



UNIVERSITÄT  
BAYREUTH

UMWELTnanoTECH

Projektverbund · Umweltverträgliche  
Anwendungen der Nanotechnologie

Abschlussbericht Teilprojekt TP3

# Bessere Effizienz und Stabilität organischer Halbleiterschichten

## Projektverbund

Umweltverträgliche Anwendungen der Nanotechnologie

## Auftraggeber

Bayerisches Staatsministerium für  
Umwelt und Verbraucherschutz  
Rosenkavalierplatz 2  
81925 München

## Projektnehmer

Universität Bayreuth  
Angewandte Funktionspolymere  
Prof. Dr. Mukundan Thelakkat  
Universitätsstr. 30  
95440 Bayreuth

Web: [www.afupo.de](http://www.afupo.de)

## Berichtszeitraum:

1. September 2014 bis 31. Juli 2016

finanziert durch  
Bayerisches Staatsministerium für  
Umwelt und Verbraucherschutz



## Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>2</b>
<b>1 Abstract.....</b>	<b>3</b>
<b>2 Einleitung.....</b>	<b>4</b>
<b>3 Aufgabenstellung.....</b>	<b>4</b>
<b>4 Planung und Ablauf der Arbeiten.....</b>	<b>5</b>
<b>5 Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>6</b>
5.1 Wasser- oder alkohollösliche Donor- und Akzeptormaterialien.....	6
5.1.1 Donormaterialien: konjugierte Polyelektrolyte.....	6
5.1.2 Donormaterialien: konjugiertes PDPP Polymer.....	9
5.1.3 Akzeptormaterialien: polare Fullerenmonoaddukte.....	10
5.1.4 Anwendungen in Solarzellen.....	16
5.2 Stabilisierung der Morphologie durch Vernetzung.....	19
5.3 Stabilisierung der Morphologie mittels Blockcopolymeren.....	22
5.4 Scale-up von Materialien durch Mikrowellen und Flow-Reaktion.....	26
5.4.1 Stille Polykondensation.....	27
5.4.2 Suzuki Polykondensation.....	28
5.5 Optimierung der Kathodenzwischenschicht.....	30
<b>6 Zusammenfassung.....</b>	<b>33</b>
<b>7 Publikationen im Rahmen des Projektes.....</b>	<b>34</b>
<b>8 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>36</b>

## 1 Abstract

Im Rahmen dieses Projektes konnten bereits im ersten Jahr erfolgsversprechende, wasser- oder alkohollösliche Donor- und Akzeptormaterialien synthetisiert werden. Als Donormaterialien wurden P3HT-basierende konjugierte Polyelektrolyte synthetisiert, charakterisiert und Ladungsträgermobilität mittels SCLC und Impedanzspektroskopie untersucht. Um in nicht-chlorierten Lösungsmitteln verarbeitbare Akzeptormaterialien zu erreichen, wurden Fullerenmonoaddukte, die polare Oligoethylenglykolgruppen tragen, synthetisiert. Die hervorragende Löslichkeit in THF, Aceton und Ethylacetat zeichnen diese neuen Fullerenderivate aus. Dadurch ist eine umweltfreundliche Prozessierung der gesamten aktiven Schicht aus nicht-chlorierten Lösungsmitteln gewährleistet.

Im zweiten Jahr dieses Projektes wurde der Einfluss des Gegenkations des modifizierten P3HTs auf die Aggregation dieses Polymers untersucht. Hierfür wurde in die Seitenkette des Polymers ein kleineres Gegenkation eingeführt und mittels UV-vis und Fluoreszenzspektroskopie auf dessen Aggregation geprüft. Die Einführung des kleinen Gegenions kann einen Einfluss auf die Aggregation der Polymerketten und somit auf deren Leitfähigkeit haben. Außerdem wurde ein neues, nicht ionisches Lochtransportpolymer, PDPP[Py]<sub>2</sub>-T synthetisiert und charakterisiert, um Solarzellen aus THF herstellen zu können.

Im Bereich der Akzeptormaterialien wurde zum einen die Charakterisierung der bereits im Vorjahr synthetisierter Verbindungen, zum anderen die Synthese weiterer Fullerenderivate diesmal auch mit C<sub>70</sub> Kern, durchgeführt. Durch Space-charge-limited-current (SCLC) Messungen für „electron-only devices“ wurde die Elektronenmobilität eines bereits synthetisierten Fullerenderivats bestimmt. Als Referenz wurde hierbei eine Zelle mit PC<sub>61</sub>BM parallel hergestellt und gemessen. Das neu synthetisierte Fullerenderivat zeigte hierbei eine mit PC<sub>61</sub>BM vergleichbar hohe Ladungsträgermobilität.

Im dritten Jahr arbeiteten wir an Ansätzen, um die Morphologie der Polymer-Fulleren-Mischungen zu stabilisieren. Daher stellten wir ein Konzept für die Gestaltung von vernetzbaren halbleitenden Polymeren vor, das auf einer modularen Tercopolymerisation basiert. Dieses zeichnet sich durch geringen Syntheseaufwand, leichte Zugänglichkeit und eine breite Palette von Anwendungen aus. Dies ebnete den Weg für eine effektive Synthese von verschiedenen Low-Bandgap-Copolymeren mit inhärenter Vernetzbarkeit ohne dass zusätzliche Syntheseschritte und Modifikationen der jeweiligen elektronenreichen oder elektronenarmen Monomere notwendig waren. Abgesehen davon, arbeiteten wir auch auf dem Gebiet der Synthese von effizienten Blockcopolymeren, da sie sich in gut definierte stabile nanoskalige BHJ-Morphologien selbst anordnen. Wir synthetisierten eine Reihe aus drei Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren die aus Poly(3-hexylthiophen) (P3HT (20 kg mol<sup>-1</sup>)) als teilkristalliner Donor und einem daran angehängten PC<sub>61</sub>BM Polystyrol-Copolymer als Akzeptor (PPCBM) bestehen.

Diese Blockcopolymere zeigten unabhängig von der Verarbeitungsmethode eine gewünschte Donor-Akzeptor-Nanostruktur von 30-40 nm. Aber die Loch- und Elektronenmobilitäten waren nicht vergleichbar und sollten daher angeglichen werden. Durch das Einmischen von molekularem PCBM in das Blockcopolymer P3HT-b-PPCBM erreichten wir dieses Ziel.

Gleichzeitig konnten wir durch dieses Konzept die gewünschte nanoskalige Morphologie beibehalten.

Ein im Rahmen des Projekts angeschaffter Mikrowellenreaktor wurde zur Optimierung der Reaktionsbedingungen intensiv verwendet. Die Stille und Suzuki Polymerisation konnten erfolgreich auf den Flow-Reaktor übertragen werden.

## 2 Einleitung

Die Errungenschaften auf dem Gebiet der organischen Bulk-Heterojunction Solarzelle basierend auf einem konjugierten Donorpolymer und einem Fullerenderivat als Akzeptormaterial wurden hauptsächlich durch die Optimierung der Absorptionseigenschaften und Energieniveaus des Polymers erzielt [1][2]. Damit erreicht solch eine Polymersolarzelle Wirkungsgrade im Bereich von 10-11 % [3][4]. Bei der Optimierung nanoskaliger Morphologien wurden nur prozessbedingte Parameter wie z.B. Additivierung, Annealing, etc. verwendet. Diese haben wiederum keine morphologische Langzeitstabilität gezeigt [5]. Im Jahr 2016 wurden zusätzlich zu den klassischen Polymer-Fulleren Systemen hocheffiziente Polymer-Polymer Blend entwickelt [6]. Hierbei hat das System einen inhärenten Vorteil bei der langsameren Diffusion von Polymeren ineinander. Dies kann zu einer verbesserten Langzeitstabilität führen.<sup>7</sup> In den letzten zwei Jahren wurden vielversprechende Entwicklungen auf dem Gebiet der nicht-Fulleren-Akzeptoren erzielt [6][7][8][9]. Eine weitere Entwicklung ist die Realisierung von semitransparenten Solarzellen für Anwendungen im häuslichen Bereich oder für gebäudeintegrierte Photovoltaik [10][11]. Hierfür wurden die notwendigen transparenten Elektroden auf verschiedenste Arten hergestellt [12][13].

Im Bereich der Ladungsextraktion gab es neue Entwicklungen bezüglich polarer bzw. aminhaltige Donor- oder Akzeptor-Zwischenschichten [14][15]. Einige hervorragende Ladungsextraktionsschichten sind Poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamin)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PFN), selbstorganisierte Monolagen basierend auf effizienten Ladungstransportmaterialien [2]. Diese Arbeiten weisen auf die Notwendigkeit einer simultanen Optimierung von „light-harvesting“, Ladungstrennung, Ladungstransport und Ladungsextraktion hin. Ein wichtiger Aspekt bei allen diesen Prozessen ist, dass Grenzflächen und Morphologien die Effizienz der Prozesse mitbestimmen.

## 3 Aufgabenstellung

Dieses Projekt beschäftigte sich mit der Herstellung von Halbleiter-Blockcopolymer-Verträglichkeitsvermittlern und endgruppenfunktionalisierter Halbleiterpolymere im großen Maßstab und ihrer Anwendung in der organischen Photovoltaik. Damit soll die Kontrolle der Nanostrukturen/Morphologien in Halbleiter/Fulleren-Blends bzw. Hybridsolarzellen ermöglicht und sowohl der Wirkungsgrad als auch die Langzeitstabilität der Polymerblendsolarzellen

erhöht werden. Die umweltverträgliche Verarbeitung aus nichtchlorierten Lösungsmitteln ist dabei besonders im Fokus.

Im Rahmen dieses Projektes waren die folgenden Aufgaben als Arbeitsschritte vorgesehen:

- 1) Synthese, Charakterisierung und Anwendung von Halbleiter-Blockcopolymeren als Verträglichkeitsvermittler für die Kontrolle der nanoskaligen Morphologie.
- 2) Synthese, Charakterisierung und Anwendung von Endgruppen-funktionalisierten Halbleiterpolymeren in Hybridsystemen.
- 3) Synthese von wasser- oder alkohollöslichen Donor- und Akzeptormaterialien und deren umweltverträgliche Verarbeitung.
- 4) Scale-up von Materialien durch Mikrowellen und Flow-Reaktion.

## 4 Planung und Ablauf der Arbeiten

Im ersten Jahr beschäftigte sich dieses Teilprojekt vor allem mit der Synthese von umweltfreundlich verarbeitbaren wasser- oder alkohollöslichen Donor- und Akzeptormaterialien. Im Bereich der Donormaterialien wurde an die Hexylseitengruppe des am häufigsten verwendeten Poly(3-hexylthiophens) (P3HT) eine Tetrabutylammoniumsulfat eingeführt. Bei den Akzeptormaterialien handelt es sich meistens um Fullerenderivate, die nur in Lösungsmitteln wie Toluol, Chlorbenzol, etc. löslich sind. Um eine Verarbeitbarkeit in Wasser oder Alkohol zu erreichen wurden verschiedene Oligoethylenglykolgruppen als Substituent am C<sub>60</sub>-Fulleren eingeführt.

Im zweiten Jahr sollte genauer auf den Einfluss des Gegenkations des modifizierten P3HTs auf die Aggregation dieses Polymers eingegangen werden. Hierfür wurde anstelle des Tetrabutylammoniumsulfats ein Tetraethylammoniumsulfat in die Seitenkette des P3HT eingeführt. Mit Tetraethylammoniumsulfat wird eine deutlich kleinere Gruppe in die Seitenkette eingeführt. Dies kann einen Einfluss auf die Aggregation der Polymerketten und auch deren Leitfähigkeit zeigen.

Im Bereich der Akzeptormaterialien stand zum einen die Charakterisierung bereits im Vorjahr synthetisierter Verbindungen, zum anderen die Synthese eines weiteren Fullerenderviats diesmal jedoch mit C<sub>70</sub> Kern im Vordergrund.

In den letzten zwei Jahren lag der Fokus auf der Stabilisierung der Bulkheterojunction Morphologie. Für eine Stabilisierung der Blendmorphologien wurden zwei unterschiedliche Konzepte entwickelt. Im ersten Konzept wurde ein allgemeingültiges Prinzip der Vernetzung von konjugierten Polymeren in Polymer-Fulleren neuentwickelt. Dafür wurden unterschiedliche Low-Bandgap Polymere der Klasse Polydiketopyrrolopyrrol (PDPP) mit variierbarem Anteil an Vernetzer synthetisiert. Nach der Vernetzungsreaktion wurden diese Systeme auf ihre

Lösungsmittelbeständigkeit getestet und das Prinzip der Vernetzung in Polymer-Fulleren Blend evaluiert. Im zweiten Konzept wurden maßgeschneiderte Blockcopolymerer als Verträglichkeitsvermittler für Polymer/Fulleren-Blends synthetisiert, um die Nanostrukturen in Bulkheterojunctionzellen einzustellen und die Morphologie zu stabilisieren.

Für ein „Scale-up“ der Halbleitermaterialien wurde darüber hinaus eine Eignung der Synthesen für kontinuierliche Flowreaktorreaktionen getestet. Hier wurden diverse Low-Bandgap Polymere bestehend aus unterschiedlichen Donor-Akzeptor-Einheiten im Flowreaktor synthetisiert. Um die optimierten Bedingungen für Flowreaktionen festzustellen, wurden die jeweiligen Synthesen in Mikrowellenreaktoren optimiert und durchgeführt.

Für die Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeiten der neuen Materialien, wurden Space-Charge-Limited-Current Devices hergestellt. Das Potential der neuen Materialien wurde in Solarzellen mit normaler Geometrie getestet. Darüber hinaus wurden UV-Vis, Fluoreszenz und transiente Absorptionsmessungen durchgeführt, um die Morphologie der Blend-Filme zu untersuchen.

In Prototyp Solarzellen wurden diverse Elektronenextraktionsschichten (Kathodenzwischenschichtmaterialien) getestet und ihre Effizienz in Polymer-Fulleren-Solarzellen verglichen. Im Folgenden wird ein Überblick sowohl über die im Rahmen dieses Projektes bereits synthetisierten neuen Materialien als auch über die untersuchten neuen Aufbauten der Solarzellen gegeben.

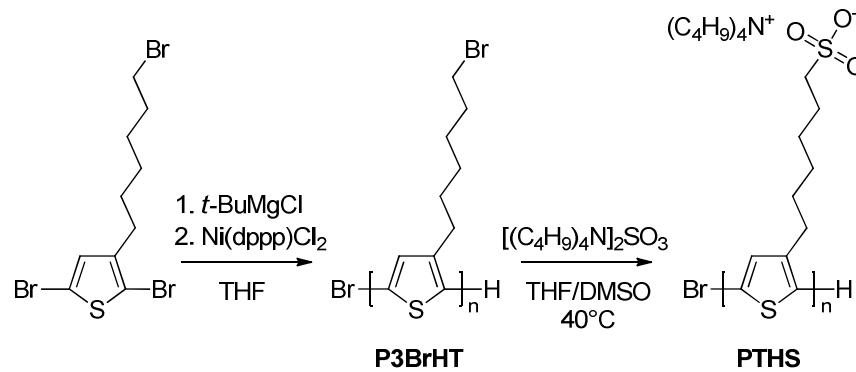
## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Wasser- oder alkohollösliche Donor- und Akzeptormaterialien

Im Rahmen dieses Projektes konnten bereits erste erfolgsversprechende, wasser- oder alkohollösliche Donor- und Akzeptormaterialien synthetisiert werden. Die Ergebnisse auf dem Bereich der Donormaterialien wurden in einem hochrangigen, angesehenen internationalen Journal, Chemistry of Materials, publiziert [16].

#### 5.1.1 Donormaterialien: konjugierte Polyelektrolyte

Das im Projektantrag geplante konjugierte Polymerelektrolyt (CPE) aus der Klasse der Polythiophene, das Tetrabutylammoniumsulfonat als Seitengruppen trägt, wurde erfolgreich mittels „Kumada Catalyst Transfer Polymerization“ und anschließender polymeranaloger Umwandlung hergestellt (**Abbildung 1**). Hierbei war es uns möglich eine hohe Regioregularität von über 95 % und enge Molekulargewichtsverteilungen zu erhalten. Des Weiteren sind wir in der Lage das Molekulargewicht bei der Synthese genau einzustellen.

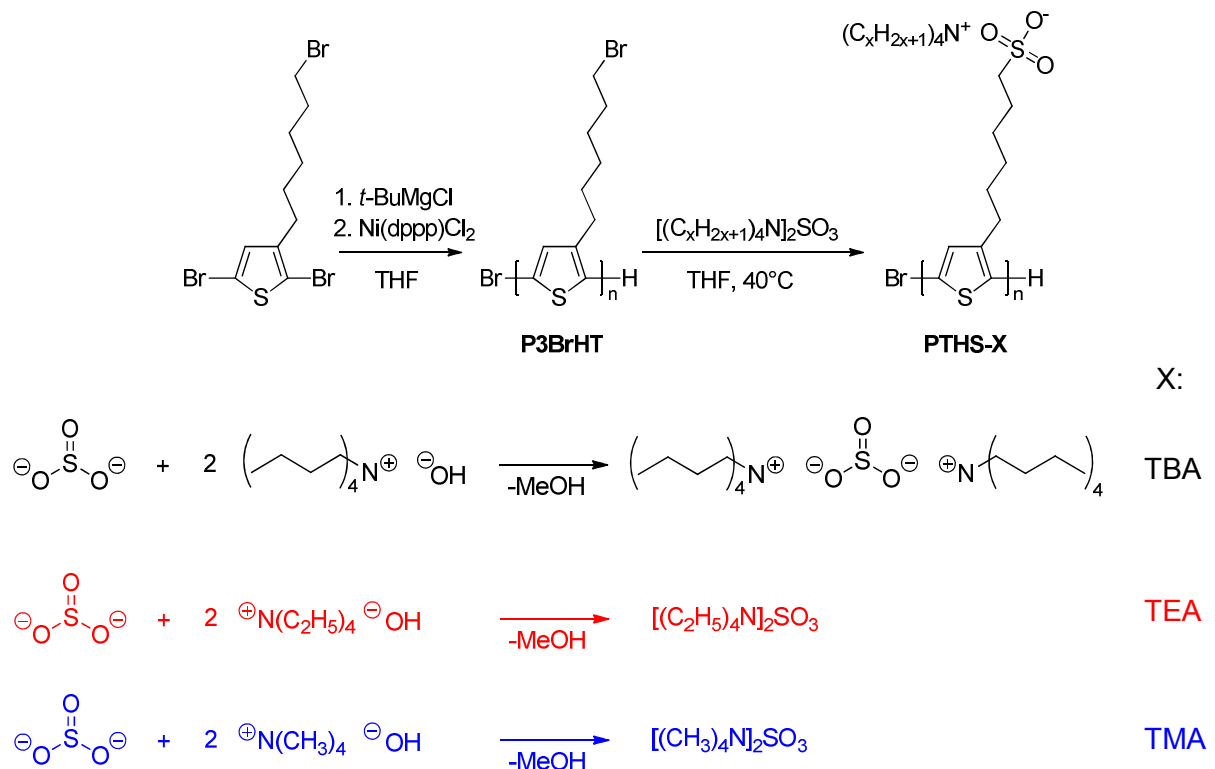
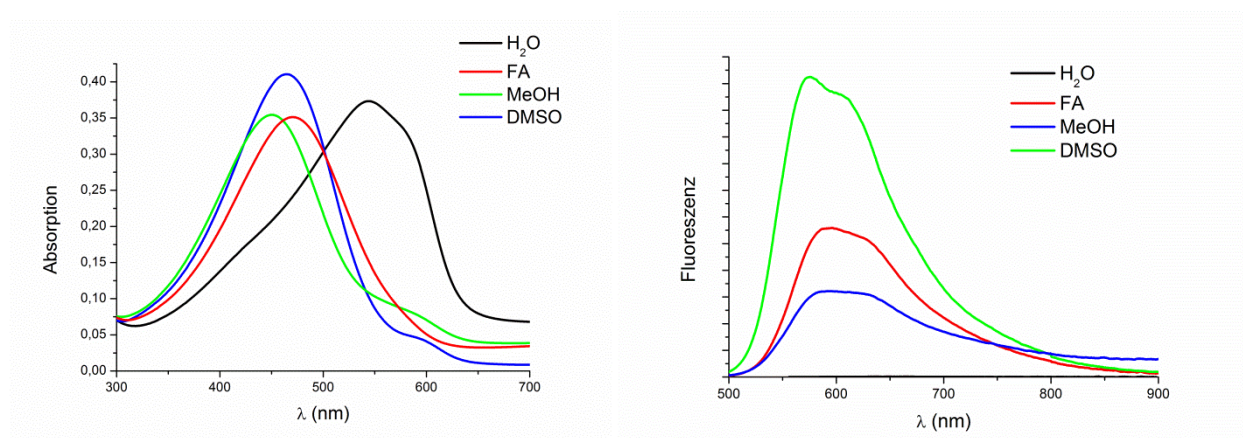


**Abbildung 1:** Verwendete Syntheseroute von regioregularen, wasserlöslichen Poly(6-thiophen-3-yl)hexan-1-sulfonaten (PTHS).

Für die Lochleiternobilitätsmessung wurde repräsentativ das aggregierte Polyelektrolyt mit einem Molekulargewicht von 41 kg/mol verwendet. Als Lochleiternobilität wurde  $(1,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  erhalten. Diese ist damit fast um vier Zehnerpotenzen höher als für bereits aus der Literatur bekannten konjugierten Polyelektrolyten auf Polythiophen Basis.[16] Zusätzlich zeigte es in unseren Messungen eine höhere Mobilität als hochkristallines P3HT und weist damit eine der bisher höchsten publizierten Mobilitäten für konjugierte Systeme auf [17][18][19][20].

Des Weiteren wurde mittels Impedanzspektroskopie der Ladungstransportmechanismus in dünnen PTHS-Filmen bei Frequenzen von 10 MHz bis 0,1 MHz untersucht. Die spezifische Leitfähigkeit des Materials wurde durch Extrapolation der Messwerte auf die Realachse  $Z'$  abgeschätzt. Diese beträgt  $(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  und ist damit höher als für regioregulares P3HT ( $10^{-6} - 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) [21][22].

Um den Einfluss des Gegenkations weiter zu untersuchen, wurden zwei weitere PTHS, eines mit Tetraethylammonium- (PTHS-TEA) und eines mit Tetramethylammonium- (PTHS-TMA) anstelle des Tetrabutylammonium-Gegenions (PTHS-TBA) erfolgreich synthetisiert. Hierbei wurde für die Substitution anstatt des Tetrabutylammoniumsulfits Tetraethylammoniumsulfid bzw. Tetramethylammoniumsulfid verwendet. Um diese miteinander vergleichen zu können, wurde hierfür eine neue Charge an Precursorpolymer mit einem Molekulargewicht von 18 kg/mol hergestellt, das sowohl für die Substitution mit Tetrabutylammoniumsulfid als auch mit Tetraethylammoniumsulfid und Tetramethylammoniumsulfid unter denselben Reaktionsbedingungen verwendet wurde. Anstelle einer THF/DMSO Mischung, die wir in der publizierten Arbeit verwendet haben, wurde für die polymeranaloge Umsetzung reines THF als Lösungsmittel verwendet. Ein Syntheschema ist in **Abbildung 2** gezeigt.

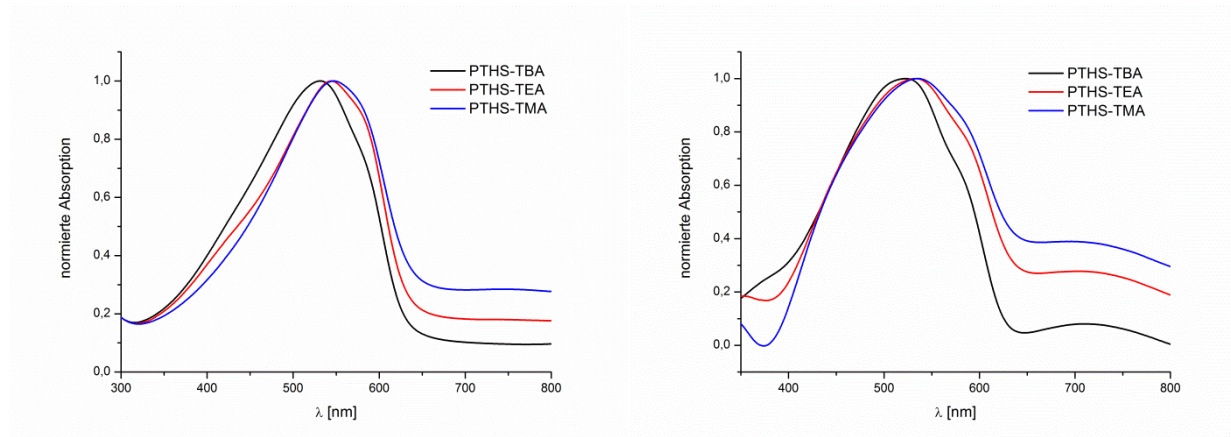
**Abbildung 2:** Synthese von PTHS-TBA, PTHS-TEA und PTHS-TMA.**Abbildung 3:** Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektrum (rechts) von PTHS-TEA in Wasser (H<sub>2</sub>O), Formamid (FA), Methanol (MeOH) und Dimethylsulfoxid (DMSO) mit einer Konzentration von 20 mg/L.

Die drei synthetisierten PTHS-Systeme zeigen einen klaren Unterschied in ihren Absorptions- und Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels. Repräsentativ sind in **Abbildung 3** die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von PTHS-TEA in verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt. Dieselben Trends sind für PTHS-TBA und PTHS-TMA zu erkennen. In MeOH zeigt sich die größte Verschiebung des Maximums auf 450 nm. Die aggregierte Form wird durch eine Schulter im Bereich von 590 nm repräsentiert. In DMSO zeigt sich für PTHS-TEA und PTHS-TBA ebenfalls eine Schulter. Von PTHS-TMA konnte in DMSO kein Spektrum aufgenommen werden, da es in diesem Lösungsmittel nicht gelöst werden konnte. In Formamid tritt hingegen nur ein Maximum auf. Dies deutet auf unaggre-



gierte Ketten hin. Aufgrund der vorliegenden aggregierten Ketten in Wasser, ist die Fluoreszenz der PTHS-Systeme hier vollständig gequencht. Während in DMSO eine starke Fluoreszenz auftritt, fällt diese in Formamid und MeOH deutlich geringer aus.

Des Weiteren wurden die optischen Eigenschaften der unterschiedlichen PTHS-Systeme, sowohl in wässriger Lösung als auch im Film miteinander verglichen (**Abbildung 4**).



**Abbildung 4:** Absorptionsspektren von PTHS-TBA, PTHS-TEA und PTHS-TMA in einer 20 mg/L wässrigen Lösung (links) und als schleuderbeschichteter Film (rechts).

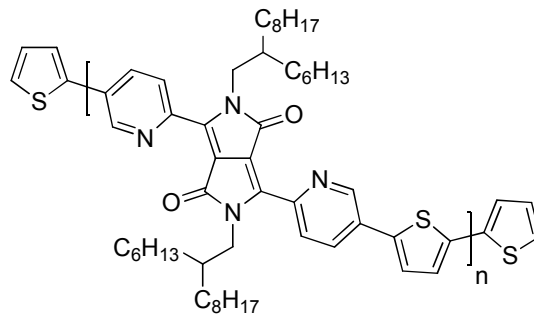
Wie bereits erwähnt, unterschieden sich die Absorptionsspektren der drei PTHS-Systeme in wässriger Lösung nur wenig. Gut erkennbar ist die auftretende Schulter, die auf aggregierte Ketten hindeutet. Die Fluoreszenz ist in allen drei PTHS-Systemen in wässriger Lösung komplett gequencht. Dies ist ebenfalls ein Indiz für Aggregation.

Für die Filmpräparation wurden für PTHS-TBA und PTHS-TEA 2,5 wt%-ige Lösungen verwendet. PTHS-TMA zeigt gegenüber den PTHS-Systemen mit größeren Gegenionen eine schlechtere Wasserlöslichkeit und wurde aufgrund dessen aus einer 1 wt%-igen Lösung schleuderbeschichtet. Auch hier sehen sich die Absorptionsspektren der PTHS-Systeme ähnlich. Im Vergleich zu denjenigen in Lösung fällt eine Verbreiterung des Spektrums auf.

### 5.1.2 Donormaterialien: konjugiertes PDPP Polymer

Ein weiteres im Rahmen dieses Projektes synthetisiertes lösliches Donormaterial stellt ein Polymer aus der Klasse der Polydiketopyrrolopyrrole (PDPPs) dar. Die hauptsächlich in der Literatur beschriebenen PDPPs besitzen jeweils einen Thiophen-Ring T an den Seiten des DPP-Kerns und werden mit verschiedenen Comonomeren  $M_{co}$  polymerisiert, um zu Polymeren der Struktur  $PDPP[T]_2-M_{co}$  zu gelangen. Diese Polymere sind allerdings generell aufgrund der hohen Planarität ihres Polymer-Rückgrats extrem kristallin und fast ausschließlich nur in chlorierten Lösungsmitteln wie Chloroform, Dichlorbenzol oder Tetrachlorethylen löslich. Aus diesem Grund haben wir die Thiophen-Aromaten am DPP Kern durch Pyridin (Py) ersetzt. Es hat sich herausgestellt, dass diese Pyridin-Derivate mit dem allgemeinen Acronym  $PDPP[Py]_2-M_{co}$  deutlich besser in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Für die Anwendung als Donor-Material in organischen Solarzellen wurde dieser Baustein mit dem elektronenreichen Thiophen copolymerisiert, um die nötigen Energieniveaus zu realisieren. Das hieraus erhaltene Material  $PDPP[Py]_2-T$  besitzt ein  $M_n$  von 19,6 kg/mol

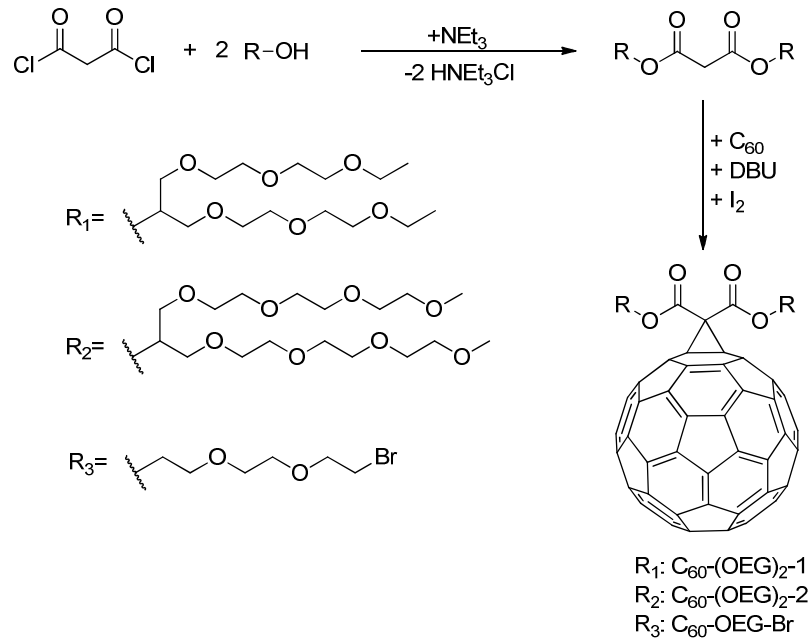
(Polydispersität = 2,8) (siehe **Abbildung 5**) und zeigt in der Tat eine deutlich bessere Löslichkeit in gewöhnlichen, nicht-chlorierten organischen Lösungsmitteln wie z.B. THF als die bisher literaturbekannten Thiophen-flankierten PDPPs [23]. Dieses Polymer wurde als Donormaterial in Kombination mit dem Akzeptormaterial  $C_{60}$ -(OEG)<sub>2</sub>-1 (siehe **Abschnitt 5.1.3**) in Polymer-Fulleren-Solarzellen getestet (siehe **Abschnitt 5.1.4**).



**Abbildung 5:** Chemische Struktur von PDPP[Py]<sub>2</sub>-T. Das Polymer wurde mittels Stille-Polykondensation hergestellt und mit Thiophen terminiert.  $M_n = 19,6\text{kg/mol}$  und Polydispersität = 2,8.

### 5.1.3 Akzeptormaterialien: polare Fullerenmonoaddukte

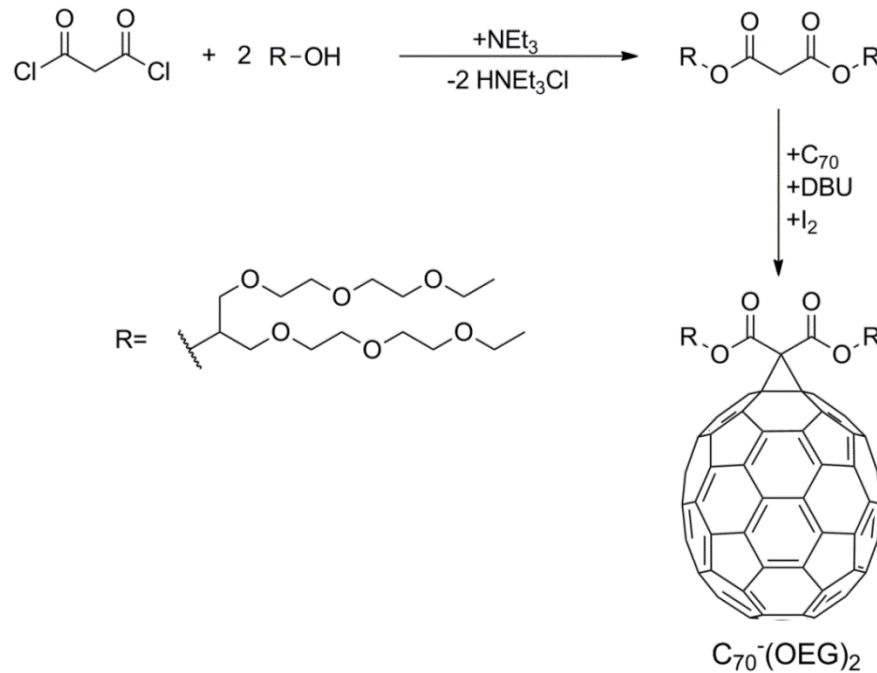
Bei Akzeptormaterialien handelt es sich in der Regel um Fullerenderivate, die nur in Lösungsmitteln wie Toluol, Chlorbenzol, etc. löslich sind. Ein Hauptziel dieses Projektes war die Synthese von neuen Fullerenderivaten, die aus nicht-chlorierten organischen Lösungsmitteln wie z.B. THF verarbeitbar sind. Bei der Strukturmodifizierung wird darauf Wert gelegt, dass nur Monoaddukte und keine höheren Analoga entstehen, da die elektronischen Eigenschaften (HOMO/ LUMO-Werte) sonst drastisch verändert würden. Hier konnten wir bereits im ersten Jahr dieses Projekts durch Addition von unterschiedlichen Oligoethylenglykol-Gruppen an das Fulleren erfolgreich zwei  $C_{60}$ -Monoaddukte synthetisieren  $C_{60}$ -(OEG)<sub>2</sub>-1 und  $C_{60}$ -(OEG)<sub>2</sub>-2.



**Abbildung 6:** Reaktionsschema der synthetisierten  $\text{C}_{60}$ -Fullerenderivate  $\text{C}_{60}-(\text{OEG})_2-1$ ,  $\text{C}_{60}-(\text{OEG})_2-2$  und  $\text{C}_{60}-\text{OEG}-\text{Br}$ .

Im zweiten Jahr des Projektes konnten noch zwei weitere Fullerenderivate erfolgreich synthetisiert werden. Dabei handelt es sich zum einen um ein  $\text{C}_{60}$ -Fulleren mit monoaddiertem Bis(2-(2-(2-bromethoxy)ethoxy)ethyl)malonat  $\text{C}_{60}-\text{OEG}-\text{Br}$ . Die Bromendgruppen sollen hier eine weitere Funktionalisierung und damit eine mögliche Beeinflussung der Morphologie in Bulkheterojunction Solarzellen erlauben. Die Synthese der drei  $\text{C}_{60}$ -Fullerenderivate ist in **Abbildung 6** dargestellt.

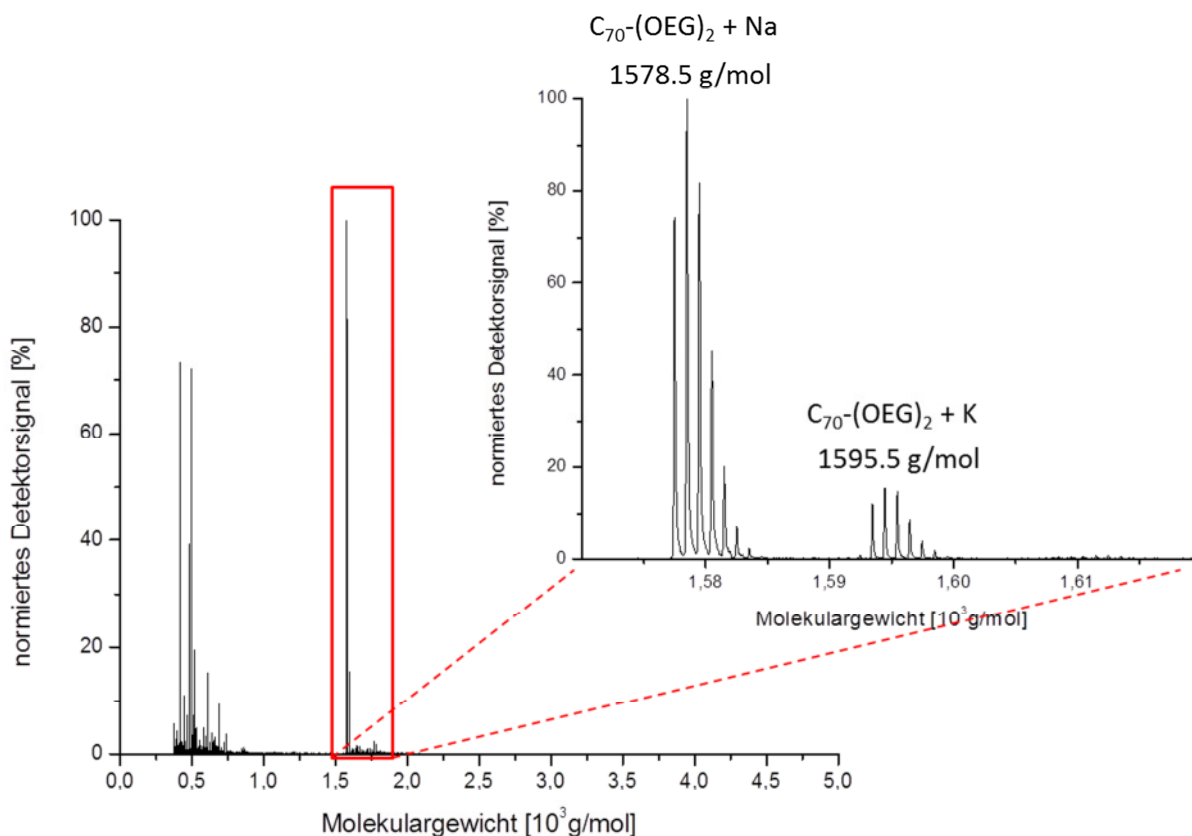
Da  $\text{C}_{70}$  Fullerene und deren Derivate jedoch eine höhere Absorption im sichtbaren Licht aufweisen, wurde zum anderen ein  $\text{C}_{70}$ -Fulleren mit einer Oligoethylenglykol-Gruppe monoaddiert ( $\text{C}_{70}-(\text{OEG})_2$ ). Hierfür wurde eine bereits an  $\text{C}_{60}$  addierte Oligoethylenglykol-Gruppe verwendet, da diese vielversprechende Ergebnisse zeigte. Außerdem erlaubt das einen Vergleich der  $\text{C}_{60}$  und  $\text{C}_{70}$ -Derivate. Das Reaktionsschema von  $\text{C}_{70}-(\text{OEG})_2$  ist in **Abbildung 7** gezeigt.



**Abbildung 7:** Reaktionsschema des synthetisierten  $\text{C}_{70}$ -Fullerenderivats  $\text{C}_{70}^-(\text{OEG})_2$ .

Mit den bereits im ersten Jahr des Projektes optimierten Reaktionsbedingungen wurden die neuen Derivate  $\text{C}_{60}\text{-OEG-Br}$  und  $\text{C}_{70}^-(\text{OEG})_2$  synthetisiert. Das Bis(2-(2-(2-bromethoxy)ethoxy)ethyl)malonat konnte in einer Ausbeute von 37 % hergestellt werden. Mit Iod als Halogenierungsmittel und einem Fulleren/Malonat Verhältnis von 1/0,7 wurde das Monofullerenaddukt  $\text{C}_{60}\text{-OEG-Br}$  in einer Ausbeute von 25 % erhalten. Mit denselben Bedingungen konnte für  $\text{C}_{70}^-(\text{OEG})_2$  eine Ausbeute von 32 % erzielt werden.

Problematisch stellte sich bei den synthetisierten Fullerenderivaten die Aufreinigung der Monoaddukte heraus, da diese chromatographisch sehr ähnlich zu ihren höheren Analoga sind. Mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und MALDI-ToF Spektroskopie wurde die Reinheit der Monoaddukte überprüft. In **Abbildung 8** ist das MALDI-ToF Massenspektrum des Monofullerenaddukts  $\text{C}_{70}^-(\text{OEG})_2$  gezeigt. Die Signale unterhalb  $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  sind dabei vernachlässigbar, da sie auf die zur Messung verwendete Matrix zurückzuführen sind. Neben diesen ist lediglich ein deutlicher Peak bei  $1578,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  vorhanden. Dieser repräsentiert das Monoaddukt mit einem angelagerten Natriumion der Matrix. Bei genauerer Betrachtung kann dessen Isotopenaufspaltung und ein weiteres Monoaddukt mit angelagertem Kaliumion, das ebenfalls aus der Matrix stammt, identifiziert werden. Da neben diesem Peak kein weiteres Signal bei höheren Molekulargewichten sichtbar ist, handelt es sich bei der vermessenen Probe um das reine Monoaddukt.



**Abbildung 8:** MALDI-ToF Massenspektrum von  $C_{70}-(OEG)_2$  gemessen mit Trans-3-indolacrylsäure (IAA) als Matrix. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Isotopenaufspaltung des Fullerenderivats.

Um die Löslichkeit der synthetisierten Fullerenderivate  $C_{60}-(OEG)_2-1$ ,  $C_{60}-(OEG)_2-2$  und  $C_{70}-(OEG)_2$  zu testen, wurden diese in ein Eppendorfgefäß genau eingewogen und mit dem zu testenden Lösungsmittel auf 100 mg/ml verdünnt. Dieses wurde drei Tage über Kopf geschüttelt und anschließend zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde entnommen, gefiltert und das Lösungsmittel schließlich unter Vakuum entfernt. Durch Wiegen des zurückbleibenden Fullerenderivats sind Rückschlüsse auf die Löslichkeit im jeweiligen Lösungsmittel möglich. Jede Fullerenderivat-Lösungsmittel Kombination wurde dreimal getestet, um einen möglichst exakten Wert zu erhalten. Kommerzielles  $PC_{61}BM$  wurde als meist verwendetes Fullerenderivat als Vergleichssubstanz genutzt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in **Tabelle 1** zusammengefasst.

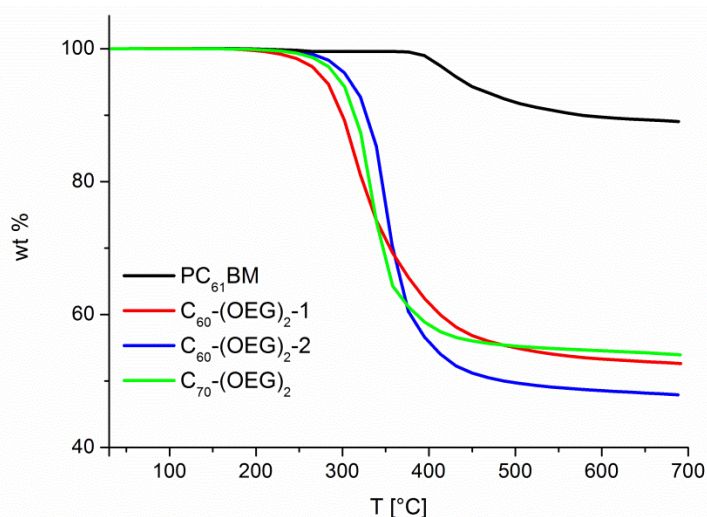
Die Löslichkeit der synthetisierten Fullerenderivate in nicht-chlorierten Lösungsmitteln ist deutlich höher als die der Vergleichsverbindung  $PC_{61}BM$ . In Ethylester und THF lagen alle drei untersuchten Derivate komplett gelöst vor. Da eine Löslichkeit von 100 mg/mL für eine Verarbeitung aus diesen Lösungsmitteln für industrielle Anwendungen mehr als ausreichend ist, wurde auf eine Wiederholung mit höherer Konzentration verzichtet. In Aceton liegt die Löslichkeit der beiden  $C_{60}$ -Derivate ebenfalls über 100 mg/mL. Die Bestimmung der Löslichkeit von  $C_{70}-(OEG)_2$  in Aceton steht noch aus. Lediglich in Isopropanol zeigten die synthetisierten Derivate nur eine geringfügige Verbesserung im Vergleich mit  $PC_{61}BM$ . Mit 5,4 mg/mL ist hier das  $C_{60}-(OEG)_2-1$  das am besten lösliche Derivat.  $C_{70}-(OEG)_2$ , das dieselbe addierte Gruppe wie  $C_{60}-(OEG)_2-1$  besitzt und sich somit nur durch das verwendete Full-

ren unterscheidet, zeigt eine verringerte Löslichkeit in Isopropanol von 2,0 mg/mL. Dies ist durch den größeren Anteil an unpolaren Fulleren in  $C_{70}-(OEG)_2$  zu erklären.

**Tabelle 1:** Ermittelte Löslichkeiten von kommerziellem  $PC_{61}BM$ , und den synthetisierten Derivaten  $C_{60}-(OEG)_2-1$ ,  $C_{60}-(OEG)_2-2$  und  $C_{70}-(OEG)_2$ .

Fullerenderivat	Isopropanol	Aceton	Ethylester	THF
$PC_{61}BM$	0,7 mg/mL	0,5 mg/mL	1,04 mg/mL	2,72 mg/mL
$C_{60}-(OEG)_2-1$	5,4 mg/mL	>100 mg/mL	>100 mg/mL	>100 mg/mL
$C_{60}-(OEG)_2-2$	3,5 mg/mL	>100 mg/mL	>100 mg/mL	>100 mg/mL
$C_{70}-(OEG)_2$	2,0 mg/mL	--	>100 mg/mL	>100 mg/mL

Für eine Verarbeitung spielt auch die thermische Stabilität des Moleküls eine Rolle. Um diese zu bestimmen, wurden sowohl die synthetisierten Derivate  $C_{60}-(OEG)_2-1$ ,  $C_{60}-(OEG)_2-2$  und  $C_{70}-(OEG)_2$  als auch das kommerziell erhältliche  $PC_{61}BM$  mittels thermogravimetrischer Analyse auf ihre Zersetzung untersucht (**Abbildung 9**). Hierfür wurden die Proben zunächst für 90 Minuten bei 110 °C im Trockenofen aufgeheizt, um das durch die addierten Oligoethylengruppen aufgenommene Wasser zu entfernen.

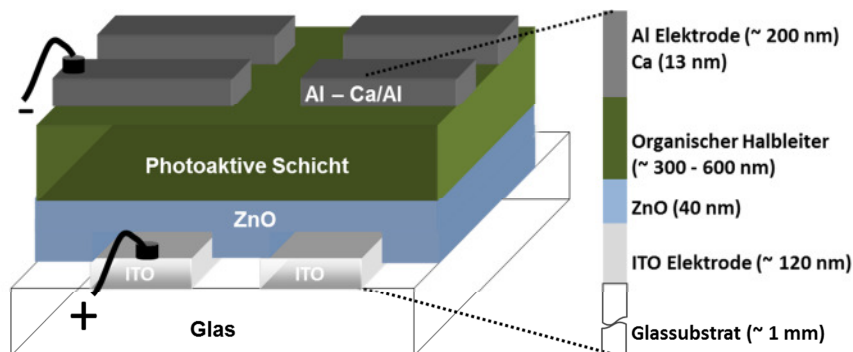


**Abbildung 9:** Thermogravimetrische Analyse von  $PC_{61}BM$ ,  $C_{60}-(OEG)_2-1$ ,  $C_{60}-(OEG)_2-2$  und  $C_{70}-(OEG)_2$ .

Aus dem Molekulargewichtsverhältnis von Fullerenkern zu addierter Gruppe ergibt sich, dass im Falle der synthetisierten Derivate die addierte Gruppe bei erhöhten Temperaturen vollständig abgespalten wird. Im Falle von  $PC_{61}BM$  zersetzt sich scheinbar zunächst die addierte Gruppe, bevor sie abgespalten wird.

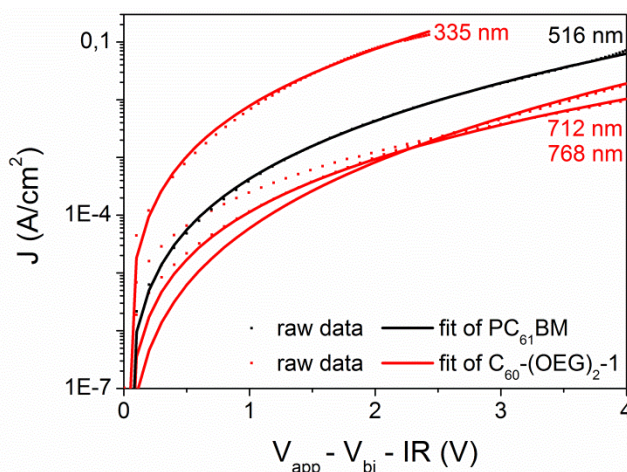
Für eine Verwendung in Solarzellen ist überdies die Lage des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals von Bedeutung. Dies lässt sich mittels Cyclovoltammetrie bestimmen.  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  diente erneut als Vergleichssubstanz. Es konnte gezeigt werden, dass die synthetisierten Fullerenderivate wie  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  ihr niedrigstes unbesetztes Molekülorbital bei  $-4,1$  eV haben. Die Veränderung der addierten Gruppen zeigt somit keinen Einfluss auf dieses.

Darüber hinaus wurde mit SCLC electron-only device Messungen die Ladungsträgermobilität der Fullerenderivate  $\text{C}_{60}\text{-(OEG)}_{2-1}$ ,  $\text{C}_{60}\text{-(OEG)}_{2-2}$  und  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  bestimmt. Der Aufbau der verwendeten SCLC electron-only devices ist in **Abbildung 10** dargestellt.



**Abbildung 10:** Aufbau der verwendeten SCLC electron-only device zur Ermittlung der Ladungsträgermobilitäten der synthetisierten Fullerenderivate und von  $\text{PC}_{61}\text{BM}$ .

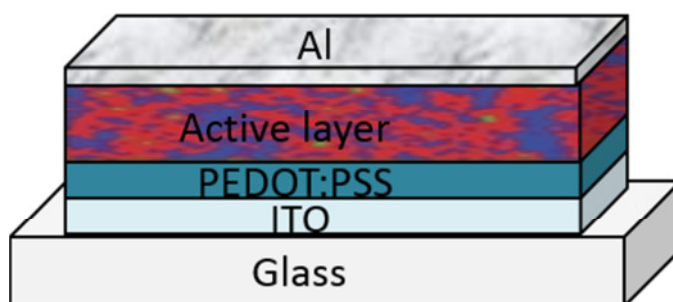
Um SCLC Bedingung zu gewährleisten wurde die Strom-Spannungs-Kennlinie bei unterschiedlichen Schichtdicken gemessen und mittels Mott-Gurney-Gleichung ausgewertet. Als Elektronenleiternobilität wurde für Derivat  $\text{C}_{60}\text{-(OEG)}_{2-1}$  auf diese Weise  $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , für  $\text{C}_{60}\text{-(OEG)}_{2-2}$   $3,9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und für  $\text{PC}_{61}\text{BM}$   $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  erzielt. Die Elektronenleiternobilitäten der synthetisierten Verbindungen und  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  sind somit im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Diese Werte sind für eine Verwendung von  $\text{C}_{60}\text{-(OEG)}_{2-1}$  und  $\text{C}_{60}\text{-(OEG)}_{2-2}$  als Akzeptormaterial in umweltverträglich prozessierbaren Solarzellen äußerst vielversprechend. I-U Kennlinien für  $\text{C}_{60}\text{-(OEG)}_{2-1}$  mit verschiedenen Schichtdicken und für das Vergleichsmaterial  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  mit einer Schichtdicke von 516 nm sind in **Abbildung 11** gezeigt.



**Abbildung 11:** I-U Kennlinie für  $C_{60}$ -(OEG)<sub>2</sub>-1 mit verschiedenen Schichtdicken und für das Vergleichsmaterial PC<sub>61</sub>BM (516 nm). Gezeigt sind sowohl die Rohdaten als auch der zur Auswertung verwendete Fit.

#### 5.1.4 Anwendungen in Solarzellen

Es wurde die sogenannte „normale Geometrie“ für die Solarzellenherstellung verwendet. Dabei bilden ITO und Al die beiden Elektroden. Der Aufbau der Solarzelle ist in **Abbildung 12** gezeigt. In einem ersten Experiment wurden Solarzellen mit dem Donorpolymer PDPP[Py]<sub>2</sub>-T (siehe **Abbildung 5**) als Donormaterial und  $C_{60}$ -(OEG)<sub>2</sub>-1 als Akzeptormaterial mit THF als Lösungsmittel hergestellt. Außerdem wurden Solarzellen mit kommerziellen PC<sub>61</sub>BM und PDPP[Py]<sub>2</sub>-T Mischung in Chloroform (CF) als Referenz verwendet.



**Abbildung 12:** Solarzelle mit normaler Geometrie. Die ITO und Al-Elektrode sammeln die erzeugten Löcher und Elektronen.

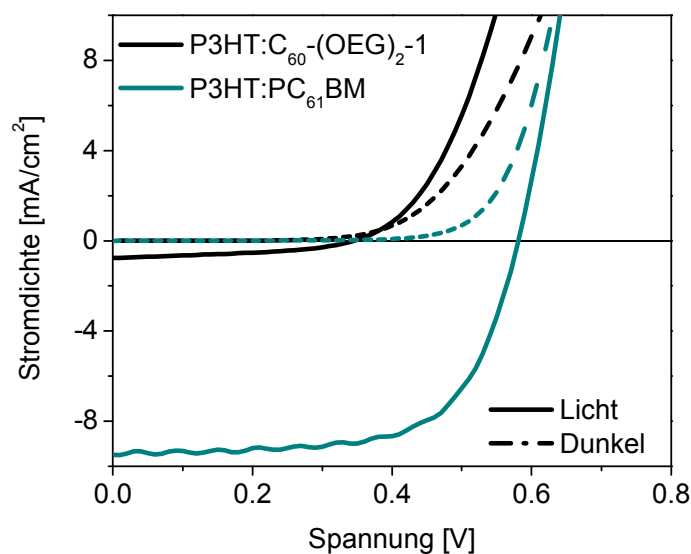
Die Strom-Spannungs-Eigenschaften der PDPP[Py]<sub>2</sub>-T:  $C_{60}$ -(OEG)<sub>2</sub>-1 zeigen kein Diodenverhalten. Jedoch konnte die Leistung der Solarzelle mit dem Polymer PDPP[Py]<sub>2</sub>-T in Kombination mit PC<sub>61</sub>BM anstelle von  $C_{60}$ -(OEG)<sub>2</sub>-1 signifikant erhöht werden. Diese Zellen erreichten einen Wirkungsgrad von 1,05 %, der durch den niedrigen Kurzschlussstrom ( $J_{SC}$ ) von 3,78 mA / cm<sup>2</sup> limitiert wurde. Darüber hinaus konnte der Kurzschlussstrom durch Verwendung von PC<sub>71</sub>BM anstelle von PC<sub>61</sub>BM erhöht werden.

Aus den ersten Versuchen wurde der Grund für die schlechte Leistung der aus THF hergestellten PDPP[Py]<sub>2</sub>-T:  $C_{60}$ -(OEG)<sub>2</sub>-1 Solarzellen nicht deutlich. Das Problem könnte in einer ungünstigen Morphologie oder auch in unzureichendem Ladungstransfer zu  $C_{60}$ -(OEG)<sub>2</sub>-1 liegen. Um die Rolle des Fullerenderivats bei der Ladungserzeugung zu untersuchen, wurde eine Bulkheterojunction Solarzelle mit  $C_{60}$ -(OEG)<sub>2</sub>-1 und dem standardmäßig verwendeten Donormaterial P3HT als aktive Schicht aus Chlorbenzol hergestellt. Zum Vergleich wurde eine weitere Zelle mit P3HT und PC<sub>61</sub>BM herangezogen (**Abbildung 13**). Die Ergebnisse der beiden Solarzellen sind in **Tabelle 2** aufgeführt. Die Leistung der P3HT: $C_{60}$ -(OEG)<sub>2</sub>-1 Solarzellen steigt mit Abnahme der Filmdicke.  $J_{SC}$  nimmt durch eine Verringerung der Schichtdicke von 174 nm auf 64 nm, um mehr als das Doppelte von 0,26 mA/cm<sup>2</sup> auf 0,76 mA/cm<sup>2</sup> zu. Die verzeichnete Leistungssteigerung von 0,02 % zu 0,11 % resultiert damit sowohl aus der Verbesserung der Leerlaufspannung ( $V_{OC}$ ) als auch des Kurzschlussstroms ( $J_{SC}$ ).

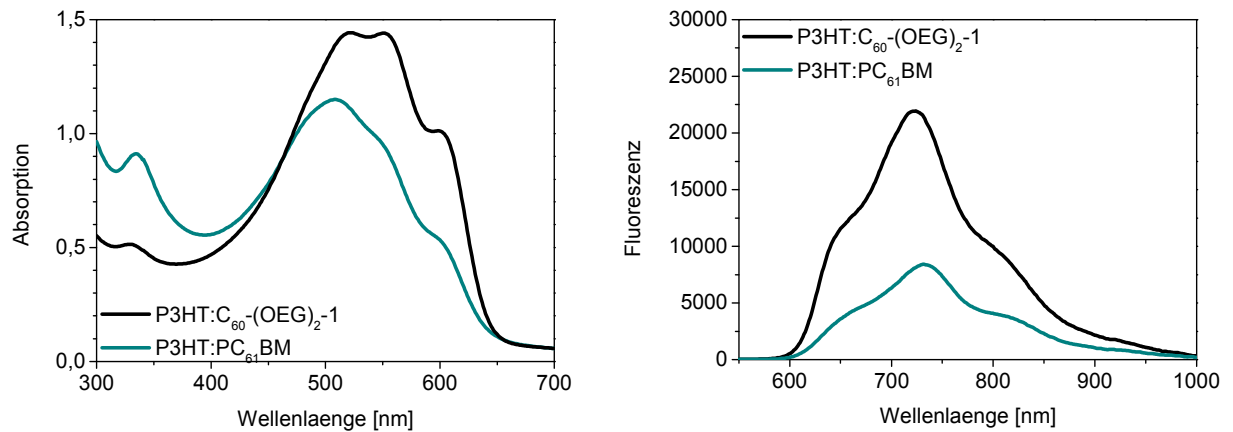


**Tabelle 2:** Durchschnittliche U-I-Kenndaten ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF und  $\eta$ ) von P3HT:C<sub>60</sub>-(OEG)<sub>2</sub>-1 und P3HT:PC<sub>61</sub>BM Solarzellen.

Aktive Schicht	Schichtdicke (nm)	Kurzschlussstrom ( $J_{sc}$ ) (mA/cm <sup>2</sup> )	Leerlaufspannung (V)	Füllfaktor (%)	Effizienz ( $\eta$ ) (%)
P3HT:C <sub>60</sub> -(OEG) <sub>2</sub> -1	174	0,26	0,25	36	0,02
	106	0,47	0,31	41	0,06
	64	0,76	0,34	41	0,11
P3HT:PC <sub>61</sub> BM	200	9,26	0,58	65	3,50

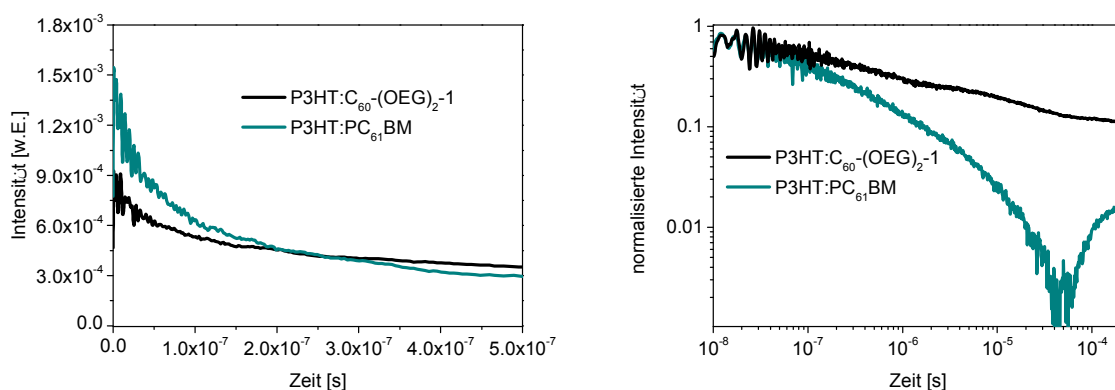
**Abbildung 13:** U-I Kennlinie von P3HT:C<sub>60</sub>-(OEG)<sub>2</sub>-1 und P3HT:PC<sub>61</sub>BM Solarzellen unter einer Solarsimulationslampe und in Dunkelheit.

Obwohl Verbesserungen durch eine Änderung in der Schichtdicke erzielt werden konnten, ist die erreichte Effizienz für Solarzellen zu gering. Um die Morphologie der aktiven Schicht besser zu verstehen, wurden UV/Vis- und Fluoreszenzmessungen sowohl des P3HT:C<sub>60</sub>-(OEG)<sub>2</sub>-1 als auch des P3HT:PC<sub>61</sub>BM Films durchgeführt.



**Abbildung 14:** Absorptionsspektren (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) von P3HT:C<sub>60</sub>-(OEG)<sub>2</sub>-1 und P3HT:PC<sub>61</sub>BM Filmen. Die Anregungswellenlänge der Fluoreszenzmessungen betrug 463 nm.

In **Abbildung 14** (links) sind die Absorptionsspektren des P3HT:C<sub>60</sub>-(OEG)<sub>2</sub>-1 und des P3HT:PC<sub>61</sub>BM Films gezeigt. P3HT:C<sub>60</sub>-(OEG)<sub>2</sub>-1 zeigt einen hochkristallinen P3HT Peak mit einer Schulter bei 615 nm. Die Peakform ähnelt den Absorptionsspektren von reinem P3HT. Dies ist in Übereinstimmung mit der Filmfärbung von dunkel violett. Für den P3HT:PC<sub>61</sub>BM Blend ist die Schulter bei 615 nm viel schwächer. Dies legt nahe, dass die beiden Komponenten in P3HT:C<sub>60</sub>-(OEG)<sub>2</sub>-1 nicht mischbar sind und sich starke kristallinen P3HT-Domänen ausbilden können [24]. Die Mischbarkeit von Komponenten sollte ebenfalls einen Einfluss auf die Fluoreszenzspektren haben. In **Abbildung 14** (rechts) tritt im P3HT:PC<sub>61</sub>BM Film deutlich mehr Exzitonen-Quenching als im P3HT:C<sub>60</sub>-(OEG)<sub>2</sub>-1 Film auf. Dies deutet zusammen mit dem erhaltenem Absorptionsspektrum auf das Vorhandensein großer, hochkristalliner P3HT Domänen im Film hin, die die Donor-Akzeptor Grenzschicht und somit die Ladungsgenerierung herabsetzen. Die in **Abbildung 15** gezeigten transienten Absorptionmessungen der beiden Filme stützen diese Vermutung ebenfalls. Hier werden die Anzahl und die Lebensdauer des erzeugten Polaron/Löcher in beiden Filmen aus Mischungen verglichen.



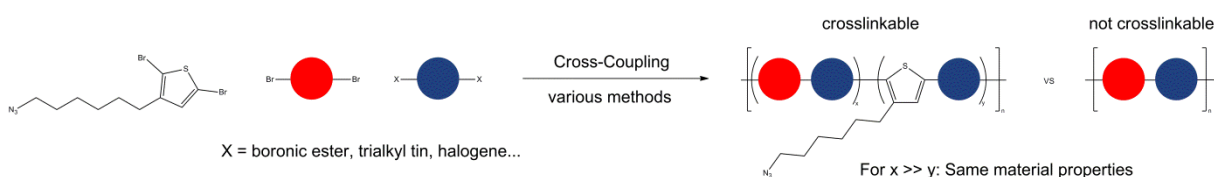
**Abbildung 15:** Transiente Absorptionsspektren von P3HT Polaronen in P3HT:PC<sub>61</sub>BM und P3HT:C<sub>60</sub>-(OEG)<sub>2</sub>-1 Film. Der Polaronen Zerfall wurde bei einer Wellenlänge von 970 nm beobachtet (links). Transiente Absorptionsspektren gemessen auf längere Zeitskalen. Die Anregungswellenlänge betrug hier 500 nm (rechts).

Ein Vergleich der beiden Anfangsintensitäten zeigt, dass im P3HT:PC<sub>61</sub>BM Film 1,5 mal mehr Ladungen erzeugt werden als im P3HT:C<sub>60</sub>-(OEG)<sub>2</sub>-1 Film. In einer doppellogarithmischen Auftragung (**Abbildung 15** rechts) wird der Zerfall in der Polaronen/Lochdichte in beiden Filmen bis zu 200  $\mu$ s nach Lichtanregung sichtbar. Hier wird deutlich, dass die Löcher im P3HT:C<sub>60</sub>-(OEG)<sub>2</sub>-1 Film eine längere Lebensdauer haben. Der beobachtete Anstieg der Signalintensität für den P3HT: PC<sub>61</sub>BM Film nach 40  $\mu$ s ist auf eine Hintergrundvibration, die bei der Messungen kleiner Signale auf längeren Zeitskalen auftritt, zurückzuführen. Dennoch wird in **Abbildung 15** deutlich, dass erzeugte Polaronen in P3HT: PC<sub>61</sub>BM Filmen bereits innerhalb der ersten 100 ns nach Anregung rekombinieren. In P3HT:C<sub>60</sub>-(OEG)<sub>2</sub>-1 Filmen hingegen, geht die Polaron Intensität in dieser Zeitskala nur auf die Hälfte der ursprünglichen Intensität zurück.

Im P3HT:C<sub>60</sub>-(OEG)<sub>2</sub>-1 Film scheinen die erzeugten Ladungen innerhalb der großen Domänen von P3HT gefangen zu sein. Auf diese Weise wird die Ladungsrekombination begrenzt. Die großen P3HT Domänen verringern zusätzlich die Menge der erzeugten Ladungen. In diesem Bereich angeregte Exzitonen können innerhalb der Exzitonendiffusionslänge von etwa 10 nm nicht die Donor-Akzeptor-Grenzfläche, an der Ladungstrennung stattfindet, erreichen. In weiteren Arbeiten sollten die Mischbarkeit der neuen Fullerenderivate mit diversen Donorpolymeren verbessert werden.

## 5.2 Stabilisierung der Morphologie durch Vernetzung

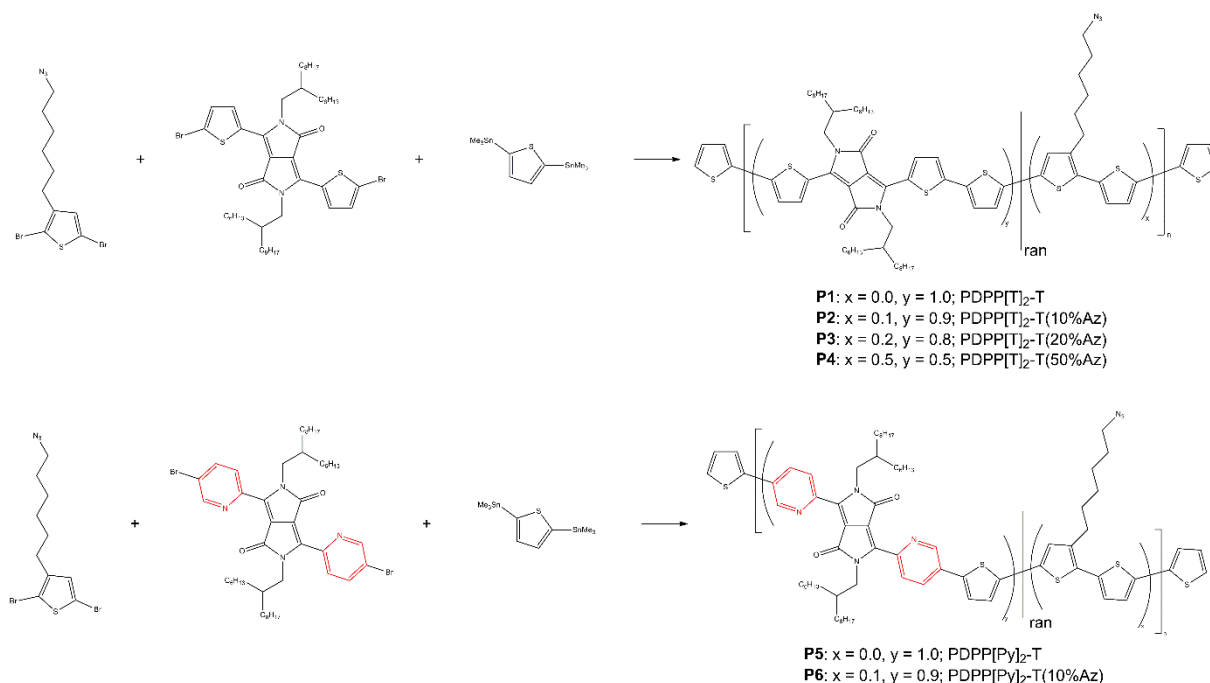
Zur Herstellung von morphologisch stabilen Polymer-Fulleren-Solarzellen sind neue Materialien erforderlich. Die Vernetzung von Polymeren ist eine Möglichkeit, stabile Morphologien zu erhalten. Es erlaubt das Einfrieren der Blendmorphologie, sobald ein optimaler Zustand erreicht ist. Daher stellten wir ein Konzept für die Gestaltung von vernetzbaren halbleitenden Polymeren vor, das auf einer modularen Tercopolymerization basiert [25]. Diese zeichnet sich durch geringen Synthesaufwand, leichte Zugänglichkeit und eine breite Palette von Anwendungen aus. Dies ebnete den Weg für eine effektive Synthese von verschiedenen Low-Bandgap-Copolymeren mit inhärenter Vernetzbarkeit ohne dass zusätzliche Syntheseschritte und Modifikationen der jeweiligen elektronenreichen oder elektronenarmen Monomere notwendig waren. **Abbildung 16** zeigt das modulare Konzept für vernetzbare Terpolymere mit 3-(6-Azidhexyl)thiophen als Baustein für Stille- oder Suzuki-Polykondensation. Es wurde berichtet, dass Azide mittels Beleuchtung mit UV-Licht durch die Bildung von Nitrenen vernetzen können [26].



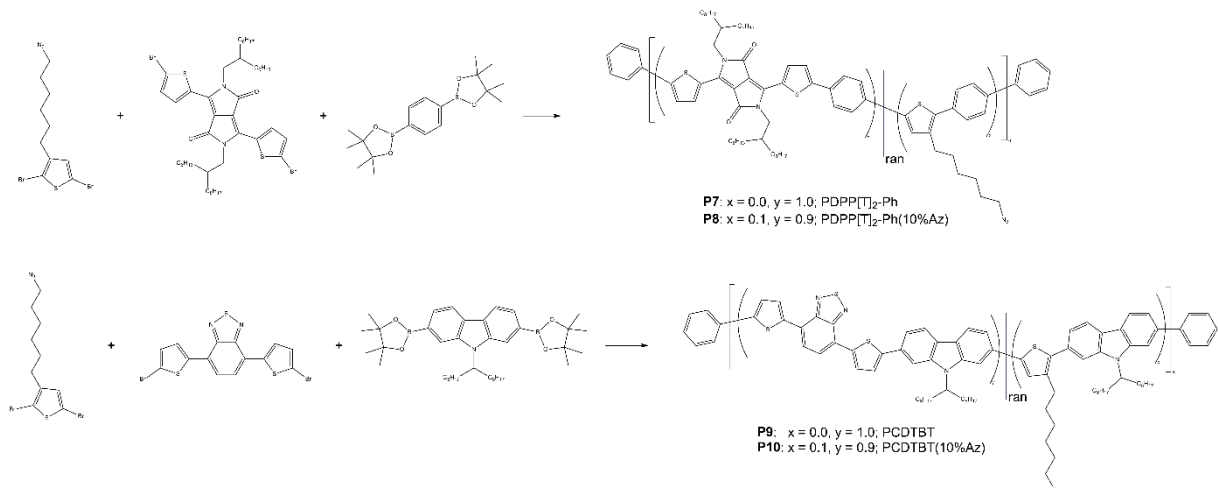
**Abbildung 16:** Modulares Konzept für vernetzbare Copolymere unter Verwendung von 3-(6-Azidhexyl)thiophen als Baustein für Stille- oder Suzuki-Polykondensation.

Wie in **Abbildung 16** gezeigt, kann ein vernetzbares Tercopolymer erhalten werden, indem das Azid-funktionalisierte Comonomer in geringen Mengen zur AA/BB-Typ-Polykondensationen zugesetzt wird (unter 5 gew%). Das Tercopolymer hat sich wiederholende y-Einheiten, die identisch sind mit dem regulären streng alternierenden Copolymer, und sich wiederholende x-Einheiten, bestehend aus 3-(6-Azidhexyl)thiophen und dem Comonomer mit den komplementären funktionellen Gruppen. Brom wurde als funktionelle Gruppe für die Polymerisation gewählt. Ein Grund hierfür war, die Syntheseroute so kurz wie möglich zu halten. Der hauptsächliche Grund war, dass Brom in vielen verschiedenen Polymerisationstechniken verwendet werden kann.

Auf diese Weise wurden zehn verschiedene „Low-Bandgap“ Polymersysteme mit und ohne Vernetzungseinheiten synthetisiert. Für die vernetzbaren Poly-Diketopyrrolopyrrole (PDPPs) wurde entweder die Stille Polykondensation (siehe **Abbildung 17**) oder die Suzuki-Polykondensation (siehe **Abbildung 18**) verwendet, während das vernetzbare PCDTBT über Suzuki-Polykondensation (**Abbildung 18**) erhalten wurde.

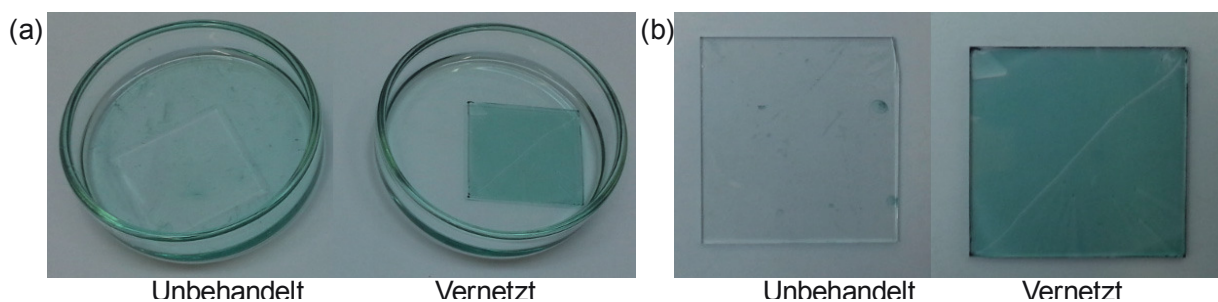


**Abbildung 17:** Stille Polykondensationen der lochleitenden Polymeren PDPP[T]<sub>2</sub>-T (P1-P4) und der elektronenleitenden Polymeren PDPP[Py]<sub>2</sub>-T (P5, P6) mit unterschiedlichem Grad der Azid-Funktionalisierung.

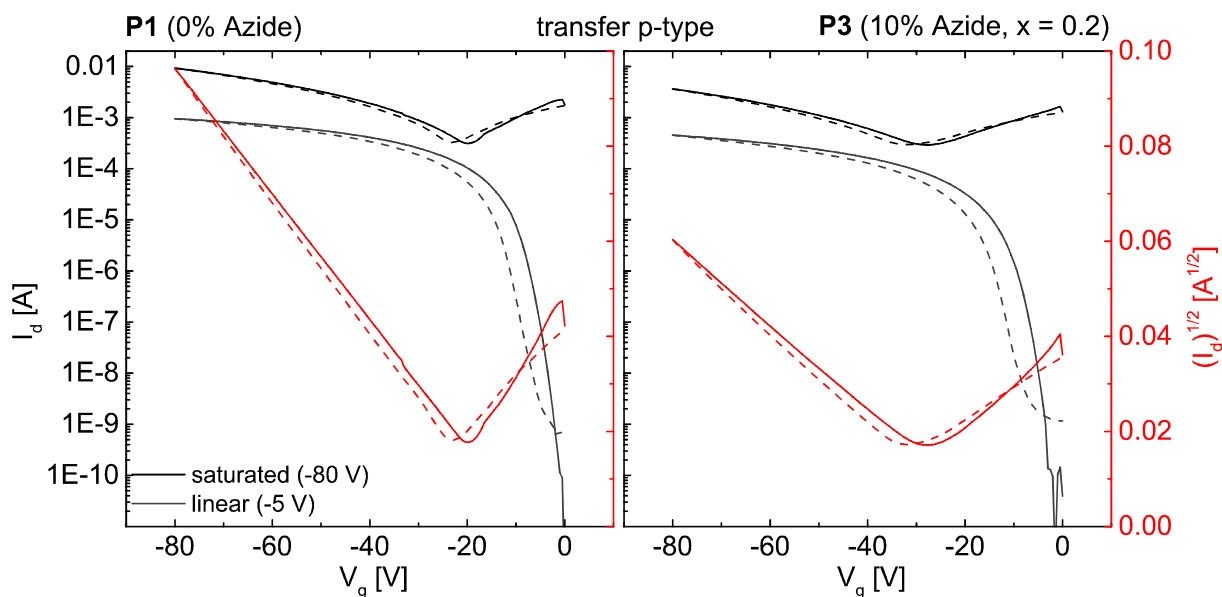


**Abbildung 18:** Suzuki Polykondensation von PDPP-Systemen PDPP[T]<sub>2</sub>-Ph (P7, P8) und von PCDTBT-Systemen (P9, P10) mit und ohne Azidfunktionalisierung.

Wir haben gezeigt, dass, wenn nur eine geringe Menge (5-10 mol-%) Azid-Gruppen in die Polymere eingebracht werden, die Auswirkungen auf die optischen und elektrochemischen Eigenschaften (HOMO/LUMO-Werte) vernachlässigbar sind. Die geringe Menge an Azid-Funktionalität war dennoch ausreichend, um die Polymere durch UV-Beleuchtung zu vernetzen. Um den notwendigen Grad an Funktionalisierung und die Lösungsmittelstabilität zu überprüfen, wurden dünne Filme durch UV (254 nm, 1780  $\mu\text{Wcm}^{-2}$ ) Belichtung vernetzt, in Chloroform für 5 Minuten eingelegt und schließlich mit Chloroform abgespült. Die Lösungsmittelbeständigkeit dieser Filme wurde durch Absorptions- und Photolumineszenz-Messungen untersucht. Für einen Funktionalisierungsgrad von  $x = 10\%$  (5 mol-% Azid-Monomer), benötigen die meisten Polymersysteme eine minimale UV Belichtungszeit von 10-15 Minuten um lösungsmittelbeständig zu sein und etwa 80 % ihrer Anfangsabsorption zu zeigen. **Abbildung 19** zeigt einen dieser Lösungsmittelbeständigkeitsversuche. Zwei Polymerdünnfilme aus P3 sind mit und ohne vorherige UV-Vernetzung gezeigt. Darüber hinaus wurde die thermische Stabilität von Donor-Akzeptor-Mischfilmen mit [6,6]-Phenyl-C<sub>71</sub>-buttersäuremethylester (PC<sub>71</sub>BM) als Akzeptor bestätigt. Es wurde in organischen Feldeffekttransistoren gezeigt, dass die Einführung von 10 % Azid-funktionalisierten Monomeren sich nicht wesentlich auf die Lochtransportmobilität ( $0.20\text{--}0.45 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) auswirkt (siehe **Abbildung 20**). Dieser Ansatz der Vernetzung wird zu einer Vielzahl vernetzbarer Halbleiter-Polymere führen, ohne dass eine Zugabe von niedermolekularen Vernetzungsmitteln notwendig ist.



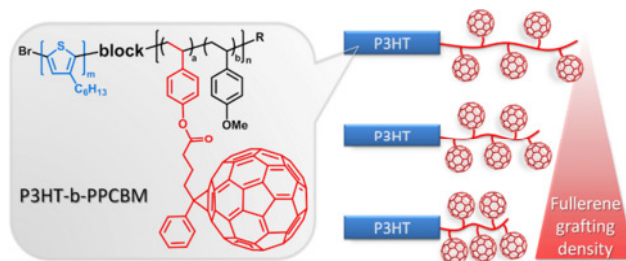
**Abbildung 19:** Vergleich der Löslichkeit eines unbehandelten und eines vernetzten P3 Films (a) Die Proben eingelegt in Chloroform; (b) nach Spülen mit Chloroform.



**Abbildung 20:** p-Typ-Übertragungs-Kennlinie von OFET nach Tempern bei 250 °C für 15 min des nicht funktionalisierten alternierenden PDPP[T]<sub>2</sub>-T (P1) und des Tercopolymers mit 10% Azid-funktionalisierten Wiederholungseinheiten (P3). Durchgezogene und gestrichelte Linien geben die Vorwärts- bzw. Rückwärts-Scans wieder.

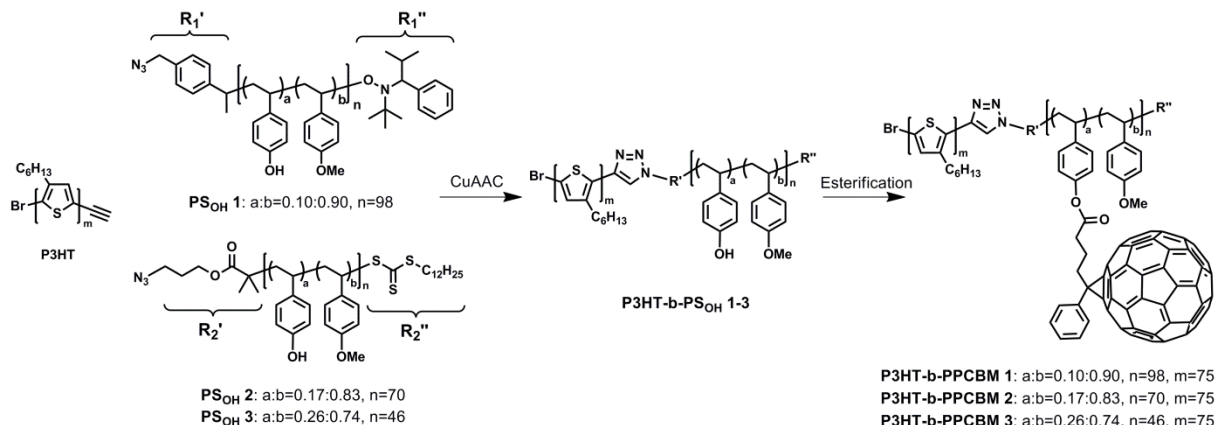
### 5.3 Stabilisierung der Morphologie mittels Blockcopolymeren

Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren sind attraktive Kandidaten für die aktiven Schichten in Solarzellen, da sie sich in gut definierte stabile nanoskalige BHJ-Morphologien selbst anordnen. Da Fullerene in organischen Solarzellen bisher die effizientesten Akzeptormaterialien darstellen, wurden sie als Akzeptor in Donor-Akzeptor Blockcopolymer-Systeme P3HT-b-PPCBM integriert [27][28][29]. Die Integration wird durch Pfropfen von C<sub>60</sub> und dessen Derivate durch verschiedene synthetische Ansätze bewerkstelligt. Allerdings war noch ungeklärt, wie der Fulleren-Akzeptor-Block die Strukturbildung, die molekulare Dynamik, und die Ladungstransporteigenschaften dieser Blockcopolymeren beeinflusst. Um dies zu verstehen, haben wir drei Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren (P3HT-b-PPCBM 1, 2 und 3) synthetisiert, die aus Poly(3-hexylthiophen) (P3HT (20 kg mol<sup>-1</sup>)) als teilkristalliner Donor und einem daran angehängten PC<sub>61</sub>BM Polystyrol-Copolymer als Akzeptor (PPCBM) bestehen (**Abbildung 21**) [30].



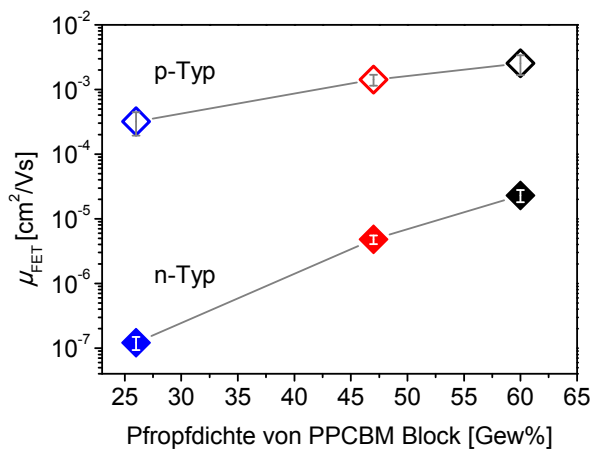
**Abbildung 21:** Struktur der P3HT-b-PPCBM Blockcopolymeren (links) und schematische Darstellung deren systematischer Propfdichtenänderung (rechts).

Das rationale Design der Blockcopolymeren erlaubt die grundsätzliche Wirkung der Fulleren Pfpfddichte in einem Bereich von 26-60 Gew% zu untersuchen. Das Gesamtverhältnis von P3HT:PC<sub>61</sub>BM wurde in einem engen Bereich zwischen 1:0,70 und 1:0,92 gehalten. Die Synthese dieser Blockcopolymeren ist in **Abbildung 22** gezeigt.



**Abbildung 22:** Synthese von Blockcopolymeren P3HT-b-PPCBM 1 bis 3 mit unterschiedlichem Fullergehalt.

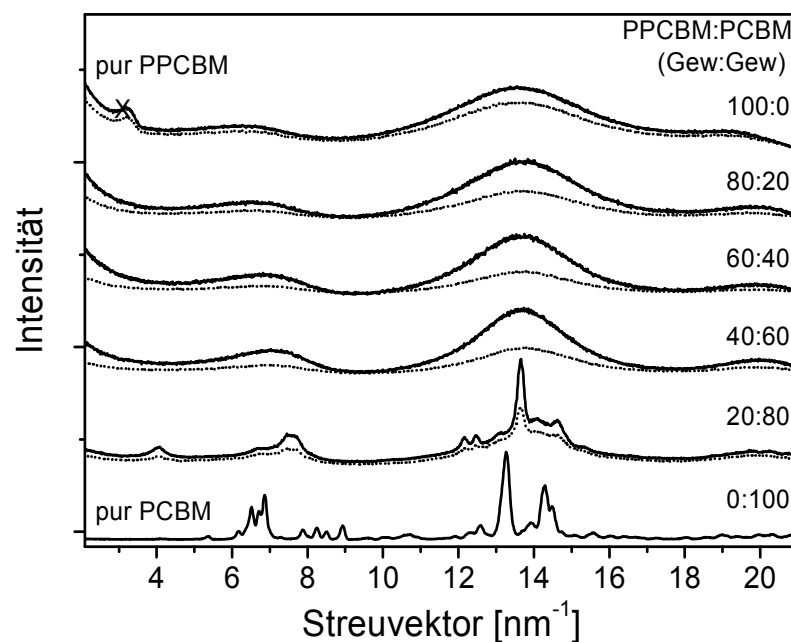
Kleinwinkelröntgenstreuung, TEM und SEM der P3HT-b-PPCBM Proben und GISAXS Messungen an dünnen Filmen zeigten unabhängig von der Verarbeitungsmethode, dass die Blockcopolymeren eine Donor-Akzeptor-Nanostruktur von 30-40 nm besitzen. Wie für Anwendungen benötigt, wiesen alle Blockcopolymeren ambipolaren Ladungstransport in organischen Feldeffekttransistoren auf. Darüber hinaus stellte sich die hohe Fulleren Pfpfddichte als grundlegender Konstruktionsparameter heraus. Die Elektronenmobilität stieg durch die Erhöhung der Pfpfddichte um 2 Größenordnungen an. **Abbildung 23** zeigt die mittels OFETs ermittelten Ladungsträgermobilitäten der Block-Copolymeren. Aber selbst im besten Fall, waren die Loch- und Elektronenmobilitäten nicht vergleichbar. Die Elektronenmobilität war um zwei Größenordnungen kleiner als die Lochmobilität.



**Abbildung 23:** Mittels OFETs ermittelte pTyp (offene Rauten) und n-Typ (gefüllte Rauten) Ladungsträgermobilitäten von P3HT-b-PPCBM 1 (blau), P3HT-b-PPCBM 2 (rot) und P3HT-b-PPCBM 3 (schwarz) nach Tempern für 2 h bei 160 °C.

Die Elektronenmobilität konnte nicht weiter erhöht werden, da die Pfpfddichte der Fullereene durch die Löslichkeit begrenzt ist. Daher war die resultierende Elektronenmobilität sehr viel kleiner als die des reinen PCBM.

Deshalb versuchten wir, Loch- und Elektronentransport durch das Einmischen von molekularen PCBM in das Blockcopolymer P3HT-b-PPCBM abzugleichen. Der Ansatz bot eine Lösung für das Problem, hohe Pfpfddichten der Fullereene in Block-Copolymeren nicht erreichen zu können und auf der anderen Seite, un stabile Morphologie in binären Mischungen zu erhalten. Wir untersuchten zunächst das Phasenverhalten und die Mischbarkeit der binären Mischung bestehend aus PPCBM Akzeptor-Polymer und molekularen PCBM [31]. Das Copolymer-Verhältnis (a:b) im untersuchten PPCBM betrug 0,10:0,90 mit einem PCBM Gehalt von etwa 30 Gew%. Im Hinblick auf die BCP:PCBM Mischung ist es wünschenswert, dass das kleine Molekül PCBM sich selektiv in die PPCBM Polymerdomänen festsetzt. **Abbildung 24** zeigt die Weitwinkelstreuung von PPCBM:PCBM Mischungen. Die Ergebnisse zeigen deutlich die hohe Mischbarkeit und amorphe Beschaffenheit der PPCBM:PCBM Mischung, die bis zu 60 Gew% PCBM enthält.

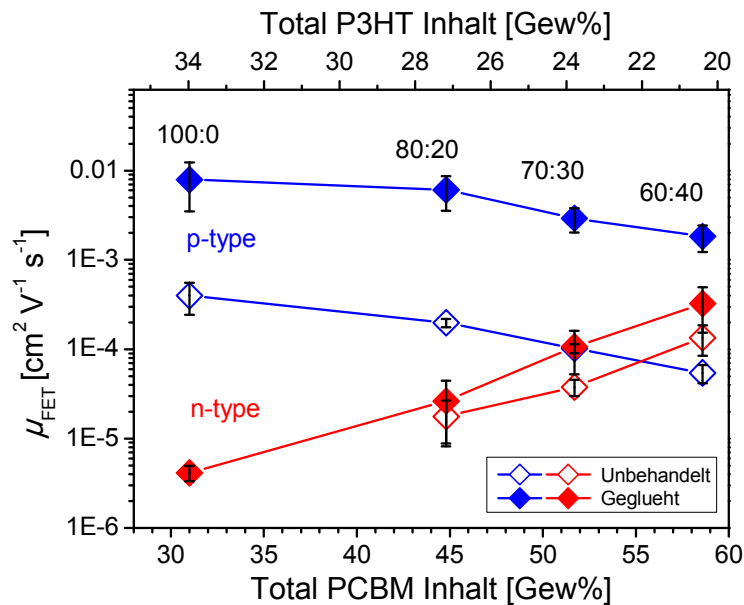


**Abbildung 24:** Pulver-Weitwinkel-Röntgenstreuungs-Kurven von reinem PPCBM (100:0), von PPCBM:PCBM Mischungen mit einer Zusammensetzung von 80:20, 60:40, 40:60 und 20:80 und von reinem PCBM (0:100).

Anschließend wurde ein Blockcopolymer (P3HT-b-PPCBM 2) der bereits erwähnten Polymerreihe mit 34 Gew% P3HT und 66 Gew% PPCBM Anteil mit einer graduell zunehmenden Menge PCBM gemischt und auf dessen Ladungstransporteigenschaften mittels OFETs untersucht. **Abbildung 25** zeigt die Ergebnisse der Mobilitäten. Durch das Einmischen von PCBM konnten wir den Elektronentransport in BCP:PCBM Mischungen um zwei Größenordnungen erhöhen und erreichten eine Mobilität von bis zu  $3,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , während der Lochtransport mit  $1,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  auf einem hohen Level blieb. Dementsprechend wur-

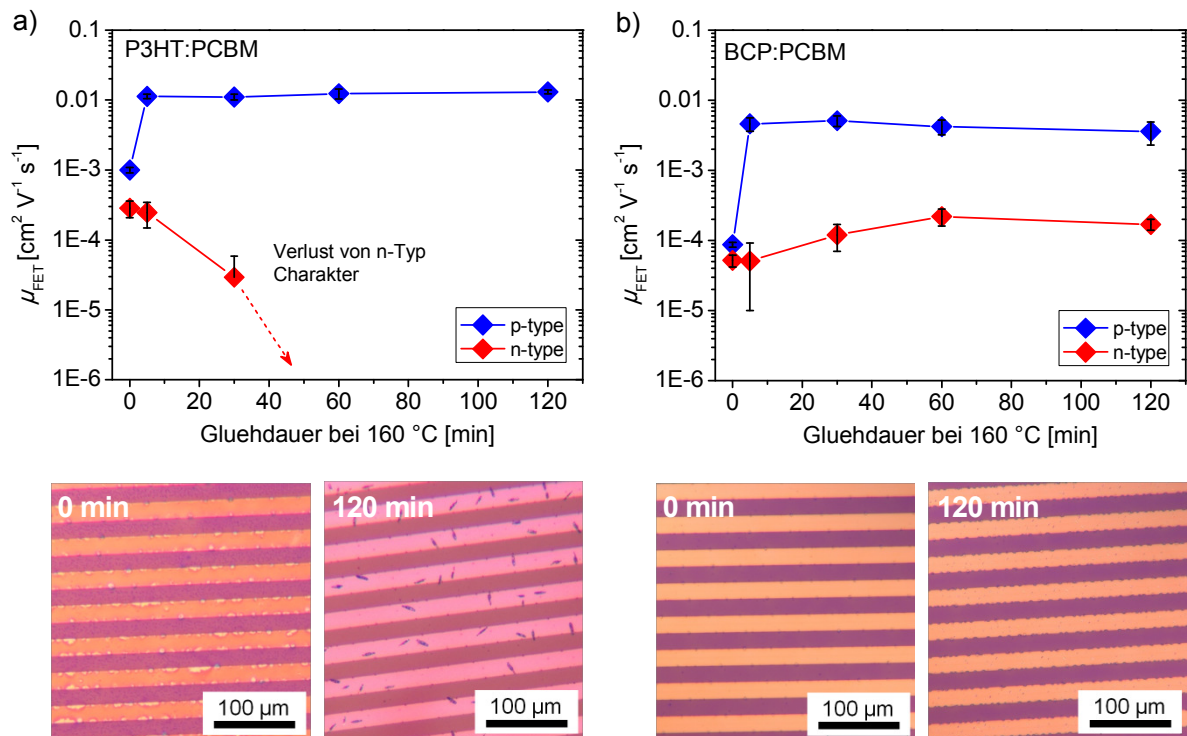


de das Ungleichgewicht der Mobilitäten von drei Größenordnungen in reinem BCP auf nur eine Größenordnung in der BCP:PCBM = 60:40 Mischung reduziert.



**Abbildung 25:** p- und n-Typ OFET Mobilitäten von BCP:PCBM Mischungen für zunehmenden Fullergehalt.

Die BCP:PCBM Mischung zeigt nicht nur einen ähnlich hohen ambipolaren Ladungstransport verglichen mit den etablierten P3HT:PCBM-Systemen, sondern weist darüber hinaus auch eine außergewöhnlich stabile Morphologie bei längerem Ausheizen bei erhöhter Temperatur auf, die zu dauerhaft hohen Loch- und Elektronenmobilitäten führt. **Abbildung 26** zeigt den Vergleich der mittels OFET ermittelten Loch- und Elektronenmobilitäten in Abhängigkeit der Ausheizzeit bei 160 °C für (a) die P3HT:PCBM Mischung (1:0,8 Gew:Gew) und (b) die BCP:PCBM = 60:40 Mischung. Auf dem P3HT:PCBM Film auf dem Transistorsubstrat hatten sich nach 120 minütigem Tempern PCBM Kristalle mit einer Länge von etwa 10 μm gebildet (**Abbildung 26**). Die Kristalle wurden von einer Verarmungszone umgeben, die auf eine lokale Diffusion und Verminderung des PCBM im Film hindeutet. Folglich werden die Perkolationspfade für Elektronen weitgehend verloren. Im Gegensatz dazu verbesserte sich der Ladungstransport in der BCP:PCBM = 60:40 Mischung kontinuierlich über 60 min und blieb ausgezeichnet selbst nach 120 min Tempern. Zusammenfassend erzielten wir einen hohen und relativ ausgeglichenen Ladungsträgertransport und eine stabile Morphologie in einem Donor-Akzeptor-Blockcopolymer durch den Ansatz des Vermischens. Somit konnte zum einen die Möglichkeit unseres Ansatzes gezeigt werden und neue Perspektiven für deren Integration in großflächigen Bauelementen mit Langzeitstabilität eröffnet werden.



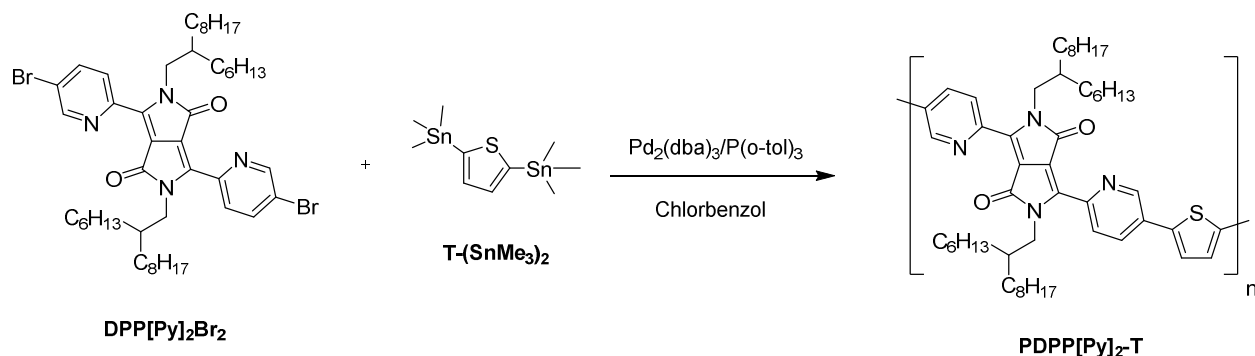
**Abbildung 26:** Loch- und Elektronenfeldeffektbeweglichkeiten in Abhängigkeit der Zeit von Tempern bei 160 °C für (a) eine P3HT:PCBM Mischung (1: 0,8 Gew:Gew) und (b) eine BCP:PCBM = 60:40 Mischung. Die Mikroskopiebilder (unten) zeigen einen Ausschnitt der ineinandergreifenden 20 mm Kanal-Goldelektroden der OFETs, die mit den Polymerblend-Filmen bedeckt sind. Die Bilder wurden sowohl vom unbehandelten Film als auch nach 120 min ausheizen bei 160 °C aufgenommen.

## 5.4 Scale-up von Materialien durch Mikrowellen und Flow-Reaktion

Ein im Rahmen des Projekts angeschaffter Mikrowellenreaktor wurde zur Optimierung der Reaktionsbedingungen intensiv verwendet. Die daraus resultierenden Reaktionsbedingungen konnten erfolgreich im Flowreaktor angewendet werden.

### 5.4.1 Stille Polykondensation

Nach erfolgreicher Mikrowellensynthese von PDPP[Py]<sub>2</sub>-T wurde die Polykondensation auf den Flowreaktor übertragen. Das Ziel war der „Up-scale“ der Reaktion hin zur kontinuierlichen Produktion von PDPP[Py]<sub>2</sub>-T im Gramm-Maßstab in einem einzigen Reaktordurchlauf. Es wurde Chlorbenzol als Lösungsmittel und Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>/P(o-tol)<sub>3</sub> als Katalysatorsystem wie bei der Reaktion in der Mikrowelle verwendet, siehe **Abbildung 27**. Es wurde ein Hochtemperatur-Flowreaktor R2+/R4 der Firma Vaportec mit 10 ml Reaktorvolumen verwendet.



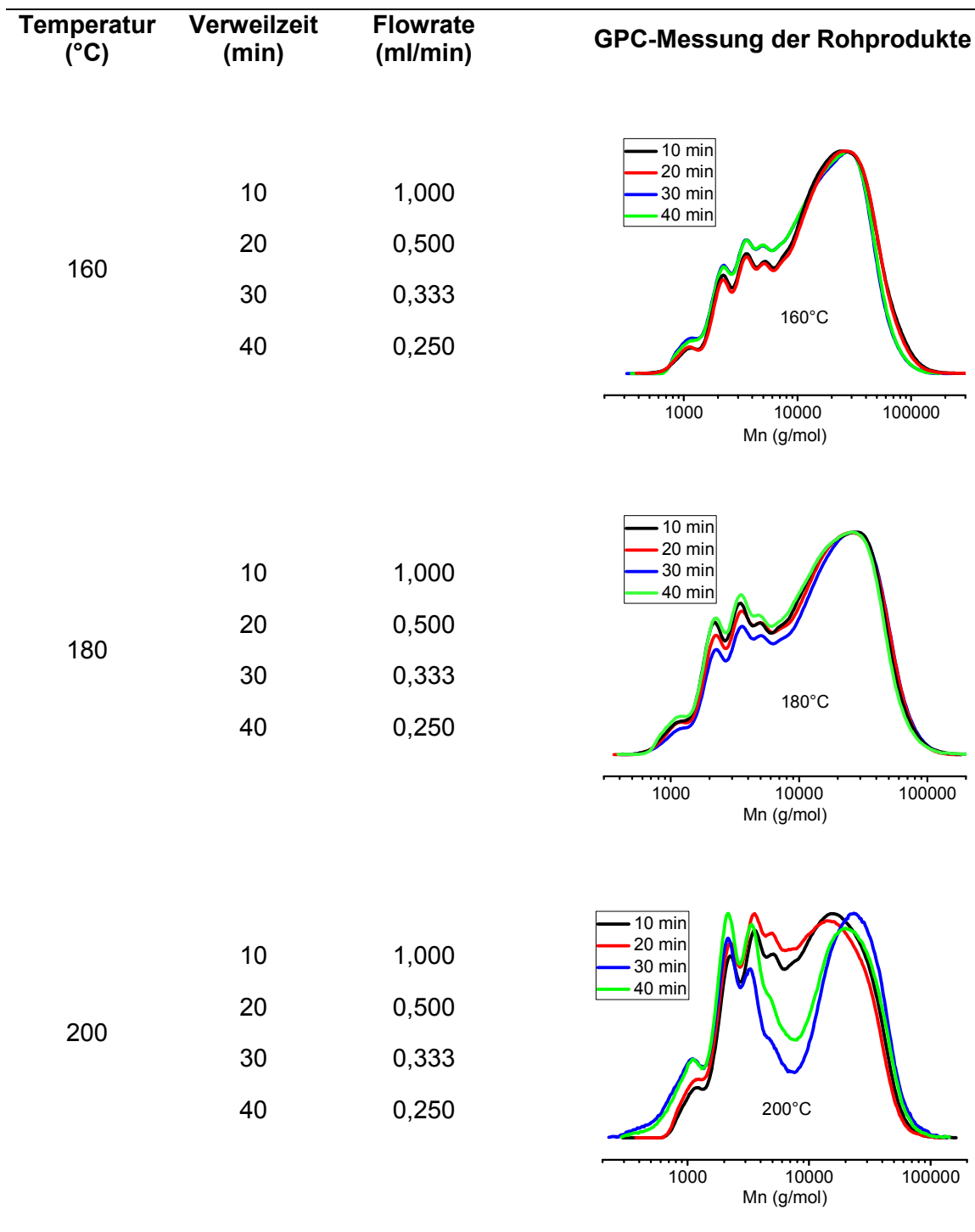
**Abbildung 27:** Syntheschema zur Stille-Polykondensation von PDPP[Py]<sub>2</sub>-T im Flowreaktor.

Zunächst wurden die Reaktionsbedingungen im Flowreaktor in kleinem Maßstab (ca. 40 mg) optimiert. Dabei wurden die Verweilzeit der Reaktionslösung im Reaktor (entspricht Polymerisationszeit) und die Temperatur variiert. Es ergab sich damit eine Bibliothek aus 12 Produkten. Eine genaue Auflistung der Reaktionsbedingungen sowie der jeweiligen GPC-Messungen der Rohprodukte ist in **Tabelle 3** dargestellt.

Nach Aufreinigung der Produkte durch Soxhlet-Extraktion wurden sie mittels Hochtemperatur-GPC erneut analysiert sowie zusätzlich die Ausbeuten bestimmt. Die Polymerisationsbedingung, bei der gleichzeitig eine hohe Ausbeute sowie ein hohes Molekulargewicht mit enger Dispersität erzielt wurden, diente als Grundlage für den geplanten „Up-scale“ der Reaktion. Während ein „Up-scale“ in der Mikrowelle nur mit erneuter Optimierung möglich wäre, kann die Menge der Reaktionslösung und damit des Produkts mit einmalig optimierten Reaktionsbedingungen im Flowreaktor gemäß bisheriger Forschungsergebnisse bei gleichbleibender Produktqualität problemlos erhöht werden [32][33].

**Tabelle 3:** Optimierung der Reaktionsbedingungen und resultierende GPC-Kurven der Polykondensationen von PDPP[Py]<sub>2</sub>-T im Flowreaktor im „Small-scale“; eine

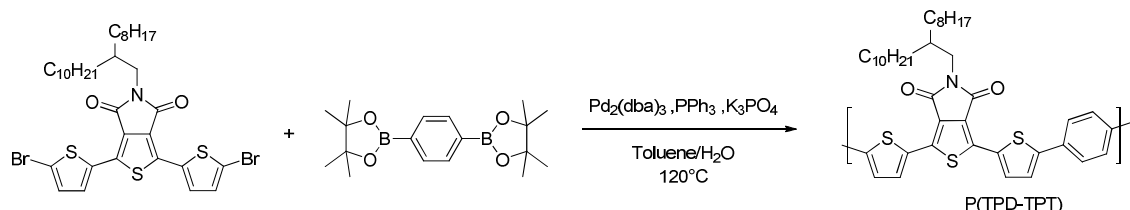
relativ niedrige Temperatur von 160 °C bei kurzer Verweilzeit von 10 bis 20 min liefert vorerst die besten Ergebnisse.



#### 5.4.2 Suzuki Polykondensation

Neben der Stille Polykondensation ist die Suzuki Polykondensation eine weitere Polymerisationsmethode für vollkonjugierte Polymere. Diese Palladium katalysierte Kreuzkupplung läuft in einem zweiphasigen System aus meist Toluol und einer wässrigen Base ab. Eine gute Phasendurchmischung ist daher essentiell für diese Reaktion und kann mit Hilfe des Flow-

Reaktors vor allem im Hinblick auf das Scale-up besser gewährleistet werden. Als Donor-Akzeptor Polymer wurde ein Polymer aus der Klasse der Thienopyrrolidone (TPD) ausgewählt. Wie in **Abbildung 28** gezeigt, wurde Thienopyrrolidon flankiert mit Thiophen mit Phenyl als Comonomer sowohl im Ölbad als auch im Flow-Reaktor polymerisiert.



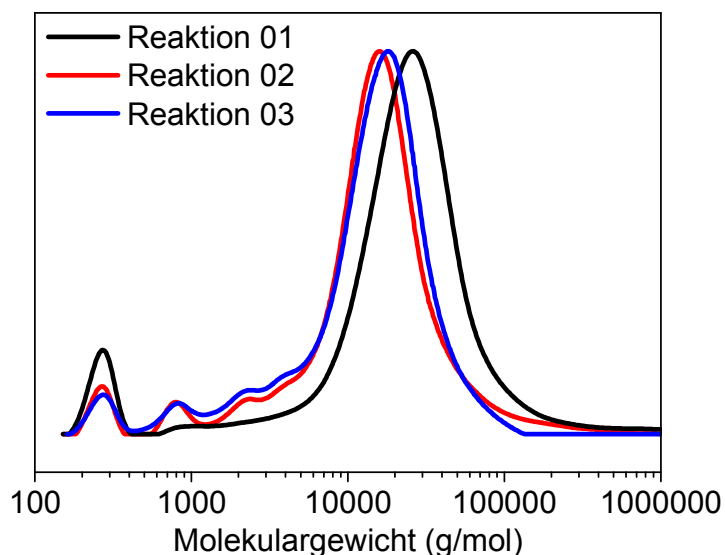
**Abbildung 28:** Reaktionsschema der Suzuki Polykondensation von Thienopyrrolidon flankiert mit Thiophen mit Phenyl als Comonomer.

Als Katalysatorsystem wurde Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium (0) mit Triphenylphosphin als Ligand verwendet und Kaliumphosphat als Base. Die Reaktion erfolgte in einem zwei-phasigen System aus Toluol und Wasser (1:1) bei 120°C unter Zusatz eines Phasentransferkatalysators. Die Reaktionsbedingungen für die Reaktion im Ölbad und im Flow-Reaktor sind in **Tabelle 4** zusammengefasst.

**Tabelle 4:** Reaktionsbedingungen für die Suzuki Polykondensation von P(TPD-TPT) im Ölbad und im Flow-Reaktor.

Reaktion	Methode	Fussrate (mL/min)	Zeit (h)	Konz. (mol/L)
01	Ölbad	-	1	0,15
02	Flow	0,15	0,5	0,15
03	Flow	0,30	1	0,15

Für die drei Reaktionen wurde eine Stammlösung der Monomere mit einer Konzentration von 0,15 M verwendet. Die Reaktion im Ölbad erfolgte für eine Stunde. Im Flow-Reaktor wurden zwei Flussraten so gewählt, dass die Polymerisationsdauer 0,5 und 1 h betrug. Die Molekulargewichtsverteilungen wurden mit Hilfe von Gelpermeationschromatographie direkt nach der Polymerisation ohne Aufreinigung bestimmt und sind in **Abbildung 29** dargestellt.



**Abbildung 29:** Molekulargewichtsverteilungen der Reaktionen 01-03 bestimmt mittels Gel-permeationschromatographie ( $\text{CHCl}_3$ , PS Kalibration).

Für alle drei Reaktionen wurden ähnliche Verteilungen mit Molekulargewichten  $M_n$  um die 13 000 g/mol erhalten. Eine Verdopplung der Reaktionszeit im Flow-Reaktor führte zu keiner Steigerung des Molekulargewichts und im Vergleich zur Reaktion im Ölbad lagen die Werte in einem ähnlichen Bereich.

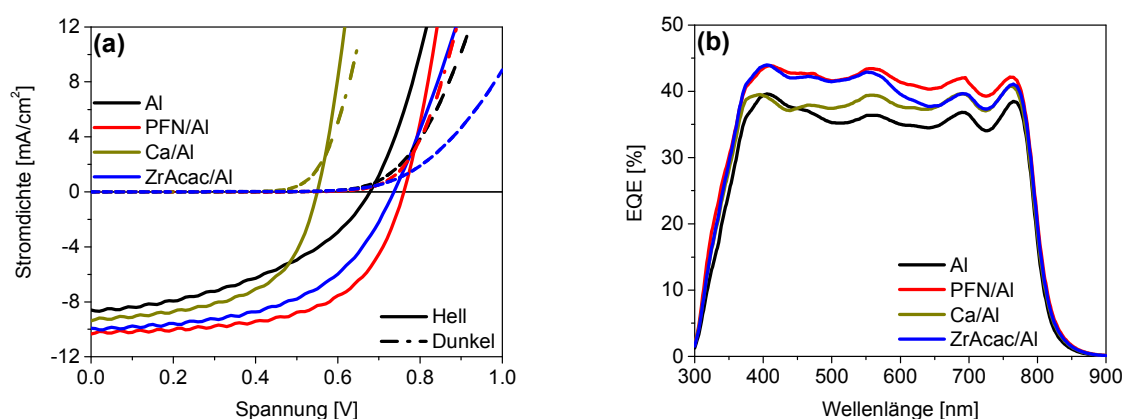
Die Suzuki Polymerisation konnte erfolgreich auf den Flow-Reaktor übertragen werden und als weiterer Schritt steht die Synthese im größeren Maßstab an.

## 5.5 Optimierung der Kathodenzwischenschicht

In organischen Solarzellen benötigt man Elektroden mit unterschiedlicher Austrittsarbeit, da diese eine Extraktion der Ladungsträger aus der aktiven Schicht bewirken. In der Regel ist eine Solarzelle aus einer halbtransparenten Indiumzinnoxid(ITO)-schicht-Elektrode, einer PEDOT:PSS-Lochblockschicht, einer aktiven Schicht, einer Elektronextraktionsschicht und einer Metallelektrode aufgebaut. Die optoelektronischen Prozessen an der Aktivschicht-Metall-Grenzfläche spielen eine wichtige Rolle für die Bestimmung der Effizienz der Photon-zu-Strom Umwandlung. Ein idealer elektrischer Kontakt in einer Solarzelle erfordert die Bildung eines ohmschen Kontakts mit minimalem Widerstand und muss selektiv Ladungsträger am Erreichen der gegenüberliegenden Elektroden hindern. Daher sind Kathoden mit niedriger Austrittsarbeit für Solarzellen gewünscht, die ohmsche Kontakte bilden [34] und effizient photogenerierte Elektronen aufgrund eines hohen internen Feldes aus der aktiven Schicht extrahieren können. Ca-Kontakte, die eine niedrige Austrittsarbeit besitzen (2.9 eV), wurden trotz ihrer Instabilität an Luft in der Literatur in hochleistungsfähigen Solarzellen verwendet. Kürzlich haben verschiedene Gruppen die Verwendbarkeit von Übergangsmetalloxiden und konjugierten Polyelektrolyten als Kathodenzwischenschichten in Polymersolarzellen nachgewiesen [2][35][36]. Jedoch bleibt es zu klären, wieviel diese Zwischenschichten mit niedriger Austrittsarbeit zur effektiven „built-in“ Spannung beitragen und ob sie die Leistung der

Solarzelle verbessern. Darüber hinaus können andere sekundäre Effekte der Zwischenschichten auftreten, die die Solarzellenleistung beeinflussen.

Im Rahmen dieses Projektes wurde der Einfluss zweier effizienter, aus Lösung verarbeiteter Elektronextraktionsschichten, Poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamin)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PFN) und Zirkoniumacetylacetonat (ZrAcac), und von aufgedampften Ca in normal Geometrie Solarzellen mit Al als Kathode untersucht [37]. Aktive Schichten basierend auf einer Mischung von PDPP (ein Polymer auf Basis von Diketopyrrolopyrrol) als Elektronendonator und PC<sub>71</sub>BM als Elektronenakzeptor wurden durch Schleuderbeschichtung auf ein mit PEDOT:PSS beschichtetes ITO-Substrat aufgetragen. Vor Aufdampfen der Metallelektrode, wurden die ZrAcac und PFN Zwischenschichten durch Spincoating aufgebracht. Die Filmdicke der Zwischenschichten betrug etwa 6-7 nm.



**Abbildung 30:** (a) J-V-Kurven unter AM 1,5 Beleuchtung und (b) gemessene externe Quantenausbeute (EQE) von PDPP:PC<sub>71</sub>BM Solarzellen mit diversen Kathodenzwischenschichten.

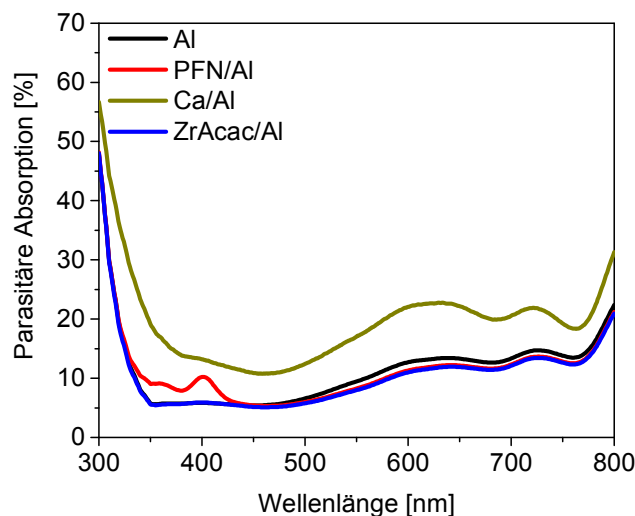
In **Abbildung 30(a)** sind die U-I Kennlinien der normalen Solarzellen mit verschiedenen Elektroden gezeigt. In **Tabelle 5** sind die charakteristischen Größen der PDPP:PC<sub>71</sub>BM Solarzelle mit den verschiedenen Metallelektroden aufgeführt. Die Solarzellen mit PFN/Al und ZrAcac/Al-Kathoden weisen eine deutliche Verbesserung gegenüber anderen konventionellen Al und Ca/Al-Kathoden auf. **Abbildung 30(b)** zeigt die EQE Spektren der PDPP:PC<sub>71</sub>BM Solarzellen mit unterschiedlichen Kathodengrenzflächenschichten. Eine hohe Stabilität einer auf ZrAcac/Al basierten Solarzelle wurde kürzlich von Tan et al. publiziert [36].

Elektroabsorptionsmessungen wurden durchgeführt, um die „built-in“ Spannung ( $V_{bi}$ ) zu bestimmen. Nur ein geringer Anstieg der „built-in“ Spannungswerte wurde in PFN/Al, Ca/Al, und ZrAcac/Al-Solarzellen im Vergleich zur Referenz, Al Solarzellen, beobachtet. Daher wurde der Schluss gezogen, dass Kathoden mit niedriger Austrittsarbeit die „built-in“ Spannung oder den Ladungstransport in den Solarzellen nicht wesentlich verändern.

**Tabelle 5:** Parameter ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF and  $\eta$ ) von PDPP:PC<sub>71</sub>BM Solarzellen mit normaler Geometrie mit verschiedenen Metallelektroden. Der Durchschnitt von acht Solarzellen gleicher Bauweise ist in Klammern angegeben.

Elektrode	Kurzschlussstrom ( $J_{sc}$ ) (mA/cm <sup>2</sup> )	Leerlaufspannung ( $V_{oc}$ ) (V)	Füllfaktor (FF) (%)	Effizienz ( $\eta$ ) (%)
Al	8,6 (8,5)	0,68 (0,67)	44 (43)	2,6 (2,5)
PFN/Al	10,3 (10,2)	0,76 (0,75)	59 (58)	4,7 (4,5)
Ca/Al	9,4 (9,1)	0,55 (0,55)	56 (56)	2,9 (2,8)
Zracac/Al	9,9 (9,9)	0,74 (0,74)	53(53)	3,9 (3,9)

Um den Einfluss von Störungen durch optische und parasitäre Absorption (PA) in den Zwischenschichten und Kontakten zu quantifizieren, wurden Transfermatrix Simulationen durchgeführt. Die simulierten PA-Spektren für verschiedene Solarzellen (**Abbildung 28**) zeigen deutlich, dass Ca im Vergleich zu anderen Kathodenkombinationen im gesamten sichtbaren Bereich viel Licht absorbiert und das reflektierte Licht für die Absorption durch die photoaktive Schicht begrenzt.



**Abbildung 28:** Berechnete parasitäre Absorption von PDPP:PC<sub>71</sub>BM Solarzellen.

Zusammenfassend arbeiteten Solarzellen mit PFN Zwischenschicht besser als Solarzellen mit anderen Zwischenschichten aufgrund der geringen parasitären Absorption, der kleineren Leckströme und einer relativ hohen „built-in“ Spannung. Daher scheint eine PFN/Al Kathode durch ihre geringe Austrittsarbeit und stabile Leistung eine bessere Alternative für die herkömmliche Ca/Al Elektrode in normalen Solarzellen darzustellen. Unsere Studie liefert ein umfassendes Bild aller wechselwirkender Parameter der Zwischenschichten, welches für eine großflächige Verarbeitung zwingend notwendig ist.



## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Projektes konnten vielversprechende in umweltverträglichen Lösungsmitteln wie Wasser, THF und Ethylacetat verarbeitbare Donor- und auch Akzeptormaterialien hergestellt werden. Erste Charakterisierungen der synthetisierten Fullerenderivate konnten zeigen, dass es sich hierbei um vielversprechende, in umweltverträglichen Lösungsmitteln gut lösliche Alternativen zu PCBM handelt. In SCLC „electron-only devices“ Messungen konnten hohe Ladungsträgermobilitäten mit diesen Materialien erzielt werden, die im Bereich von  $PC_{61}BM$  liegen.

Weiterhin wurde die Verarbeitung der neuen Materialien aus Alkohol bzw. Ethylacetat für die Herstellung von Polymerblend-Solarzellen getestet. In den bereits untersuchten Polymer-Fulleren-Filmen stellte sich die grobe Phasentrennung (nicht Mischbarkeit) als problematisch heraus. Ein Lösungsweg wäre die Anpassung der chemischen Strukturen der Polymere, so dass eine gewünschte nanoskalige Phasenseparation erreicht werden kann.

Auch an Ansätzen, um die Morphologie der Polymer-Fulleren-Mischungen zu stabilisieren, wurde gearbeitet. Es wurde ein Konzept für die Gestaltung von vernetzbaren halbleitenden Polymeren vorgestellt, das auf einer modularen Tercopolymerization basiert. Dies ebnete den Weg für eine effektive Synthese von verschiedenen Low-Bandgap-Copolymeren mit inhärenter Vernetzbarkeit, ohne dass zusätzliche Syntheseschritte und Modifikationen der jeweiligen elektronenreichen oder elektronenarmen Monomere notwendig waren. Die Lösungsmittelbeständigkeit dieser Polymerfilme wurde durch Absorptions- und Photolumineszenz-Messungen untersucht. Für einen Funktionalisierungsgrad von  $x = 10\%$  (5 mol-% Azid Monomer), benötigen die meisten Polymersysteme eine minimale UV Belichtungszeit von 10-15 Minuten um lösungsmittelbeständig zu sein und etwa 80% ihrer Anfangsabsorption zu zeigen. Darüber hinaus wurde die thermische Stabilität von Donor-Akzeptor-Mischfilmen mit [6,6]-Phenyl-C71-buttersäuremethylester ( $PC_{71}BM$ ) als Akzeptor bestätigt.

Weiterhin wurde auf dem Gebiet der Synthese von effizienten Blockcopolymeren gearbeitet, da sie sich in gut definierte stabile nanoskalige BHJ-Morphologien selbst anordnen. Es wurde eine Reihe aus drei Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren, die aus Poly(3-hexylthiophen) (P3HT ( $20 \text{ kg mol}^{-1}$ )) als teilkristalliner Donor und einem daran angehängten  $PC_{61}BM$  Polystyrol-Copolymer als Akzeptor (PPCBM) bestehen, synthetisiert. Das rationale Design der Blockcopolymeren erlaubt es, die grundsätzliche Wirkung der Fulleren Pfropfdichte in einem Bereich von 26-60 Gew% zu untersuchen. Messungen an dünnen Filmen zeigten unabhängig von der Verarbeitungsmethode, dass die Blockcopolymeren eine gewünschte Donor-Akzeptor-Nanostruktur von 30-40 nm besitzen. Da die Loch- und Elektronenmobilitäten nicht vergleichbar waren und angeglichen werden sollten, wurde versucht, Loch- und Elektronentransport durch das Einmischen von molekularen PCBM in das Blockcopolymer P3HT-b-PPCBM abzugleichen. Dementsprechend wurde das Ungleichgewicht der Mobilitäten von drei Größenordnungen in reinen BCP auf nur eine Größenordnung in der BCP:PCBM = 60:40 Mischung reduziert. Gleichzeitig konnte durch dieses Konzept die gewünschte nanoskalige Morphologie beibehalten werden.

Schließlich wurde ein Mikrowellenreaktor zur Optimierung der Reaktionsbedingungen intensiv verwendet. Die Stille und Suzuki Polymerisation konnten erfolgreich auf den Flow-Reaktor übertragen werden.

## 7 Publikationen im Rahmen des Projektes

1. Brendel, J. C., Schmidt, M. M., Hagen, G., Moos, R., Thelakkat, M., Controlled Synthesis of Water-Soluble Conjugated Polyelectrolytes Leading to Excellent Hole Transport Mobility, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 1992
2. Singh, C. R., Li, C., Mueller, C. J., Hüttner, S., Thelakkat, M., Influence of Electron Extracting Interface Layers in Organic Bulk-Heterojunction Solar Cells, *Adv. Mater. Interfaces*, **2016**, 3: 1500422
3. Mueller, C. J., Klein, T., Gann, E., McNeill, C. R., Thelakkat, M., Azido-Functionalized Thiophene as a Versatile Building Block to Cross-Link Low-Bandgap Polymers, *Macromolecules*, **2016**, 49 (10), 3749
4. Hufnagel, M., Fischer, M., Thurn-Albrecht, T., Thelakkat, M., Influence of Fullerene Grafting Density on Structure, Dynamics, and Charge Transport in P3HT-b-PPC61BM Block Copolymers, *Macromolecules*, **2016**, 49 (5), 1637
5. Hufnagel, M., Thelakkat, M., Simultaneous Morphological Stability and High Charge Carrier Mobilities in Donor-Acceptor Block Copolymer/PCBM Blends, **2016**, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 54: 1125.

## Poster

6. Singh, C. R., Li, C., Mueller, C. J., Hüttner, S., Thelakkat, M., Opto-electrical investigations of influence of electron extracting interface layers in bulk-heterojunction solar cells, *nanoGe HOPV15*, **2015**, Rome
7. Singh, C. R., Li, C., Mueller, C. J., Hüttner, S., Thelakkat, M., Influence of Electron Extracting Interface Layers in Organic Bulk-Heterojunction Solar Cells, *Gordon Research Conference: Electronic Processes in Organic Materials*, **2016**, Barga
8. Brendel, J. C., Schmidt, M. M., Hagen, G., Moos, R., Thelakkat, M., Controlled Synthesis of Water-Soluble Conjugated Polyelectrolytes, *3rd International „Solar Technologies Go Hybrid – SolTech“ meeting*, **2014**, Wildbad Kreuth
9. Brendel, J. C., Schmidt, M. M., Hagen, G., Moos, R., Thelakkat, M., Well-defined regioregular conjugated polyelectrolytes with high hole carrier mobility, *4th International „Solar Technologies Go Hybrid – SolTech“ meeting*, **2015**, Kloster Banz

10. Schmidt, M. M., Singh, C. R., Thelakkat, M., Highly soluble, environmental-benign processable organic semiconductor materials, *5th International „Solar Technologies Go Hybrid – SolTech“ meeting, 2016*, München

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Hendriks, K. H.; Li, W.; Heintges, G. H. L.; van Pruissen, Gijs W. P.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (31), 11128–11133.
- [2] He, Z.; Zhong, C.; Su, S.; Xu, M.; Wu, H.; Cao, Y., *Nat. Photonics* **2012**, *6* (9), 591–595.
- [3] Liu, Y.; Zhao, J.; Li, Z.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Yan, H., *Nat. Commun.* **2014**, *5*.
- [4] He, Z.; Xiao, B.; Liu, F.; Wu, H.; Yang, Y.; Xiao, S.; Wang, C.; Russell, T. P.; Cao, Y., *Nat. Photonics* **2015**, *9* (3), 174–179.
- [5] Derue, L.; Dautel, O.; Tournebize, A.; Drees, M.; Pan, H.; Berthumeyrie, S.; Pavaageau, B.; Cloutet, E.; Chambon, S.; Hirsch, L.; Rivaton, A.; Hudhomme, P.; Facchetti, A.; Wantz, G., *Adv. Mater.* **2014**, *26* (33), 5831–5838.
- [6] Zhang, S.; Qin, Y.; Uddin, M. A.; Jang, B.; Zhao, W.; Liu, D.; Woo, H. Y.; Hou, J., *Macromolecules* **2016**, *49* (8), 2993–3000.
- [7] Holliday, S.; Ashraf, R. S.; Wadsworth, A.; Baran, D.; Yousaf, S. A.; Nielsen, C. B.; Tan, C.-H.; Dimitrov, S. D.; Shang, Z.; Gasparini, N.; Alamoudi, M.; Laquai, F.; Brabec, C. J.; Salleo, A.; Durrant, J. R.; McCulloch, I., *Nat. Commun.* **2016**, *7*.
- [8] Li, S.; Zhang, H.; Zhao, W.; Ye, L.; Yao, H.; Yang, B.; Zhang, S.; Hou, J., *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6* (5).
- [9] He, Q.; Li, T.; Yan, C.; Liu, Y.; Wang, J.; Wang, M.; Lin, Y.; Zhan, X., *Dyes Pigment.* **2016**, *128*, 226–234.
- [10] Yang, T.; Athienitis, A. K., *Sol. Energy* **2014**, *104*, 82–92.
- [11] Chen, C.-C.; Dou, L.; Gao, J.; Chang, W.-H.; Li, G.; Yang, Y., *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (9), 2714–2720.
- [12] Han, B.; Pei, K.; Huang, Y.; Zhang, X.; Rong, Q.; Lin, Q.; Guo, Y.; Sun, T.; Guo, C.; Carnahan, D.; Giersig, M.; Wang, Y.; Gao, J.; Ren, Z.; Kempa, K., *Adv. Mater.* **2014**, *26* (6), 873–877.
- [13] Rao, K. D. M.; Hunger, C.; Gupta, R.; Kulkarni, G. U.; Thelakkat, M., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (29), 15107–15110.
- [14] Zhou, Y.; Fuentes-Hernandez, C.; Shim, J.; Meyer, J.; Giordano, A. J.; Li, H.; Winget, P.; Papadopoulos, T.; Cheun, H.; Kim, J.; Fenoll, M.; Dindar, A.; Haske, W.; Najafa-

- badi, E.; Khan, T. M.; Sojoudi, H.; Barlow, S.; Graham, S.; Bredas, J.-L.; Marder, S. R.; Kahn, A.; Kippelen, B., *Science* **2012**, 336 (6079), 327–332.
- [15] Page, Z. A.; Liu, Y.; Duzhko, V. V.; Russell, T. P.; Emrick, T., *Science* **2014**, 346 (6208), 441–444.
- [16] Brendel, J. C.; Schmidt, M. M.; Hagen, G.; Moos, R.; Thelakkat, M. *Chem. Mat.* **2014**, 26 (6), 1992–1998.
- [17] Liang, Y.; Feng, D.; Wu, Y.; Tsai, S.-T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (22), 7792–7799.
- [18] Chung, D. S.; Lee, D. H.; Yang, C.; Hong, K.; Park, C. E.; Park, J. W.; Kwon, S.-K., *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93 (3).
- [19] Goh, C.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Frechet, J. M., *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86 (12).
- [20] Garcia, A.; Nguyen, T.-Q., *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112 (17), 7054–7061.
- [21] Chen, T.-A.; Wu, X.; Rieke, R. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117 (1), 233–244.
- [22] Obrzut, J.; Page, K. A., *Phys. Rev. B* **2009**, 80 (19).
- [23] Mueller, C. J.; Singh, C. R.; Fried, M.; Huettner, S.; Thelakkat, M., *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25 (18), 2725–2736.
- [24] Tsoi, W. C.; James, D. T.; Kim, J. S.; Nicholson, P. G.; Murphy, C. E.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J.; Kim, J.-S., *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133 (25), 9834–9843.
- [25] Mueller, C. J.; Klein, T.; Gann, E.; McNeill, C. R.; Thelakkat, M., *Macromolecules* **2016**, 49 (10), 3749–3760.
- [26] Png, R.-Q.; Chia, P.-J.; Tang, J.-C.; Liu, B.; Sivaramakrishnan, S.; Zhou, M.; Khong, S.-H.; Chan, H. S. O.; Burroughes, J. H.; Chua, L.-L.; Friend, R. H.; Ho, P. K. H., *Nat. Mater.* **2010**, 9 (2), 152–158.
- [27] Gholamkhash, B.; Holdcroft, S., *Chem. Mater.* **2010**, 22 (18), 5371–5376.
- [28] Yang, C.; Lee, J. K.; Heeger, A. J.; Wudl, F., *J. Mater. Chem.* **2009**, 19 (30), 5416–5423.
- [29] Sivula, K.; Ball, Z. T.; Watanabe, N.; Frechet, J. M., *Adv. Mater.* **2006**, 18 (2), 206.

- [30] Hufnagel, M.; Fischer, M.; Thum-Albrecht, T.; Thelakkat, M., *Macromolecules* **2016**, 49 (5), 1637–1647.
- [31] Hufnagel, M.; Thelakkat, M., *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **2016**, 54 (12), 1125–1136.
- [32] Helgesen, M.; Carle, J. E.; Benatto, Gisele A. dos Reis; Sondergaard, R. R.; Jorgensen, M.; Bundgaard, E.; Krebs, F. C., *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5 (9).
- [33] Pirotte, G.; Kesters, J.; Verstappen, P.; Govaerts, S.; Manca, J.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Maes, W., *ChemSusChem* **2015**, 8 (19), 3228–3233.
- [34] Braun, S.; Salaneck, W. R.; Fahlman, M., *Adv. Mater.* **2009**, 21 (14-15), 1450–1472.
- [35] Yip, H.-L.; Hau, S. K.; Baek, N. S.; Ma, H.; Jen, A. K.-Y., *Adv. Mater.* **2008**, 20 (12), 2376–2382.
- [36] Tan, Z.; Li, S.; Wang, F.; Qian, D.; Lin, J.; Hou, J.; Li, Y., *Scientific reports* **2014**, 4, 4691.
- [37] Singh, C. R.; Li, C.; Mueller, C. J.; Hüttner, S.; Thelakkat, M.; Influence of Electron Ex-tracting Interface Layers in Organic Bulk-Heterojunction Solar Cells, *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, 3: 1500422