2.1 gezeigt werden. Diese Prozesse können in den PDI-Solarzellen zu einem reduzierten Füllfaktor und niedrigen Kurzschlussstrom führen, konnten jedoch in Abschnitt 7.2.1 als Ursache für die starke Temperaturabhängigkeit des Kurzschlussstroms ausgeschlossen werden. In der Doppelschichtstruktur ist die Diffusion der Exzitonen zur Grenzfläche reduziert. Dennoch wird eine spannungsabhängige Ladungstrennung durch die Ausrichtung der Ladungspaare entlang des elektrischen Feldes gefördert und die nicht-geminale Rekombination durch die geringe Grenzfläche reduziert.

Um die Doppelschichten herzustellen, wurde nach Auftragung des PEDOT:PSS Films zunächst eine reine Schicht von P3HT durch Lackschleudern aus Chloroform mit einer Schichtdicke von ca. 40nm aufgetragen. Diese wurde daraufhin für 20 Minuten bei 120°C getempert. Danach wurde eine 35nm dicke Schicht des PDI bei ca. 180°C und einem Druck von 10^{-6} mbar aufgedampft und anschließend eine Aluminium-Kathode aufgedampft. Auf ein abschließendes Tempern wurde verzichtet, um ein Interpenetrieren der Schichten zu vermeiden. Die resultierende Stromspannungskennlinie ist in Abbildung 7.14 gezeigt. Nachdem bereits in der Bulk-Heterojunction die Exzitonendiffusion als ein Verlustkanal von 30% identifiziert wurde und dies in der Doppelschicht-Struktur noch verstärkt wird, ist der Kurzschlussstrom noch einmal deutlich geringer. Abgesehen davon zeigt die Form der Stromspannungskennlinie eine ausgeprägte S-Form mit einer starken Steigung in dem Bereich um 0,2V, welche in der Bulk-Heterojunction-Struktur nicht beobachtet werden konnte. Ein Grund hierfür könnten die Seitenketten des **C2SW-AIk-PDI** sein, die nach dem Aufdampfen zu einer ungeordneten Akzeptorphase führen. Im Vergleich zu der Mischstruktur ist auch der Injektionsstrom bei 1V um zwei Größenordnungen kleiner. Durch die ungeordnete Akzeptorphase, kombiniert mit der Barriere an der Aluminium:PDI Grenzschicht, kann dies zu einer langen Extraktionszeit der Ladungen führen.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit des Kurzschlussstroms (Abbildung 7.15), so ist ersichtlich, dass die Doppelschichtstruktur diese deutlich reduziert. Während in der

BHJ-Struktur der Kurzschlussstrom bei einer Beleuchtung sowohl mit zwei Sonnenäquivalenten als auch bei 0,01 Sonnenäquivalenten abnimmt, bleibt dieser in der Doppelschichtstruktur bei niedriger Beleuchtung bis zu einer Temperatur von 175K erhalten. Erst danach sinkt er auf 70% des ursprünglichen Wertes bei Stickstofftemperatur ab. In der Beleuchtung mit zwei Sonnenäquivalenten ist eine Temperaturabhängigkeit direkt nach dem Abkühlen zu beobachten. Diese verläuft jedoch unterhalb von 225K parallel zu der niedrigen Beleuchtung. Auch bei hoher Beleuchtungsintensität ist diese Abhängigkeit weitaus geringer als in der BHJ-Struktur. Wenn nun sowohl Temperatur als auch das externe Feld für die Ladungstrennung verantwortlich sind, so scheint ab einer Temperatur von 225K die Kombination aus elektrischem Feld und Temperatur in der Doppelschichtstruktur ausreichend zu sein, um

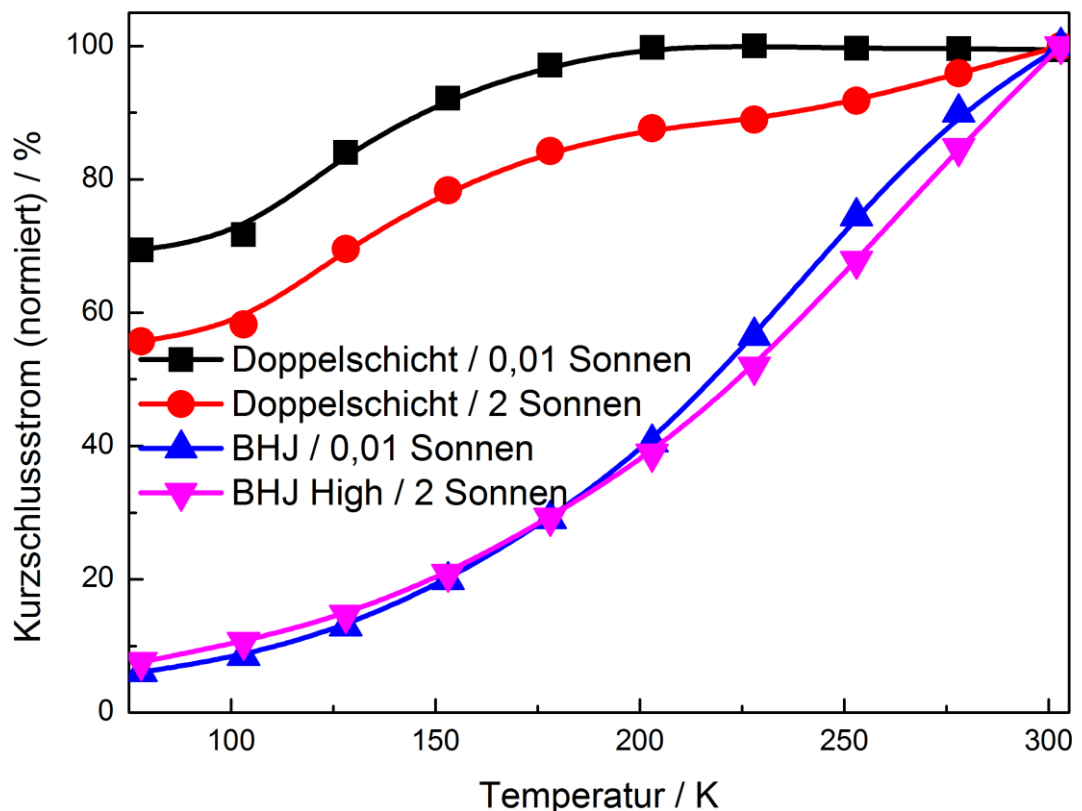


Abbildung 7.15: Kurzschlussstrom von ITO/PEDOT:PSS/rr-P3HT:C2SW-Alk-PDI/Aluminium Solarzellen mit der aktiven Schicht in der Bulk-Heterojunction-Struktur (BHJ) und als Doppelschicht. Die Proben wurden bei 524nm beleuchtet und der Photonenfluss in Sonnenäquivalente umgerechnet.

die Ladungen an der Grenzschicht effizient zu trennen. Die dazugehörigen Stromspannungskennlinien sind in Abbildung 7.16 gezeigt. Hier scheint sich eine Absenkung der Temperatur hauptsächlich in einer Verschiebung der Stromspannungskennlinien hin zu größeren Feldern auszuwirken. Dies ist ein deutliches Indiz, dass die Ladungstrennung sowohl feld- als auch temperaturabhängig ist.

Um abzuschätzen, welche Auswirkungen dies auf die BHJ-Struktur hat, wurde weiterhin aufgetragen, bei welchem internen Feld im Verhältnis zur Temperatur sich die Stromdichte bei -1V halbiert (siehe Einsatz Abbildung 7.16). Neben der Tatsache, dass dies bei der Doppelschichtstruktur einen linearen Zusammenhang ergibt, würde dies auch bedeuten, dass die Trennungswahrscheinlichkeit bei Raumtemperatur für Ladungsträger nur dann größer als 50% ist, wenn die Ladungspaare in der BHJ-Struktur

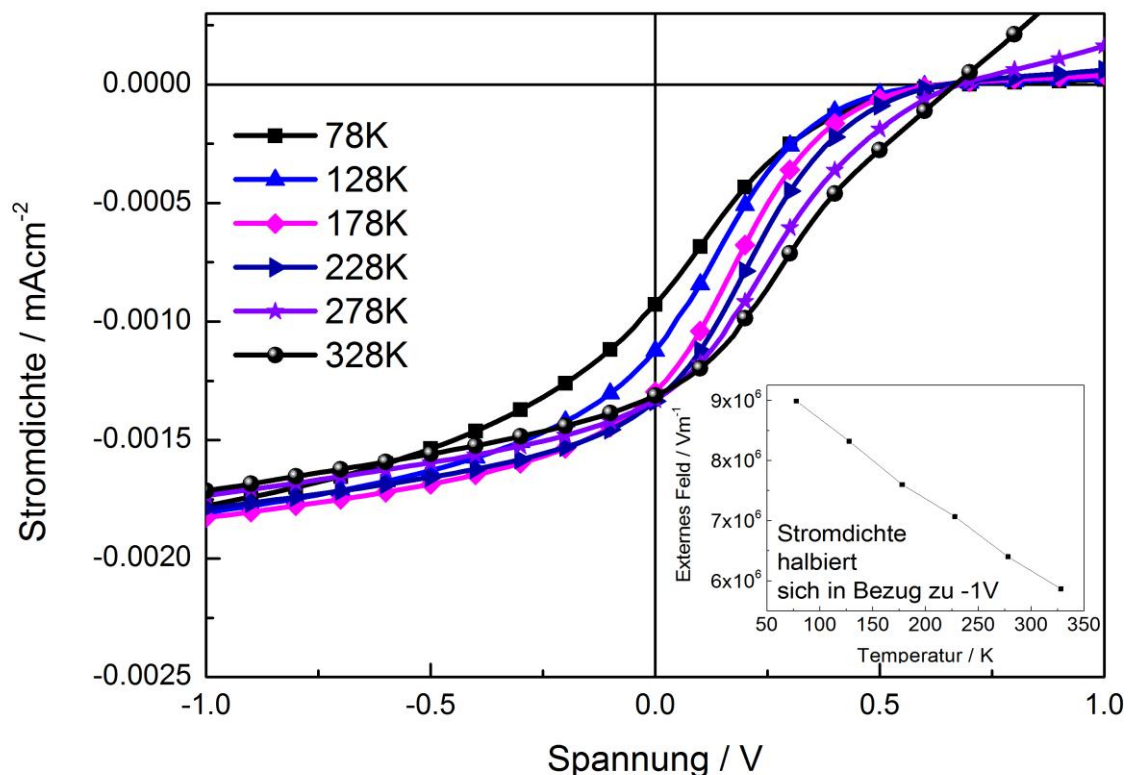


Abbildung 7.16: Temperaturabhängige Stromspannungskennlinien der rr-P3HT:C2SW-AIk-PDI Doppelschichtstruktur bei einer Beleuchtungsstärke von 0,01 Sonnenäquivalenten. Das kleine Bild zeigt, bei welcher Feldstärke die halbe Stromdichte bezüglich -1V erreicht ist.

einen Winkel zum elektrischen Feld $<30^\circ$ bilden. Nachdem in der BHJ eine Verteilung der Winkel zwischen Ladungspaar und Feld vorliegt, hat jedes Absenken der Temperatur eine Reduktion des Kurzschlussstroms zur Folge, was wiederum die starke Abhängigkeit des Kurzschlussstroms von der Temperatur erklärt.

7.3 ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Kapitel wurde gezeigt, welche Ursachen zu den niedrigen Füllfaktoren und Kurzschlussströmen von Polymer:PDI Solarzellen führen. Dabei wurde zunächst darauf eingegangen, inwiefern das Bauteil durch parasitäre Ströme oder Widerstände negativ beeinflusst wird. Hier wurde gezeigt, dass bei Verwendung von **C2SW-AIk-PDI** im Vergleich zu **C2SW-PDI** die Leckströme deutlich reduziert sind, was zu einer höheren offenen Klemmspannung bei ähnlichem Kurzschlussstrom und diagonalen Bandlücke führte. Mit Ausnahme der offenen Klemmspannung werden die Solarzeleigenschaften allerdings nicht durch die parasitären Ströme oder Widerstände beeinflusst.

Daraufhin wurden die Prozesse von der Erzeugung eines Exzitons bis hin zur Extraktion der Ladungen in drei Bereiche eingeteilt und temperaturabhängig untersucht. Beginnend mit der Extraktion der Ladungen, konnten in P3HT:PDI Solarzellen auch die Rekombination von freien Ladungen als ein möglicher Verlustkanal ausgemacht werden. Hier zeigte sich jedoch, dass bei tiefen Temperaturen im Vergleich zur Raumtemperatur die Daten nur unter Annahme einer geringeren Anzahl von freien Ladungen erklärt werden können. Allerdings zeigte sich auch, dass bei einem Wechsel des Donator-Polymers die Rekombination der freien Ladungen eine untergeordnete Rolle spielt.

Um die Verlustkanäle weiter zu charakterisieren, wurden mithilfe der transienten Absorption die Diffusion der Exzitonen zur Grenzschicht und die Erzeugung von Ladungen untersucht. Hier bewirkt die starke Entmischung der Materialien, dass die Ladungen im Vergleich zu PCBM als Akzeptor langsamer erzeugt werden, so dass in P3HT:PDI-Zellen 30% der Exzitonen zerfallen, bevor sie die Grenzschicht erreichen. Dieser Verlustkanal reduziert den Kurzschlussstrom und die damit verbundene maximale erreichbare Effizienz der Solarzellen. Dies kann jedoch nur teilweise für die Reduktion

des Kurzschlussstroms verantwortlich gemacht werden und ist nicht die Ursache des niedrigen Füllfaktors und der Temperaturabhängigkeit der Solarzellenparameter.

Somit wurde die effiziente Erzeugung von freien Ladungen als ein wichtiger limitierender Faktor für Polymer:PDI Solarzellen identifiziert und ebenfalls als zusätzlicher Verlustkanal im Vergleich zu PCBM als Akzeptormaterial nachgewiesen. Dieser Verlustkanal konnte durch die Doppelschichtstruktur reduziert werden, was allerdings aufgrund der wesentlich längeren Diffusionswege zu einer geringeren Wahrscheinlichkeit führt, dass die Exzitonen diese erreichen. Pensack et al. zeigten kürzlich, dass PCBM an der Grenzfläche eine bessere Delokalisierung des Ladungspaars mit P3HT als Donator ermöglicht, was zu einer besseren Trennung der Ladungen führt [125]. Während bei PCBM eine feldfreie, effiziente Generation der freien Ladungen möglich ist, ist diese aufgrund der im Vergleich zu PCBM Molekülen relativ kleinen PDI Moleküle reduziert und nur mit Hilfe des durch die Elektroden erzeugten elektrischen Feldes möglich. Dieser Verlustkanal führt zu dem niedrigen Füllfaktor PDI-basierter Solarzellen und auch zu einem niedrigen Kurzschlussstrom. Hier besteht großes Potential, diese Verlustkanäle durch Veränderungen im Design der PDI-Moleküle zu reduzieren.

8

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

8.1 ZUSAMMENFASSUNG

Perylendiimide (PDI) sind eine vielversprechende Klasse organischer Halbleiter für die Verwendung als Akzeptor in organischen Solarzellen. Ihre Kombination aus hoher Elektronenmobilität, großen Absorptionskoeffizienten und starker Elektronenaffinität machen sie zu einer interessanten Materialklasse die teuren, schwach absorbierenden Fullerene zu ersetzen. Diese werden jedoch noch standardmäßig aufgrund ihrer hohen Effizienz verwendet. In dieser Arbeit wurden verschiedene substituierte PDI-Derivate charakterisiert und ihre Eignung als Akzeptormaterial in organischen Solarzellen untersucht.

Zu Beginn der Arbeit wurde PDI als Akzeptor in Kombination mit HBC als Donator in Dyaden untersucht. Diese Materialkombination hatte bereits früher ihre Eignung als aktive Schicht in organischen Solarzellen bewiesen [42,44,45]. Durch eine kovalente Verbindung des HBC-Chromophors mit ein, zwei oder sechs PDI Chromophoren zu Dyaden konnten die photophysikalischen Prozesse auf molekularer Ebene bei vorgegebenem Abstand untersucht werden. Zunächst wurde durch 2D-WAXS-Messungen die Nanomorphologie der Dyaden bestimmt. Hier zeigten nur die sternförmigen Dyaden, mit sechs PDI-Chromophoren an einem HBC-Chromophor, kolumnare Strukturen, in denen PDIs auf PDIs und HBC auf HBC stapeln. Für die linearen Dyaden mit ein oder zwei PDI-Chromophoren wurde hingegen eine alternierende Stapelung der beiden Chromophorarten gefunden. Aufgrund der alternierenden Stapelung reduziert sich der intermolekulare Abstand zwischen HBC- und PDI-

Chromophor auf 0,35nm. Bei den sternförmigen Dyaden ist der kürzeste Abstand zwischen einem PDI- und einem HBC-Chromophor intramolekular und beträgt 2,1nm. Durch den niedrigeren Abstand von HBC zu PDI ändert sich die Photophysik der Dyaden. Mit Hilfe von zeitaufgelöster Photolumineszenz- und Absorptionsspektroskopie konnte in den sternförmigen Dyaden nach Erzeugung eines Exzitons auf dem HBC ein effizienter Energietransfer hin zum PDI festgestellt werden. Ein Elektronentransfer kann in diesen Dyaden nicht vollständig ausgeschlossen werden, wurde jedoch mit den verwendeten Messmethoden nicht beobachtet. Damit ist die Verwendung der sternförmigen Dyaden in organischen Solarzellen nicht möglich. In den linearen Dyaden, die bei alternierender Stapelung einen Abstand von 0,35nm besitzen, was zusätzlich einen Überlapp der Orbitale von HBC- und PDI-Chromophoren ermöglicht, wird der Energietransfer durch einen effizienten Elektronentransfer mit anschließender Emission des Ladungstransferzustands ersetzt. Dies zeigt, dass die Triebkraft, die aus den unterschiedlichen LUMO von HBC und PDI resultiert, nur bei einem geringen Abstand und einem Überlapp der π -Orbitale zu einem effizienten Elektronentransfer führt. Weiterhin macht dies die Bedeutung der Nanomorphologie bei Verwendung von anisotropen Akzeptormaterialien für organische Solarzellen deutlich. Hier kann ein effizienter Elektronentransfer nur bei einem ausreichend geringen Abstand zwischen Donator und Akzeptor kombiniert mit einem Überlapp der Orbitale stattfinden.

In dem zweiten Teil der Arbeit wurden PDI-Moleküle für die Verwendung als Akzeptormaterialien in Bulk-Heterojunction-Solarzellen untersucht. Zunächst wurde dabei auf die intrinsischen Eigenschaften der 2,5,8,11-(*ortho*-) modifizierten PDIs eingegangen. Nachdem in der Vergangenheit zuerst die terminale Position und anschließend die *bay*-Position substituiert wurde, werden derartig substituierte PDIs auch als dritte Generation von PDIs bezeichnet [126]. Um den Einfluss dieser Substitution näher zu untersuchen, wurden zunächst diese Derivate mit *bay*-substituierten PDIs verglichen. Eine Substitution mit elektronenziehenden Chloro-Gruppen führt bei beiden Substitutionsmustern zu einem um 0,1eV herabgesetzten LUMO. Somit ist die *ortho*-Substitution in gleicher Weise geeignet, die elektronischen Eigenschaften einzelner PDIs zu modifizieren. Beide PDI-Derivate wurden in Lösung auf

ihre intrinsischen photophysikalischen Eigenschaften mit Hilfe von Absorptions- und zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie untersucht. Ein im Vergleich zur *bay*-Substitution stark blauverschobenes Spektrum zeigt, dass die *ortho*-Substitution eine stärkere Auswirkung auf das LUMO als auf das HOMO hat. Hinsichtlich der Übergangsdipolmomente hat die Substitution jedoch keinen Einfluss, wie durch identische Zerfallsdynamiken bestätigt wurde. Allerdings zeigten die vibronischen Banden der Fluoreszenz bei einer *ortho*-Substitution nicht die gleiche starke Verbreiterung wie bei der *bay*-Substitution, welche aufgrund der Verdrillung des Kerns um 37° beobachtet wird [68]. Somit ließ die *ortho*-Substitution weiterhin ein planares Molekül zu. Dies hat weitreichende Konsequenzen für die photophysikalischen Eigenschaften im Festkörper, welche an Perylendiimid in einer Polystyrolmatrix untersucht wurden. Während die *bay*-Substitution die Aggregation aufgrund des verdrillten Chromophors unterdrückt, ist diese weiterhin bei einer *ortho*-Substitution möglich. Dass die *ortho*-Substitution ebenfalls die Aggregation der PDI-Chromophore beeinflusst, wurde durch den Austausch der Chloro-Gruppe mit einer verzweigten Alkyl-Gruppe, einer Bromid-Gruppe und einer Cyano-Gruppe deutlich. Hier ist die Größe der Gruppe maßgeblich für die Stärke der Aggregation und das Vorhandensein eines tiefliegenden Excimer-Zustands ausschlaggebend. Der tiefliegende Excimer-Zustand wurde bereits zuvor als eine Exzitonenfalle identifiziert, welche einen Verlustkanal in PDI-basierten Solarzellen darstellt [38,79,90]. Die Auswirkungen der *ortho*-Substitution auf den energetisch tiefliegenden Excimer-Zustand wurden durch WAXS, ssNMR, zeitaufgelöste Photolumineszenz- und transiente Absorptionsspektroskopie charakterisiert. Hier zeigte sich, dass eine Alkyl-Substitution an der *ortho*-Position eine Verschiebung der PDI-Moleküle gegeneinander verursacht und die Rotation der Moleküle in den tiefliegenden Excimer-Zustand verlangsamt, oder in Kombination mit einer verzweigten Alkyl-Kette an der terminalen Position sogar unterbindet. Somit führt die *ortho*-Substitution zu einer Unterdrückung eines Verlustkanals bei der Verwendung von PDI als Elektronenakzeptor in organischen Solarzellen. Die zusätzlichen Alkyl-Ketten in der *ortho*-Position verbessern zudem die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

Die Kombination aus besserer Löslichkeit und unterbundenen Exzitonenfällen der *ortho*-substituierten PDIs ermöglicht es die Effizienz von rr-P3HT:PDI Solarzellen im Vergleich zu unsubstituierten PDIs zu verdoppeln. Durch die Vermeidung der Fallenzustände tragen insbesondere die Absorptionsbereiche von PDI stärker zum Photostrom bei als bei unsubstituierten PDIs. Jedoch waren weiterhin nicht die Effizienzen möglich, die erreicht werden, wenn PCBM als Akzeptormaterial verwendet wird. Für P3HT ist bekannt, dass die Kristallinität ein wichtiger Faktor ist [97,106]. Durch Röntgenbeugungsexperimente konnte gezeigt werden, dass alle PDI-Derivate diese deutlich reduzieren. Durch Verwendung von PCDTBT als Donator konnte die Effizienz in Solarzellen ein weiteres Mal verdoppelt werden, da dieses Polymer keine hohe Ordnung in der Donatorphase benötigt. Der Kurzschlussstrom ($1,5 - 3 \text{ mA/cm}^2$) und Füllfaktor (30 – 40%) deutete jedoch weiterhin auf erhebliche Verlustkanäle hin.

Um die Verlustkanäle näher zu bestimmen, die zu dem generell geringen Kurzschlussstrom und niedrigen Füllfaktor führen, wurden zunächst strukturelle Fehler der aktiven Schicht durch eine Analyse des Dunkelstroms ausgeschlossen. Anschließend wurden die PDI-basierten Solarzellen temperaturabhängig untersucht. Hier zeigte sich, dass bei erhöhter Temperatur eine weitere Steigerung der Effizienz möglich ist. Um die Temperaturabhängigkeit der Zellenparameter zu untersuchen, wurden die Charakteristiken der Solarzellen von 100°C bis Stickstofftemperatur gemessen. Während rr-P3HT:PCBM eine relativ schwache Abhängigkeit der Zellenparameter von der Temperatur zeigt, welche im Wesentlichen auf eine geringere Mobilität der Ladungen und damit auf eine erhöhte nicht-geminale Rekombination zurückgeführt werden kann [122], bricht die Effizienz von rr-P3HT:PDI Solarzellen bei Stickstofftemperatur um mehrere Größenordnungen ein. Durch intensitätsabhängige und temperaturabhängige EQE-Messungen wurde ausgeschlossen, dass nicht-geminale Rekombination und folglich die Extraktion der freien Ladungen für die Temperaturabhängigkeit verantwortlich ist. Anschließend wurde rr-P3HT:PDI hinsichtlich der Exzitonendiffusion und der Ladungstrennung untersucht. Die Exzitonendiffusion wurde mit der transienten Absorption charakterisiert und zeigte Verlustkanäle von ca. 30%. Dies führt zu einer deutlichen Reduktion des Kurzschlussstroms, ist jedoch temperaturunabhängig. Erst

durch eine Doppelschichtstruktur konnte die Temperaturabhängigkeit reduziert werden. Der Grund hierfür kann durch eine feld- und temperaturabhängige Ladungstrennung erklärt werden. Im Gegensatz zur BHJ-Struktur ist das vorliegende interne elektrische Feld in der Doppelschichtstruktur immer parallel und somit unterstützend zur Ladungstrennung ausgerichtet. Das bewirkt, dass auch bei tiefen Temperaturen die Ladungen effizient an der Grenzschicht getrennt werden und die Temperaturabhängigkeit abnimmt. Somit ersetzt das in der Doppelschichtstruktur vorliegende parallele elektrische Feld die Energie, die ansonsten von der Temperatur aufgebracht werden muss, um freie Ladungsträger zu generieren. Dies zeigt, dass bei rr-P3HT:PDI Solarzellen eine feld- und temperaturabhängige Generation von freien Ladungsträgern vorliegt, während eine feldfreie Generation bei rr-P3HT:PCBM gefunden wird. Dies führt in rr-P3HT:PDI Solarzellen zu einem geringen Kurzschlussstrom und Füllfaktor in der BHJ-Struktur führt.

Sowohl in den HBC-PDI Dyaden als auch bei Verwendung von PDI-Akzeptoren in der BHJ-Struktur ist die Ladungstrennung ein Schwachpunkt, der optimiert werden muss, damit bei Verwendung von PDI als Elektronenakzeptor hohe Kurzschlussströme erreichen werden können.

8.2 AUSBLICK

Vielleicht zeugt es von der perfekten Eignung der Fulleren-Derivate als Akzeptormaterial in organischen Solarzellen, dass sie bereits lange als Standard akzeptiert sind und die höchsten Effizienzen liefern. Doch aus welchem Grund eignen sie sich so gut als Akzeptoren? Fullerenderivate bilden aufgrund ihrer isotropen Struktur gute Perkolationpfade für Ladungen aus und zeigen eine gute Phasendurchmischung. Zudem haben sie eine starke Elektronenaffinität bei einem mehrfach entartetem LUMO, wodurch sie mehrere Elektronen aufzunehmen können. Nicht Fulleren-Akzeptoren leiden im Vergleich häufig an einer starken Entmischung, so dass Exzitonen zerfallen, bevor sie die Grenzschicht erreichen können [127,128]. Auch in dieser Arbeit konnten viele Möglichkeiten, die eine Verbesserung der Morphologie der Donatorphase bei Verwendung von PCBM erlauben, nicht angewandt werden, da eine starke Entmischung

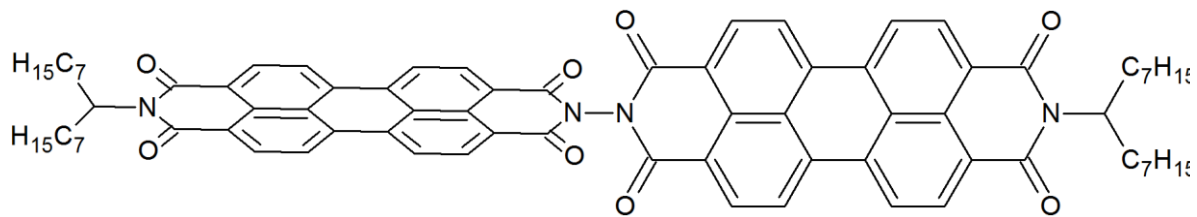


Abbildung 8.1: An der terminalen N-N Position verknüpfte PDIs. Zusammen mit PBDTTT-C-T erreichen sie Effizienzen von bis zu 2,77% [129].

durch Mikrometer große PDI-Kristalle auftritt. Eine Möglichkeit eine bessere Durchmischung von Polymer und PDI zu erreichen, zeigten kürzlich Rajaram et al. [129]. Sie verbanden zwei PDI-Moleküle an der terminalen Position über eine N-N Einfachbindung (siehe Abbildung 8.1). Durch die verdrehte Anordnung beider PDI-Chromophore wurde das Kristallwachstum stark gestört. Das geringe Kristallwachstum resultiert in einer guten Durchmischung der Materialien, und die Exzitonendiffusion wurde als Verlustkanal reduziert, was in Kombination mit PBDTTT-C-T als Donatorpolymer zu einer Effizienz von 2,77% führt. Die hohe Effizienz ist hier auch auf die erhöhte Absorption im NIR-Bereich durch den Donator in Kombination mit dem komplementären Absorptionsspektrum von PDI zurückzuführen. Die EQE-Werte dieser Solarzellen sind ebenfalls auf 35% begrenzt und entsprechen somit den in dieser Arbeit gefundenen Werten. Dies deutet auch hier auf Probleme hinsichtlich der Generation freier Ladungsträger hin. Interessanterweise findet man bei der Verwendung der Materialkombination HBC:PDI, welche eine sehr große freie Energie der Ladungstrennung aufgrund des großen Energieunterschieds der LUMOs aufweist,

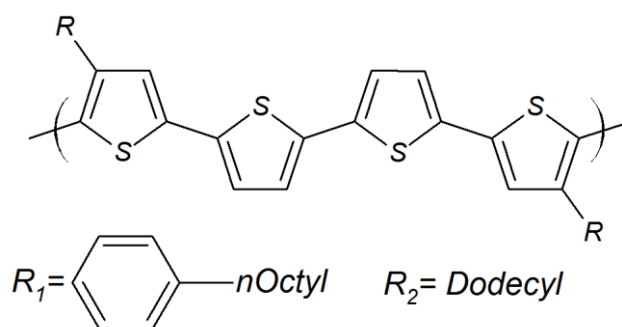


Abbildung 8.2: Strukturen von Polymeren, die zur Untersuchung des Ladungstransferzustands benutzt wurden. Hier zeigte ein sperrigeres Backbone (R_1) eine bessere Erzeugung freier Ladungsträger [130].

ebenfalls EQE –Werte von nur 34% [44]. Die im Vergleich zu PCBM niedrige Trennungswahrscheinlichkeit führen Pensack et al. auf die im Vergleich zu PCBM geringe räumliche Ausdehnung der Perylendiimid-Derivate zurück [125]. Während PCBM aus 60 konjugierten Kohlenstoffatomen, welche quasi kugelförmig angeordnet sind, besteht, sind es bei PDI nur 20. Nach einem Elektronentransfer kann sich somit das Elektron bei PCBM weiter entfernt von dem Loch befinden als es bei PDI möglich ist. Somit ist es im Falle von PCBM wahrscheinlicher, dass das Elektron die Coulomb-Anziehung überwindet und freie Ladungen generiert werden. In dieselbe Richtung gehen die Experimente von Holcombe et al. [130]. Sie untersuchten wie sich der Abstand von Donator zu Akzeptor an der Grenzschicht auf die Ladungstrennung auswirkt. Hierzu wurden mehrere nicht-Fulleren-Akzeptoren mit Donatorpolymeren getestet, die sich durch sterische Anordnung der Gruppen in ihrem Backbone unterscheiden (siehe Abbildung 8.2). Dabei zeigte sich für alle untersuchten Akzeptoren, dass durch ein sperrigeres Backbone und ein daraus resultierender größerer Abstand der Ladungen die Energie des Ladungstransferszustands erhöht wird, was zu einer

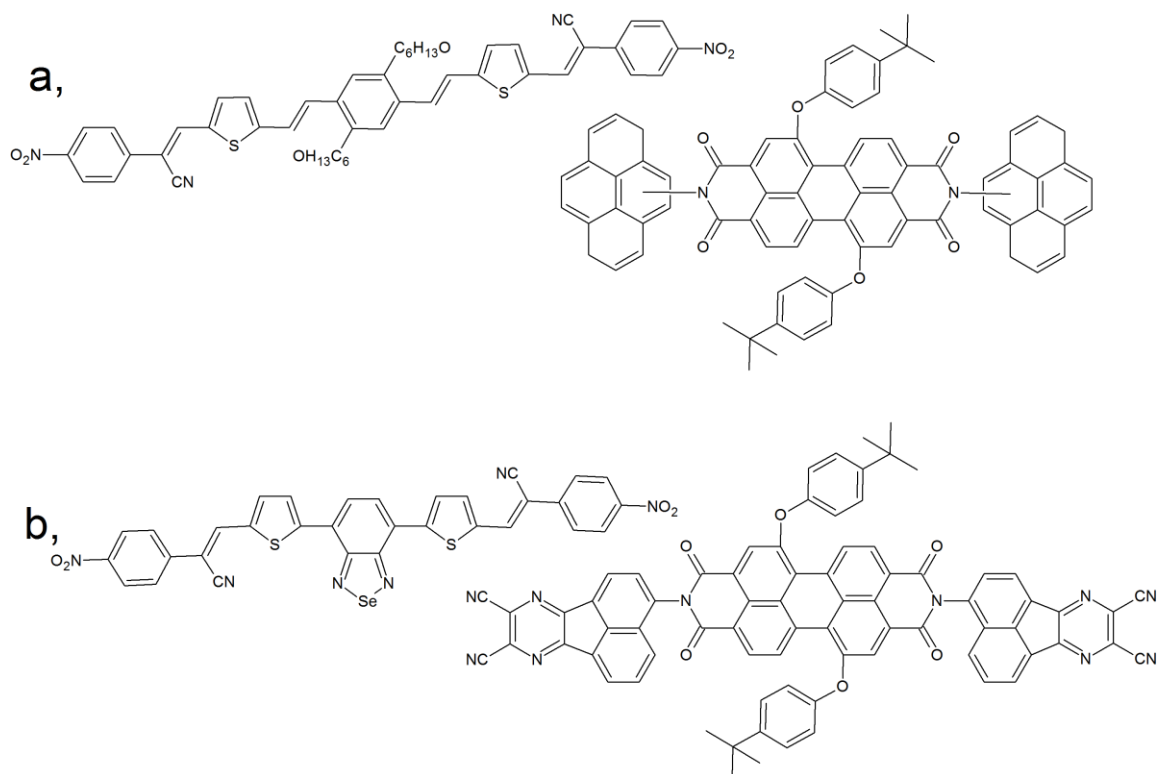


Abbildung 8.3: Hocheffiziente Materialkombinationen aus einem kleinen Molekül als Donator und einem Perylendiimid-Derivat als Akzeptor [131,132].

höheren Generationseffizienz von freien Ladungen führte.

Die besten Effizienzen bei nicht Fulleren-Akzeptoren werden jedoch erreicht, wenn statt des Polymers als Donator, kleine Moleküle verwendet werden. Auch hier werden Perylendiimid-Derivate als Akzeptoren verwendet. So konnten Sharma et al. eine Materialkombination vorstellen, die 1,87% Effizienz in dem normalen Device-Layout erreichte (siehe Abbildung 8.3a). Wenn noch eine ZnO-Schicht als Lochblockierschicht eingefügt wurde, stieg die Effizienz auf 2,46% [131]. Eine ähnliche Materialkombination erreichte ein Jahr später 3,88% (siehe Abbildung 8.3b) [132]. In beiden Materialkombinationen ist die Absorption über einen Bereich von 400-800nm ein wichtiger Faktor um die hohen Effizienzen zu erreichen. Allerdings wurde hier auch die interne Quanteneffizienz auf über 40% gesteigert. Wodurch diese Steigerung möglich war, wurde nicht untersucht. Allerdings scheint diese Materialkombination eine gute Durchmischung zu ermöglichen. Hier führt ein durch einen Temperprozess induziertes Kristallwachstum zu einer besseren Generation von freien Ladungen. Möglicherweise ist hier durch Tempern eine besser geordnete Struktur an der Grenzschicht erreichbar, die eine höhere Delokalisierung der Elektronen nach dem Elektronentransfer ermöglicht und nicht gleichzeitig zu einer Phasenseparation von Donator und Akzeptor führt. Mit einem kleinen Molekül, welches von einem gut funktionierendem Polymer abgeleitet wurde [133,134], wurde mit 3% eine ähnliche Effizienz erreicht (siehe Abbildung 8.4). Die Analyse der Verlustkanäle zeigte ebenfalls die interne Quanteneffizienz als limitierenden Faktor, während die nicht- geminale Rekombination freier Ladungen ausgeschlossen wurde. Auch dies könnte auf die Probleme bei der Generation freier Ladungsträger hindeuten. Allerdings wurden auch noch Ladungsträgerfallen vermutet. Mit Werten von ca. 50% ist die interne Quanteneffizienz erhöht, bleibt jedoch weit hinter den Werten zurück, die mit Fulleren-Derivaten möglich sind. Auch hier ermöglicht die Verwendung von PDI als Akzeptor eine breite und gute Absorption von 400-750nm, welche sonst nur mit dem teuren PC₇₁BM möglich wäre.

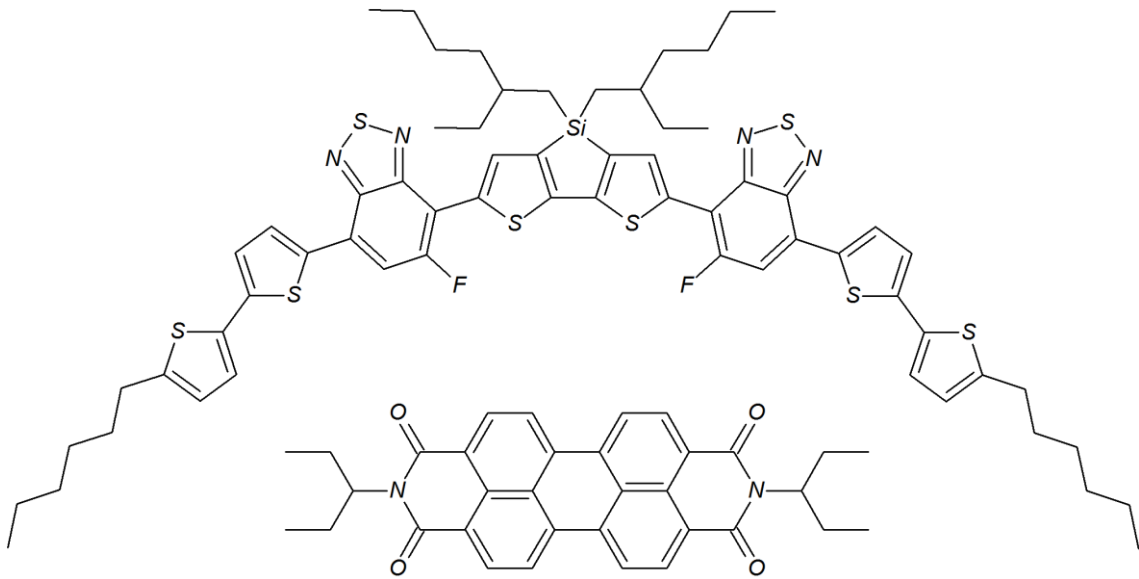


Abbildung 8.4: p-DTS(FBTTh₂)₂ schafft mit C2SW-PDI als Akzeptor eine Effizienz von 3% [134].

Dies zeigt, dass die Entwicklung von nicht Fulleren-Akzeptoren noch hinter Fullerenen zurückliegt. Allerdings sind in letzter Zeit im Bereich der Perylendiimide auch große Fortschritte erzielt worden, die das Potential und ihre Eignung als Akzeptormaterial für organische Solarzellen verdeutlichen. Hier ist es jedoch besonders wichtig die Verlustkanäle, die die Effizienz limitieren, besser zu verstehen.

LITERATUR

- [1] AGECC (2010): Energy for a Sustainable Future
- [2] Wetzel, Daniel (2011): Der große Schwindel mit der Solarenergie, Die Welt (26.06.11)
- [3] Brabec, C.; Dyakonov, V. und Scherf, U. (2008): Organic Photovoltaic, Wiley-VCH
- [4] Janssen, René A. J. und Nelson, Jenny (2013): Factors Limiting Device Efficiency in Organic Photovoltaics, Advanced Materials (Band 25), Nr. 13, Seite 1847-1858
- [5] Kardos, M. (1913): Deutsches Reichspatent Nr. 276357
- [6] Herbst, W.; Hunger, K.; Wilker, G.; Ohleier, H. und Winter, R. (2005): Polycyclic Pigments, Industrial Organic Pigments Seite 421-566, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- [7] Moore, C. D. (1978): Chemistry, McGraw-Hill Companies
- [8] Dickerson, R.E. und Geis, I. (1976): Chemistry, matter, and the universe, Benjamin-Cummings Publishing Co., Subs.
- [9] Pope, M. und Swenberg, C. E. (1999): Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers, Oxford University Press, ISBN: 0195129636
- [10] Schwoerer, M. und Wolf, H. C. (2006): Organic Molecular Solids, Wiley-Vch
- [11] Scholes, G. D. und Rumbles, G. (2006): Excitons in nanoscale systems, Nature Materials (Band 5), Nr. 9, Seite 683-696
- [12] Valeur, Bernard (2001): Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH, ISBN: 3-527-29919-X
- [13] Born, M. und Oppenheimer, R. (1927): Zur Quantentheorie der Molekeln, Annalen Der Physik (Band 389), Nr. 20, Seite 457-484

- [14] McGlynn, S. P. (1969): Molecular spectroscopy of the triplet state, Englewood Cliffs, N.J. : Prentice-Hall, ISBN: 0135996627
- [15] Kasha, M. (1950): Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules, Discussions of the Faraday Society, Nr. 9, Seite 14-19
- [16] Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi, M. Ashraf (1965): The exciton model in molecular spectroscopy, Pure Appl. Chem. (Band 11), Nr. 3-4, Seite 371-392
- [17] Lakowicz, Joseph R. (2006): Principles of Fluorescence Spectroscopy, Springer Science+Business Media
- [18] Jelley, E. E. (1936): Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state, Nature (Band 138), Seite 1009-1010
- [19] Birkan, B.; Gülen, D. und Ozcelik, S. (2006): Controlled formation of the two-dimensional TTBC J-aggregates in an aqueous solution, Journal of Physical Chemistry B (Band 110), Nr. 22, Seite 10805-10813
- [20] Würthner, F.; Kaiser, T. E. und Saha-Möller, C. R. (2011): J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials, Angewandte Chemie-International Edition (Band 50), Nr. 15, Seite 3376-3410
- [21] Eisfeld, A. und Briggs, J. S. (2006): The J- and H-bands of organic dye aggregates, Chemical Physics (Band 324), Nr. 2-3, Seite 376-384
- [22] Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J.; Haverkort, J. E. M. und Wolter, J. H. (2000): Relaxation of photo-excitations in films of oligo- and poly(para-phenylene vinylene) derivatives, Chemical Physics (Band 260), Nr. 3, Seite 415-439
- [23] Förster, T. (1948): *Zwischenmolekulare Energiewanderung Und Fluoreszenz, Annalen Der Physik (Band 2), Nr. 1-2, Seite 55-75
- [24] Reinke, N. A. (2008): Photophysikalische Prozesse und Lichtextraktion in organischen Leuchtdioden Experimentalphysik, Universität Augsburg
- [25] Dexter, D. L. (1953): A Theory of Sensitized Luminescence in Solids, Journal of Chemical Physics (Band 21), Nr. 5, Seite 836-850
- [26] Bäessler, H. (1993): Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors - a Monte-Carlo Simulation Study, Physica Status Solidi B-Basic Research (Band 175), Nr. 1, Seite 15-56
- [27] Marcus, R. A. (1956): On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer .1., Journal of Chemical Physics (Band 24), Nr. 5, Seite 966-978

- [28] Bässler, H. (1981): Localized States and Electronic Transport in Single Component Organic-Solids with Diagonal Disorder, *Physica Status Solidi B-Basic Research* (Band 107), Nr. 1, Seite 9-54
- [29] Brütting, Wolfgang (2006): Introduction to the Physics of Organic Semiconductors, *Physics of Organic Semiconductors* Seite 1-14, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- [30] Clarke, T. M. und Durrant, J. R. (2010): Charge Photogeneration in Organic Solar Cells, *Chemical Reviews* (Band 110), Nr. 11, Seite 6736-6767
- [31] Hallermann, M.; Haneder, S. und Da Como, E. (2008): Charge-transfer states in conjugated polymer/fullerene blends: Below-gap weakly bound excitons for polymer photovoltaics, *Applied Physics Letters* (Band 93), Nr. 5
- [32] Jortner, J. (1976): Temperature-Dependent Activation-Energy for Electron-Transfer between Biological Molecules, *Journal of Chemical Physics* (Band 64), Nr. 12, Seite 4860-4867
- [33] Miller, J. R.; Calcaterra, L. T. und Closs, G. L. (1984): Intramolecular Long-Distance Electron-Transfer in Radical-Anions - the Effects of Free-Energy and Solvent on the Reaction-Rates, *Journal of the American Chemical Society* (Band 106), Nr. 10, Seite 3047-3049
- [34] Mauer, R. (2012): Charge Generation, Transport and Recombination in Organic Solar Cells, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
- [35] van Hal, P. A.; Meskers, S. C. J. und Janssen, R. A. J. (2004): Photoinduced energy and electron transfer in oligo(p-phenylene vinylene)-fullerene dyads, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* (Band 79), Nr. 1, Seite 41-46
- [36] Braun, C. L. (1984): Electric-Field Assisted Dissociation of Charge-Transfer States as a Mechanism of Photocarrier Production, *Journal of Chemical Physics* (Band 80), Nr. 9, Seite 4157-4161
- [37] Onsager, L. (1938): Initial recombination of ions, *Physical Review* (Band 54), Nr. 8, Seite 554-557
- [38] Howard, I. A. (2009): Loss Mechanisms in High Open-Circuit Voltage Organic Solar Cells, University of Cambridge
- [39] Etzold, F.; Howard, I. A.; Mauer, R.; Meister, M.; Kim, T. D.; Lee, K. S.; Baek, N. S. und Laquai, F. (2011): Ultrafast Exciton Dissociation Followed by Nongeminate Charge Recombination in PCDTBT:PCBM Photovoltaic Blends, *Journal of the American Chemical Society* (Band 133), Nr. 24, Seite 9469-9479
- [40] Howard, I. A.; Mauer, R.; Meister, M. und Laquai, F. (2010): Effect of Morphology on Ultrafast Free Carrier Generation in Polythiophene:Fullerene Organic Solar

- Cells, *Journal of the American Chemical Society* (Band 132), Nr. 42, Seite 14866-14876
- [41] Kawatsu, Tsutomu; Coropceanu, Veaceslav; Ye, Aijun und Bredas, Jean-Luc (2008): Quantum-Chemical Approach to Electronic Coupling: Application to Charge Separation and Charge Recombination Pathways in a Model Molecular Donor-Acceptor System for Organic Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry C* (Band 112), Nr. 9, Seite 3429-3433
- [42] Li, J.; Kastler, M.; Pisula, W.; Robertson, J. W. F.; Wasserfallen, D.; Grimsdale, A. C.; Wu, J. und Müllen, K. (2007): Organic bulk-heterojunction photovoltaics based on alkyl substituted discotics, *Advanced Functional Materials* (Band 17), Nr. 14, Seite 2528-2533
- [43] Dössel, L. F.; Kamm, V.; Howard, I. A.; Laquai, F.; Pisula, W.; Feng, X. L.; Li, C.; Takase, M.; Kudernac, T.; De Feyter, S. und Müllen, K. (2012): Synthesis and Controlled Self-Assembly of Covalently Linked Hexa-peri-hexabenzocoronene/Perylene Diimide Dyads as Models To Study Fundamental Energy and Electron Transfer Processes, *Journal of the American Chemical Society* (Band 134), Nr. 13, Seite 5876-5886
- [44] Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H. und MacKenzie, J. D. (2001): Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics, *Science* (Band 293), Nr. 5532, Seite 1119-1122
- [45] Hesse, H. C.; Weickert, J.; Al-Hussein, M.; Dössel, L.; Feng, X. L.; Müllen, K. und Schmidt-Mende, L. (2010): Discotic materials for organic solar cells: Effects of chemical structure on assembly and performance, *Solar Energy Materials and Solar Cells* (Band 94), Nr. 3, Seite 560-567
- [46] Kastler, M.; Laquai, F.; Müllen, K. und Wegner, G. (2006): Room-temperature nondispersive hole transport in a discotic liquid crystal, *Applied Physics Letters* (Band 89), Nr. 25
- [47] van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Fechtenkötter, A.; Brand, J. D.; Harbison, M. A. und Müllen, K. (1999): Record charge carrier mobility in a room-temperature discotic liquid-crystalline derivative of hexabenzocoronene, *Advanced Materials* (Band 11), Nr. 17, Seite 1469-1472
- [48] Kastler, M.; Pisula, W.; Wasserfallen, D.; Pakula, T. und Müllen, K. (2005): Influence of alkyl substituents on the solution- and surface-organization of hexa-peri-hexabenzocoronenes, *Journal of the American Chemical Society* (Band 127), Nr. 12, Seite 4286-4296
- [49] Watson, M. D.; Jackel, F.; Severin, N.; Rabe, J. P. und Müllen, K. (2004): A hexa-peri-hexabenzocoronene cyclophane: An addition to the toolbox for molecular electronics, *Journal of the American Chemical Society* (Band 126), Nr. 5, Seite 1402-1407

- [50] Wu, J. S.; Baumgarten, M.; Debije, M. G.; Warman, J. M. und Müllen, K. (2004): Arylamine-substituted hexa-peri-hexabenzocoronenes: Facile synthesis and their potential applications as "coaxial" hole-transport materials, *Angewandte Chemie-International Edition* (Band 43), Nr. 40, Seite 5331-5335
- [51] Wu, J. S.; Qu, J. Q.; Tchebotareva, N. und Müllen, K. (2005): Hexa-peri-hexabenzocoronene/perylenedicarboxymonoimide and diimide dyads as models to study intramolecular energy transfer, *Tetrahedron Letters* (Band 46), Nr. 9, Seite 1565-1568
- [52] Mativetsky, J. M.; Kastler, M.; Savage, R. C.; Gentilini, D.; Palma, M.; Pisula, W.; Müllen, K. und Samori, P. (2009): Self-Assembly of a Donor-Acceptor Dyad Across Multiple Length Scales: Functional Architectures for Organic Electronics, *Advanced Functional Materials* (Band 19), Nr. 15, Seite 2486-2494
- [53] Dössel, L. (2011): Nanographene als funktionale Materialien und synthetische Herausforderung, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz
- [54] Würthner, F.; Thalacker, C.; Diele, S. und Tschierske, C. (2001): Fluorescent J-type aggregates and thermotropic columnar mesophases of perylene bisimide dyes, *Chemistry-a European Journal* (Band 7), Nr. 10, Seite 2245-2253
- [55] Fleming, A. J.; Coleman, J. N.; Dalton, A. B.; Fechtenkötter, A.; Watson, M. D.; Müllen, K.; Byrne, H. J. und Blau, W. J. (2003): Optical spectroscopy of isolated and aggregate hexabenzocoronene derivatives: A study of self-assembling molecular nanowires, *Journal of Physical Chemistry B* (Band 107), Nr. 1, Seite 37-43
- [56] Rybtchinski, B.; Sinks, L. E. und Wasielewski, M. R. (2004): Combining light-harvesting and charge separation in a self-assembled artificial photosynthetic system based on perylenediimide chromophores, *Journal of the American Chemical Society* (Band 126), Nr. 39, Seite 12268-12269
- [57] Kim, K. Y.; Liu, S. X.; Kose, M. E. und Schanze, K. S. (2006): Photophysics of platinum-acetylide substituted hexa-peri-hexabenzocoronenes, *Inorganic Chemistry* (Band 45), Nr. 6, Seite 2509-2519
- [58] Keivanidis, P. E.; Howard, I. A. und Friend, R. H. (2008): Intermolecular Interactions of Perylene diimides in Photovoltaic Blends of Fluorene Copolymers: Disorder Effects on Photophysical Properties, Film Morphology and Device Efficiency, *Advanced Functional Materials* (Band 18), Nr. 20, Seite 3189-3202
- [59] Kircher, T. und Lohmannsroben, H. G. (1999): Photoinduced charge recombination reactions of a perylene dye in acetonitrile, *Physical Chemistry Chemical Physics* (Band 1), Nr. 17, Seite 3987-3992
- [60] Schneider, Katharina (2010): Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen des Energie- und Ladungstransfers in Donor-Akzeptor-Diaden, Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften, Universität Mainz

- [61] Battagliarin, G.; Li, C.; Enkelmann, V. und Müllen, K. (2011): 2,5,8,11-Tetraboronic Ester Perylenediimides: A Next Generation Building Block for Dye-Stuff Synthesis, *Organic Letters* (Band 13), Nr. 12, Seite 3012-3015
- [62] Tang, C. W. (1986): Two-layer organic photovoltaic cell, *Applied Physics Letters* (Band 48), Nr. 2, Seite 183-185
- [63] Ahrens, M. J.; Tauber, M. J. und Waslelewski, M. R. (2006): Bis(n-octylamino)perylene-3,4 : 9,10-bis(dicarboximide)s and their radical cations: Synthesis, electrochemistry, and ENDOR spectroscopy, *Journal of Organic Chemistry* (Band 71), Nr. 5, Seite 2107-2114
- [64] Sadrai, M.; Bird, G. R.; Potenza, J. A. und Schugar, H. J. (1990): A Charge-Transfer Complex of Benzene with a Highly Twisted Perylene Derivative, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* (Band 46), Seite 637-640
- [65] Balakrishnan, K.; Datar, A.; Naddo, T.; Huang, J. L.; Oitker, R.; Yen, M.; Zhao, J. C. und Zang, L. (2006): Effect of side-chain substituents on self-assembly of perylene diimide molecules: Morphology control, *Journal of the American Chemical Society* (Band 128), Nr. 22, Seite 7390-7398
- [66] Quante, H.; Geerts, Y. und Müllen, K. (1997): Synthesis of Soluble Perylenebisimidine Derivatives. Novel Long-Wavelength Absorbing and Fluorescent Dyes, *Chemistry of Materials* (Band 9), Nr. 2, Seite 495-500
- [67] Nakazono, S.; Imazaki, Y.; Yoo, H.; Yang, J.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Cedric, T.; Kageyama, H.; Kim, D.; Shinokubo, H. und Osuka, A. (2009): Regioselective Ru-Catalyzed Direct 2,5,8,11-Alkylation of Perylene Bisimides, *Chemistry-a European Journal* (Band 15), Nr. 31, Seite 7530-7533
- [68] Chen, Z. J.; Baumeister, U.; Tschierske, C. und Würthner, F. (2007): Effect of core twisting on self-assembly and optical properties of perylene bisimide dyes in solution and columnar liquid crystalline phases, *Chemistry-a European Journal* (Band 13), Nr. 2, Seite 450-465
- [69] Chen, Z. J.; Debije, M. G.; Debaerdemaeker, T.; Osswald, P. und Würthner, F. (2004): Tetrachloro-substituted perylene bisimide dyes as promising n-type organic semiconductors: Studies on structural, electrochemical and charge transport properties, *Chemphyschem* (Band 5), Nr. 1, Seite 137-140
- [70] Battagliarin, G.; Zhao, Y. F.; Li, C. und Müllen, K. (2011): Efficient Tuning of LUMO Levels of 2,5,8,11-Substituted Perylenediimides via Copper Catalyzed Reactions, *Organic Letters* (Band 13), Nr. 13, Seite 3399-3401
- [71] Sadrai, M.; Hadel, L.; Sauers, R. R.; Husain, S.; Kroghjerspersen, K.; Westbrook, J. D. und Bird, G. R. (1992): Lasing Action in a Family of Perylene Derivatives - Singlet Absorption and Emission-Spectra, Triplet Absorption and Oxygen Quenching Constants, and Molecular Mechanics and Semiempirical Molecular-

- Orbital Calculations, *Journal of Physical Chemistry* (Band 96), Nr. 20, Seite 7988-7996
- [72] Shao, C. Z.; Grune, M.; Stolte, M. und Würthner, F. (2012): Perylene Bisimide Dimer Aggregates: Fundamental Insights into Self-Assembly by NMR and UV/Vis Spectroscopy, *Chemistry-a European Journal* (Band 18), Nr. 43, Seite 13665-13677
- [73] Marcon, V.; Breiby, D. W.; Pisula, W.; Dahl, J.; Kirkpatrick, J.; Patwardhan, S.; Grozema, F. und Andrienko, D. (2009): Understanding Structure-Mobility Relations for Perylene Tetracarboxydiimide Derivatives, *Journal of the American Chemical Society* (Band 131), Nr. 32, Seite 11426-11432
- [74] Delgado, M. C. R.; Kim, E. G.; da Silva, D. A. und Bredas, J. L. (2010): Tuning the Charge-Transport Parameters of Perylene Diimide Single Crystals via End and/or Core Functionalization: A Density Functional Theory Investigation, *Journal of the American Chemical Society* (Band 132), Nr. 10, Seite 3375-3387
- [75] Albota, M.; Beljonne, D.; Bredas, J. L.; Ehrlich, J. E.; Fu, J. Y.; Heikal, A. A.; Hess, S. E.; Kogej, T.; Levin, M. D.; Marder, S. R.; McCord-Maughon, D.; Perry, J. W.; Rockel, H.; Rumi, M.; Subramaniam, C.; Webb, W. W.; Wu, X. L. und Xu, C. (1998): Design of organic molecules with large two-photon absorption cross sections, *Science* (Band 281), Nr. 5383, Seite 1653-1656
- [76] Wu, C. J. J.; Xue, C. H.; Kuo, Y. M. und Luo, F. T. (2005): Preparation and photoluminescence of p-terphenyl derivatives containing cyano groups, *Tetrahedron* (Band 61), Nr. 20, Seite 4735-4741
- [77] Maniukiewicz, W.; Bojarska, J.; Olczak, And.; Dobruchowska, E. und Wiatrowski, M. (2010): 2,9-Di-3-pentylanthra[1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10-tetrone, *Acta Crystallographica Section E* (Band 66), Nr. 10, Seite o2570-o2571
- [78] Fink, R. F.; Seibt, J.; Engel, V.; Renz, M.; Kaupp, M.; Lochbrunner, S.; Zhao, H. M.; Pfister, J.; Würthner, F. und Engels, B. (2008): Exciton trapping in pi-conjugated materials: A quantum-chemistry-based protocol applied to perylene bisimide dye aggregates, *Journal of the American Chemical Society* (Band 130), Nr. 39, Seite 12858-+
- [79] Schubert, A.; Settels, V.; Liu, W. L.; Würthner, F.; Meier, C.; Fink, R. F.; Schindlbeck, S.; Lochbrunner, S.; Engels, B. und Engel, V. (2013): Ultrafast Exciton Self-Trapping upon Geometry Deformation in Perylene-Based Molecular Aggregates, *Journal of Physical Chemistry Letters* (Band 4), Nr. 5, Seite 792-796
- [80] Kamm, V.; Battagliarin, G.; Howard, I. A.; Pisula, W.; Mavrinskiy, A.; Li, C.; Müllen, K. und Laquai, F. (2011): Polythiophene:Perylene Diimide Solar Cells - the Impact of Alkyl-Substitution on the Photovoltaic Performance, *Advanced Energy Materials* (Band 1), Nr. 2, Seite 297-302

- [81] Thompson, B. C. und Frechet, J. M. J. (2008): Organic photovoltaics - Polymerfullerene composite solar cells, *Angewandte Chemie-International Edition* (Band 47), Nr. 1, Seite 58-77
- [82] Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J. S.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K. und Yang, Y. (2005): High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, *Nature Materials* (Band 4), Nr. 11, Seite 864-868
- [83] Ma, W. L.; Yang, C. Y.; Gong, X.; Lee, K. und Heeger, A. J. (2005): Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology, *Advanced Functional Materials* (Band 15), Nr. 10, Seite 1617-1622
- [84] Kim, J. Y.; Kim, S. H.; Lee, H. H.; Lee, K.; Ma, W. L.; Gong, X. und Heeger, A. J. (2006): New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer, *Advanced Materials* (Band 18), Nr. 5, Seite 572-+
- [85] Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J. und Bazan, G. C. (2007): Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols, *Nature Materials* (Band 6), Nr. 7, Seite 497-500
- [86] He, Y. J.; Chen, H. Y.; Hou, J. H. und Li, Y. F. (2010): Indene-C-60 Bisadduct: A New Acceptor for High-Performance Polymer Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society* (Band 132), Nr. 4, Seite 1377-1382
- [87] Wen, Y. G. und Liu, Y. Q. (2010): Recent Progress in n-Channel Organic Thin-Film Transistors, *Advanced Materials* (Band 22), Nr. 12, Seite 1331-1345
- [88] Hou, J. H.; Chen, H. Y.; Zhang, S. Q.; Li, G. und Yang, Y. (2008): Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of a Low Band Gap Polymer Based on Silole-Containing Polythiophenes and 2,1,3-Benzothiadiazole, *Journal of the American Chemical Society* (Band 130), Nr. 48, Seite 16144-+
- [89] Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z. G.; Waller, D.; Gaudiana, R. und Brabec, C. (2006): High photovoltaic performance of a low-bandgap polymer, *Advanced Materials* (Band 18), Nr. 21, Seite 2884-+
- [90] Howard, I. A.; Laquai, F.; Keivanidis, P. E.; Friend, R. H. und Greenham, N. C. (2009): Perylene Tetracarboxydiimide as an Electron Acceptor in Organic Solar Cells: A Study of Charge Generation and Recombination, *Journal of Physical Chemistry C* (Band 113), Nr. 50, Seite 21225-21232
- [91] van Bavel, S. S.; Sourty, E.; de With, G. und Loos, J. (2009): Three-Dimensional Nanoscale Organization of Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells, *Nano Letters* (Band 9), Nr. 2, Seite 507-513

- [92] Padinger, F.; Rittberger, R. S. und Sariciftci, N. S. (2003): Effects of postproduction treatment on plastic solar cells, *Advanced Functional Materials* (Band 13), Nr. 1, Seite 85-88
- [93] Li, J. L.; Dierschke, F.; Wu, J. S.; Grimsdale, A. C. und Müllen, K. (2006): Poly(2,7-carbazole) and perylene tetracarboxydiimide: a promising donor/acceptor pair for polymer solar cells, *Journal of Materials Chemistry* (Band 16), Nr. 1, Seite 96-100
- [94] Dittmer, J. J.; Marseglia, E. A. und Friend, R. H. (2000): Electron trapping in dye/polymer blend photovoltaic cells, *Advanced Materials* (Band 12), Nr. 17, Seite 1270-+
- [95] Beckers, E. H. A.; Meskers, S. C. J.; Schenning, A. P. H. J.; Chen, Z. J.; Würthner, F.; Marsal, P.; Beljonne, D.; Cornil, J. und Janssen, R. A. J. (2006): Influence of intermolecular orientation on the photoinduced charge transfer kinetics in self-assembled aggregates of donor-acceptor arrays, *Journal of the American Chemical Society* (Band 128), Nr. 2, Seite 649-657
- [96] Nolde, F.; Pisula, W.; Müller, S.; Kohl, C. und Müllen, K. (2006): Synthesis and self-organization of core-extended perylene tetracarboxydiimides with branched alkyl substituents, *Chemistry of Materials* (Band 18), Nr. 16, Seite 3715-3725
- [97] Mauer, R.; Kastler, M. und Laquai, F. (2010): The Impact of Polymer Regioregularity on Charge Transport and Efficiency of P3HT:PCBM Photovoltaic Devices, *Advanced Functional Materials* (Band 20), Nr. 13, Seite 2085-2092
- [98] Kim, Y.; Cook, S.; Tuladhar, S. M.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Giles, M.; McCulloch, I.; Ha, C. S. und Ree, M. (2006): A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells, *Nature Materials* (Band 5), Nr. 3, Seite 197-203
- [99] Jin, S. H.; Naidu, B. V. K.; Jeon, H. S.; Park, S. M.; Park, J. S.; Kim, S. C.; Lee, J. W. und Gal, Y. S. (2007): Optimization of process parameters for high-efficiency polymer photovoltaic devices based on P3HT : PCBM system, *Solar Energy Materials and Solar Cells* (Band 91), Nr. 13, Seite 1187-1193
- [100] Cai, W. Z.; Gong, X. und Cao, Y. (2010): Polymer solar cells: Recent development and possible routes for improvement in the performance, *Solar Energy Materials and Solar Cells* (Band 94), Nr. 2, Seite 114-127
- [101] Facchetti, A. (2011): pi-Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications, *Chemistry of Materials* (Band 23), Nr. 3, Seite 733-758
- [102] Campoy-Quiles, M.; Ferenczi, T.; Agostinelli, T.; Etchegoin, P. G.; Kim, Y.; Anthopoulos, T. D.; Stavrinou, P. N.; Bradley, D. D. C. und Nelson, J. (2008): Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in

- polymer: fullerene solar cell blends, *Nature Materials* (Band 7), Nr. 2, Seite 158-164
- [103] Schwenn, P. E.; Gui, K.; Nardes, A. M.; Krueger, K. B.; Lee, K. H.; Mutkins, K.; Rubinstein-Dunlop, H.; Shaw, P. E.; Kopidakis, N.; Burn, P. L. und Meredith, P. (2011): A Small Molecule Non-fullerene Electron Acceptor for Organic Solar Cells, *Advanced Energy Materials* (Band 1), Nr. 1, Seite 73-81
- [104] Bloking, J. T.; Han, X.; Higgs, A. T.; Kastrop, J. P.; Pandey, L.; Norton, J. E.; Risko, C.; Chen, C. E.; Bredas, J. L.; McGehee, M. D. und Sellinger, A. (2011): Solution-Processed Organic Solar Cells with Power Conversion Efficiencies of 2.5% using Benzothiadiazole/Imide-Based Acceptors, *Chemistry of Materials* (Band 23), Nr. 24, Seite 5484-5490
- [105] Zhou, E. J.; Cong, J. Z.; Wei, Q. S.; Tajima, K.; Yang, C. H. und Hashimoto, K. (2011): All-Polymer Solar Cells from Perylene Diimide Based Copolymers: Material Design and Phase Separation Control (vol 50, pg 2799, 2011), *Angewandte Chemie-International Edition* (Band 50), Nr. 35
- [106] Beiley, Z. M.; Hoke, E. T.; Noriega, R.; Dacuna, J.; Burkhard, G. F.; Bartelt, J. A.; Salleo, A.; Toney, M. F. und McGehee, M. D. (2011): Morphology-Dependent Trap Formation in High Performance Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells, *Advanced Energy Materials* (Band 1), Nr. 5, Seite 954-962
- [107] Burkhard, G. F.; Hoke, E. T. und McGehee, M. D. (2010): Accounting for Interference, Scattering, and Electrode Absorption to Make Accurate Internal Quantum Efficiency Measurements in Organic and Other Thin Solar Cells, *Advanced Materials* (Band 22), Nr. 30, Seite 3293-+
- [108] Blouin, N.; Michaud, A. und Leclerc, M. (2007): A low-bandgap poly(2,7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cells, *Advanced Materials* (Band 19), Nr. 17, Seite 2295-+
- [109] Brenner, T. J. K.; Li, Z. und McNeill, C. R. (2011): Phase-Dependent Photocurrent Generation in Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells, *Journal of Physical Chemistry C* (Band 115), Nr. 44, Seite 22075-22083
- [110] Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J. und Brabec, C. L. (2006): Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency, *Advanced Materials* (Band 18), Nr. 6, Seite 789-+
- [111] Mihailetchi, V. D.; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C. und Rispen, M. T. (2003): Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer : fullerene bulk heterojunction solar cells, *Journal of Applied Physics* (Band 94), Nr. 10, Seite 6849-6854

- [112] Scott, J. C. und Malliaras, G. G. (1999): Charge injection and recombination at the metal-organic interface, *Chemical Physics Letters* (Band 299), Nr. 2, Seite 115-119
- [113] Shen, Y. L.; Klein, M. W.; Jacobs, D. B.; Scott, J. C. und Malliaras, G. G. (2001): Mobility-dependent charge injection into an organic semiconductor, *Physical Review Letters* (Band 86), Nr. 17, Seite 3867-3870
- [114] Maurano, A.; Hamilton, R.; Shuttle, C. G.; Ballantyne, A. M.; Nelson, J.; O'Regan, B.; Zhang, W. M.; McCulloch, I.; Azimi, H.; Morana, M.; Brabec, C. J. und Durrant, J. R. (2010): Recombination Dynamics as a Key Determinant of Open Circuit Voltage in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells: A Comparison of Four Different Donor Polymers, *Advanced Materials* (Band 22), Nr. 44, Seite 4987-+
- [115] Yoo, S.; Domercq, B. und Kippelen, B. (2005): Intensity-dependent equivalent circuit parameters of organic solar cells based on pentacene and C-60, *Journal of Applied Physics* (Band 97), Nr. 10
- [116] Schilinsky, P.; Asawapirom, U.; Scherf, U.; Biele, M. und Brabec, C. J. (2005): Influence of the molecular weight of poly(3-hexylthiophene) on the performance of bulk heterojunction solar cells, *Chemistry of Materials* (Band 17), Nr. 8, Seite 2175-2180
- [117] Nelson, Jenny (2003): *The Physics of Solar Cells*, Imperial College Press, London
- [118] Irwin, M. D.; Buchholz, B.; Hains, A. W.; Chang, R. P. H. und Marks, T. J. (2008): p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* (Band 105), Nr. 8, Seite 2783-2787
- [119] Sengupta, E.; Domanski, A. L.; Weber, S. A. L.; Untch, M. B.; Butt, H. J.; Sauermann, T.; Egelhaaf, H. J. und Berger, R. (2011): Photoinduced Degradation Studies of Organic Solar Cell Materials Using Kelvin Probe Force and Conductive Scanning Force Microscopy, *Journal of Physical Chemistry C* (Band 115), Nr. 40, Seite 19994-20001
- [120] Goh, C.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N. und Frechet, J. M. J. (2005): Molecular-weight-dependent mobilities in regioregular poly(3-hexylthiophene) diodes, *Applied Physics Letters* (Band 86), Nr. 12
- [121] Rhoderick, E. H. (1982): Metal-Semiconductor Contacts, *Iee Proceedings-I Communications Speech and Vision* (Band 129), Nr. 1, Seite 1-14
- [122] Mauer, R.; Howard, I. A. und Laquai, F. (2010): Effect of Nongeminate Recombination on Fill Factor in Polythiophene/Methanofullerene Organic Solar Cells, *Journal of Physical Chemistry Letters* (Band 1), Nr. 24, Seite 3500-3505

- [123] Shuttle, C. G.; Hamilton, R.; O'Regan, B. C.; Nelson, J. und Durrant, J. R. (2010): Charge-density-based analysis of the current-voltage response of polythiophene/fullerene photovoltaic devices, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* (Band 107), Nr. 38, Seite 16448-16452
- [124] Jaumot, J.; Gargallo, R.; de Juan, A. und Tauler, R. (2005): A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* (Band 76), Nr. 1, Seite 101-110
- [125] Pensack, R. D.; Guo, C. H.; Vakhshouri, K.; Gomez, E. D. und Asbury, J. B. (2012): Influence of Acceptor Structure on Barriers to Charge Separation in Organic Photovoltaic Materials, *Journal of Physical Chemistry C* (Band 116), Nr. 7, Seite 4824-4831
- [126] Li, C. und Wonneberger, H. (2012): Perylene Imides for Organic Photovoltaics: Yesterday, Today, and Tomorrow, *Advanced Materials* (Band 24), Nr. 5, Seite 613-636
- [127] Oo, T. Z.; Mathews, N.; Tam, T. L.; Xing, G. C.; Sum, T. C.; Sellinger, A.; Wong, L. H. und Mhaisalkar, S. G. (2010): Investigation of photophysical, morphological and photovoltaic behavior of poly(p-phenylene vinylene) based polymer/oligomer blends, *Thin Solid Films* (Band 518), Nr. 18, Seite 5292-5299
- [128] Camaioni, N.; Ridolfi, G.; Fattori, V.; Favaretto, L. und Barbarella, G. (2004): Oligothiophene-S,S-dioxides as a class of electron-acceptor materials for organic photovoltaics, *Applied Physics Letters* (Band 84), Nr. 11, Seite 1901-1903
- [129] Rajaram, S.; Shivanna, R.; Kandappa, S. K. und Narayan, K. S. (2012): Nonplanar Perylene Diimides as Potential Alternatives to Fullerenes in Organic Solar Cells, *Journal of Physical Chemistry Letters* (Band 3), Nr. 17, Seite 2405-2408
- [130] Holcombe, T. W.; Norton, J. E.; Rivnay, J.; Woo, C. H.; Goris, L.; Piliago, C.; Griffini, G.; Sellinger, A.; Bredas, J. L.; Salleo, A. und Frechet, J. M. J. (2011): Steric Control of the Donor/Acceptor Interface: Implications in Organic Photovoltaic Charge Generation, *Journal of the American Chemical Society* (Band 133), Nr. 31, Seite 12106-12114
- [131] Sharma, G. D.; Suresh, P.; Mikroyannidis, J. A. und Stylianakis, M. M. (2010): Efficient bulk heterojunction devices based on phenylenevinylene small molecule and perylene-pyrene bisimide, *Journal of Materials Chemistry* (Band 20), Nr. 3, Seite 561-567
- [132] Mikroyannidis, J. A.; Suresh, P. und Sharma, G. D. (2010): Synthesis of a perylene bisimide with acetonaphthopyrazine dicarbonitrile terminal moieties for photovoltaic applications, *Synthetic Metals* (Band 160), Nr. 9-10, Seite 932-938

- [133] van der Poll, T. S.; Love, J. A.; Nguyen, T. Q. und Bazan, G. C. (2012): Non-Basic High-Performance Molecules for Solution-Processed Organic Solar Cells, *Advanced Materials* (Band 24), Nr. 27, Seite 3646-3649
- [134] Sharenko, A.; Proctor, C.M.; van der Poll, T. S.; Henson, Z. B.; Nguyen, T. und Bazan, G. C. (2013): A High Performing Solution Processed Small Molecule:Perylene Diimide Bulk Heterojunction Solar Cell, *Advanced Materials*

WISSENSCHAFTLICHE VERÖFFENTLICHUNGEN

Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Journalen

Keivanidis P.E.; Kamm V.; Dyer–Smith C.; Zhang W.; Laquai F.; McCulloch I.; Bradley D.D.C.; Nelson J. 2010: Delayed luminescence spectroscopy of organic photovoltaic binary blends: probing the emissive non-geminate charge recombination, *Advanced Materials* (Band 22), Nr. 45, Seite 5183-5187.

Kamm, V.; Battagliarin, G.; Howard, I. A.; Pisula, W.; Mavrinskiy, A.; Li, C.; Müllen, K. und Laquai, F. (2011): Polythiophene:Perylene Diimide Solar Cells - the Impact of Alkyl-Substitution on the Photovoltaic Performance, *Advanced Energy Materials* (Band 1), Nr. 2, Seite 297-302 (Titelseite)

Keivanidis P.E.; Kamm V.; Zhang W.; Floudas G.; Laquai F.; McCulloch I.; Bradley D.D.C.; Nelson J. (2011): Correlating emissive non-geminate charge recombination dynamics with photocurrent generation efficiency in polymer:perylene diimide organic photovoltaic blend films, *Advanced Functional Materials* (Band 22), Nr. 11, Seite 2318-2326

Dössel L.F.; Kamm V.; Howard I.A.; Laquai F.; Pisula W.; Feng X.; Li C.; Takase M.; Kudernac T.; De Feyter S.; Müllen K. (2012): Synthesis and Controlled Self-Assembly of Covalently Linked Hexa-peri-hexabenzocoronene / Perylene Diimide Dyads as Models to Study Fundamental Energy- and Electron Transfer Processes, *J. Am. Chem. Soc.* (Band 134), Nr. 13, Seite 5876–5886

Konferenzbeiträge

- Vortrag bei der Winterschool on Organic Electronics, März 2010, Donnersbach, Österreich
- Vortrag bei der PacificChem, Dezember 2010, Honolulu, Hawaii
- Poster Präsentation in dem IRTG-Seminar, Januar 2011, Seoul, Korea
- Vortrag bei der DPG Frühjahrstagung, März 2011, Dresden, Deutschland
- Vortrag in dem IRTG Seminar, Juli 2011, Mainz, Deutschland
- Poster Präsentation in dem IRTG-Seminar, November 2011, Jeju, Korea
- Poster bei der DPG Frühjahrstagung, März 2012, Berlin, Deutschland

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

A	Akzeptor
BHJ	Bulk Heterojunction
D	Donator
DOS	Density Of States (Zustandsdichte)
EQE	Externe Quanteneffizienz
FF	Füllfaktor
GSB	Ground State Bleach (Grundzustandsausbleichen)
HBC	Hexa-peri-benzocoronen
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IR	Infrarot
ISC	Inter-System-Crossing
ITO	Indium Tin Oxide
J_{sc}	Short-Circuit Current (Kurzschlussstrom)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MDG	Millenium Development Goals (Milleniumsziele)
MPP	Maximum Power Point
Nd:YAG	Neobdym dotiertes Yttrium Aluminium Granat
OD	Optische Dichte
OPA	Optical Parametric Amplifier
OPO	Optical Parametric Oscillator
OPV	Organic Photovoltaics
P3HT	Poly(3-hexylthiophene)
PCBM	[6,6] Phenyl C61 Butyric Acid Methyl Ester
PCDTBT	Poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]
PCz	Polycarbazol
PDI	Perylendiimid
PEDOT:PSS	Poly(ethylenedioxythiophene):polystyrenesulphonic acid
PL	Photolumineszenz
QE	Quanteneffizienz
RR	Regioregular

SE	Stimulierte Emission
SMU	Source Measure Unit
TA	Transiente Absorption
UV	Ultraviolett
VIS	Visible (sichtbar)
V_{oc}	Open-Circuit Voltage

