

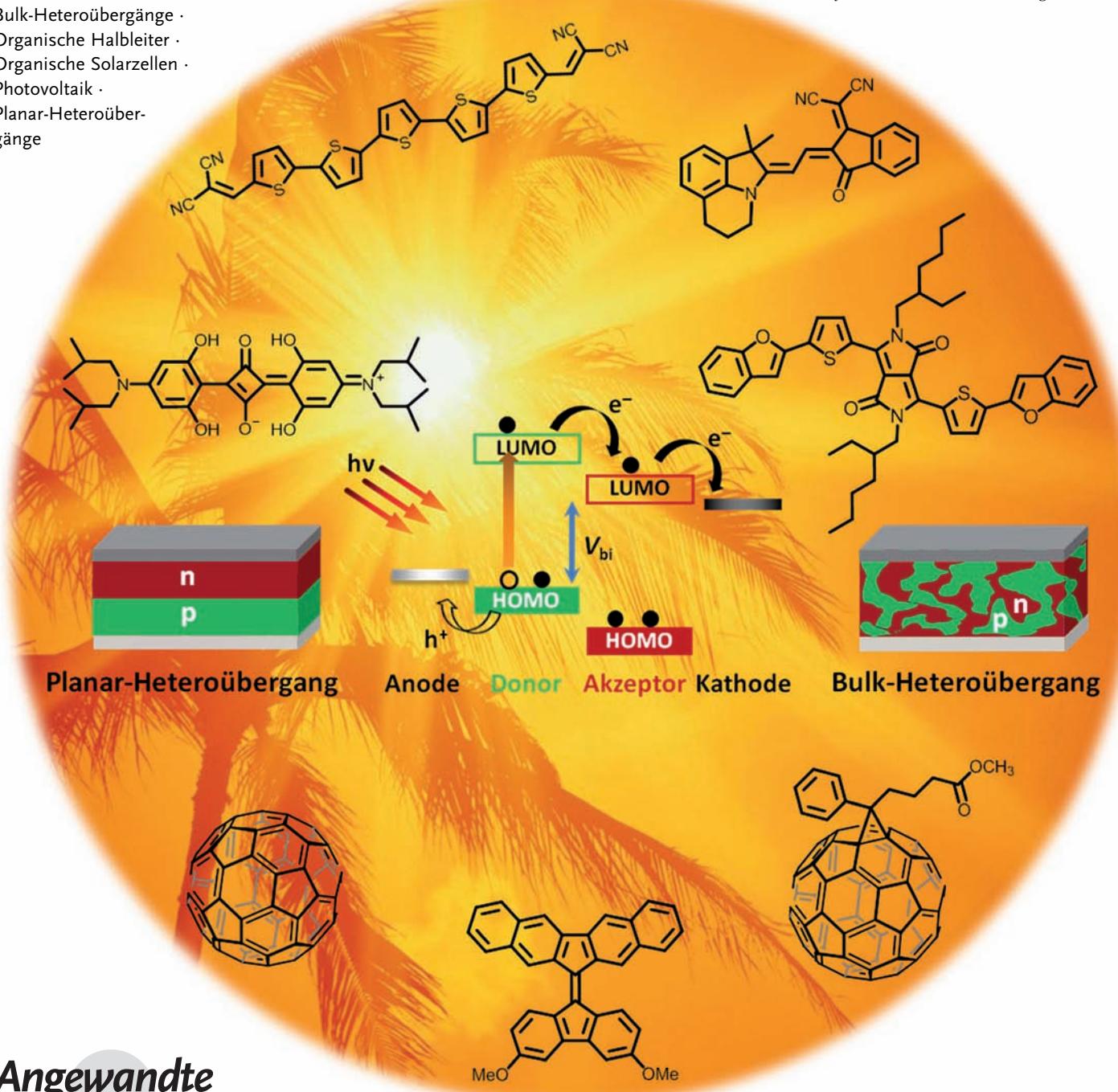
Niedermolekulare organische Halbleiter auf dem Vormarsch – Ausblick auf künftige Solartechniken

Amareesh Mishra* und Peter Bäuerle*

Stichwörter:

Bulk-Heteroübergänge ·
Organische Halbleiter ·
Organische Solarzellen ·
Photovoltaik ·
Planar-Heteroübergänge

Professor Yasuhiko Shirota gewidmet



Wir bieten hier aus der Sicht von Organikern einen aktuellen Überblick über organische Solarzellen, deren Absorberschicht auf niedermolekularen Molekülen oder Oligomeren basiert, und behandeln im Detail Planar-Heteroübergangs- sowie Bulk-Heteroübergangs-Solarzellen mit organischen Donor- (*p*-Halbleiter) und Akzeptormaterialien (*n*-Halbleiter). Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf dem Design und der Entwicklung von molekularen Materialien und auf deren Leistung in entsprechenden Solarzellen. In den vergangenen Jahren wurde in großem Umfang akademische und industrielle Forschung in Richtung organischer Solarzellen betrieben. Kurz vor der geplanten Kommerzialisierung von organischen Solarzellen liefern wir hier einen Überblick über Effizienzen, die bisher in solchen Solarzellen erzielt wurden, und präsentieren Materialien und Solarzellenkonzepte, die in den letzten zehn Jahren entwickelt wurden. Darüber hinaus werden Ansätze zur Erhöhung der Effizienz von organischen Solarzellen analysiert.

1. Einleitung

Die Erschließung sauberer und erneuerbarer Energiequellen ist eine der größten wissenschaftlichen und technologischen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. In diesem Zusammenhang ist die Nutzung der Sonnenenergie, deren Verfügbarkeit bei weitem jeden potenziellen künftigen Energiebedarf überschreitet, mittels Photovoltaik eine attraktive Alternative, um globalen Umweltproblemen zu begegnen. Schließlich trifft innerhalb einer Stunde mehr Sonnenenergie auf die Erde (1.4×10^{30} J), als der Jahresenergiebedarf der Menschheit ist.

Im Jahr 1839 beobachtete Alexandre Edmond Becquerel zum ersten Mal die Entstehung eines Photostroms bei der Bestrahlung von Silberhalogenid-beschichteten Platinelektroden, die sich in einer wässrigen Lösung befanden (elektrochemische Zelle). Dieser Effekt ist seither als photovoltaischer Effekt bekannt.^[1] Er schuf die Grundlage für verschiedene Konzepte zur Umwandlung von Sonnenstrahlung in elektrischen Strom und eröffnete ein neues Gebiet zur alternativen Energiegewinnung. In diesem Zusammenhang scheinen organische (excitonische) Solarzellen (OSCs)^[2] aufgrund der potenziell kostengünstigen Herstellung und der faszinierenden Wissenschaft, die organische halbleitende Materialien mit sich bringen, sehr vielversprechend. Die Suche nach neuen Materialien wurde stark in den Bereich organische (halbleitende) Moleküle und Polymere ausgedehnt, die den Vorteil chemischer Funktionalisierbarkeit aufweisen. Dadurch können die optischen, elektrochemischen und elektrischen Eigenschaften sowie die Löslichkeit und die Morphologie eingestellt werden. Solche Verbindungen können effizient hergestellt werden, sind wenig umweltbelastend und können aufgrund ihrer Kompatibilität mit flexiblen Substraten in vielen billigen Modulen für die private Nutzung verwendet werden.^[3] Von Solarzellen, die auf diesen Materialien basieren, wird eine theoretische Effizienz im Bereich von 10 bis 15 % erwartet.^[4-6]

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	2061
2. Vakuumprozessierte PHJ- und BHJ-Solarzellen	2065
3. Lösungsprozessierte BHJ-Solarzellen aus niedermolekularen Verbindungen	2074
4. BHJ-Solarzellen auf der Basis von sternförmigen Farbstoffen und Dendrimeren	2088
5. Vergleich von vakuum- und lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen	2092
6. Niedermolekulare Halbleiter als <i>n</i> -leitende Materialien in OSCs	2093
7. Neueste Entwicklungen	2098
8. Zusammenfassung und Ausblick	2101

1.1. Entwicklung von organischen Solarzellen

Als organische Halbleiter werden organische Materialien (konjugierte Oligomere oder Polymere) bezeichnet, in denen Ladungstransport möglich ist. Diese werden seit den 1950er Jahren untersucht.^[7] Ihre elektrische Leitfähigkeit liegt mit 10^{-7} bis 10^3 S cm⁻¹ zwischen der von Isolatoren und Metallen, und Löcher oder Elektronen in π -Orbitalen sind die typischen Ladungsträger. Für einen Ladungstransport müssen normalerweise die Ladungsträger von einem Molekül zu einem anderen wandern können, was von der Größe der Lücke zwischen den HOMO- und LUMO-Energieniveaus abhängig ist. Geeignete Materialien basieren entweder auf Oligomeren wie Pentacen, Anthracen, Rubren oder Oligothiophenen oder auf Polymeren wie Polypyrrol, Polyacetylen, Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) oder Poly(*p*-phenylenvinyl) (PPV). Organische Halbleiter haben aufgrund ihrer fundamentalen wissenschaftlichen Bedeutung und ihres beeindruckenden Leistungsfortschritts in einer Vielzahl photonischer Anwendungen, wie organischen Leuchtdioden (OLEDs), organischen Feldeffekttransistoren (OFETs), organischen

[*] Dr. A. Mishra, Prof. Dr. P. Bäuerle
Institut für Organische Chemie II und Neue Materialien
Universität Ulm
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)
E-Mail: amresh.mishra@uni-ulm.de
peter.baeuerle@uni-ulm.de

Solarzellen (OSCs), Flüssigkristallen und Sensoren, viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen.^[8–12] Solarzellen, die auf organischen Halbleitern basieren, haben stark von den bemerkenswerten Fortschritten in der präparativen organischen Chemie profitiert, die die Synthese einer Vielzahl π -konjugierter Systeme mit optoelektronischen Eigenschaften ermöglichten. Im Vergleich zu konjugierten Polymeren bieten niedermolekulare Halbleiter wesentliche Vorteile beim Einsatz in der organischen Elektronik. Sie sind von Natur aus monodispers, haben eine genau definierte chemische Struktur und sind gut reproduzierbar zu synthetisieren. Wir werden uns im Folgenden auf OSCs beschränken, in denen organische niedermolekulare Verbindungen/Oligomere (neutrale, geladene und Metallkomplexe) als aktive halbleitende Komponenten Verwendung finden. Die physikalischen Eigenschaften (wie optische Eigenschaften, Ladungsträgermobilität, HOMO/LUMO-Energieniveaus und Morphologie) dieser organischen Halbleiter können durch eine Reihe chemischer Funktionalisierungen eingestellt werden.

Die Charakterisierung der neu entwickelten organischen Halbleiter in Lösung und im Festkörper sollte zu guten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen führen, die bei der Herstellung von OSCs genutzt werden können. Optische Messungen liefern essenzielle Informationen über die elektronischen Eigenschaften und können als Beweis für einen anhaltenden Elektronentransfer innerhalb der Materialien verwendet werden. Optische Bandlücken (E_g^{opt}) wurden im Allgemeinen aus dem Beginn der Absorption auf der energiearmen Seite der Absorptionsbande abgeleitet. Darüber hinaus können die Energieniveaus der HOMO/LUMO-Grenzorbitale auch cyclovoltammetrisch bestimmt werden. Dies ist im Hinblick auf die Elektronenakzeptoren, die Excitonentransportschichten und die angelegten Elektroden in OSCs sehr wichtig. Die elektrochemische Bandlücke (E_g^{CV}) wird aus der Differenz der HOMO- und LUMO-Energieniveaus ermittelt. Diese Methoden erlauben die Auswahl der vielversprechendsten Kandidaten, die bei der Herstellung effizienter OSCs zum Einsatz kommen können.

1.2. Fortschritte bei organischen Solarzellen und grundlegende Prinzipien

Das Gebiet der OSCs begann mit der Verwendung niedermolekularer organischer Verbindungen^[13–19] und wurde später auf funktionelle halbleitende Polymere^[10,20–26] ausgedehnt, was innerhalb von zehn Jahren zu einer erheblichen Verbesserung der Leistungsumwandlungseffizienzen (PCEs; in den Tabellen als η wiedergegeben) von 1 auf 8 % führte. Im Wettlauf um effiziente OSCs haben sich zwei Herstellungstechniken etabliert: 1. Trockenverarbeitung (thermische Verdampfung) für Planar-Heteroübergangs(PHJ)- und Bulk-Heteroübergangs(BHJ)-Solarzellen und 2. Herstellung aus Lösung (Rotationsbeschichtung, Tintenstrahldruck, Ein-tauchbeschichtung, Spraytechnik) für BHJ-Solarzellen. Vor kurzem meldeten zwei Unternehmen unabhängig voneinander Rekordeffizienzen von über 8 %. Der eine Wert wurde mit einer Tandemsolarzelle aus niedermolekularen Verbindungen/Oligomeren erzielt, die durch kontrollierte thermische Verdampfung der einzelnen Schichten hergestellt wurde (9.8 % verifiziert, Zellgröße 1.1 cm², Heliatek GmbH,^[27] Dresden/Ulm, Deutschland), und der andere Wert wurde für eine lösungsprozessierte Polymersolarzelle erhalten (8.3 % verifiziert, Zellgröße 1 cm², Konarka,^[28] Lowell MA, USA/Nürnberg, Deutschland).^[29]

Diese Werte sind immer noch geringer als die 10–15 %, die als Voraussetzung für eine Kommerzialisierung angesehen werden. Das hohe Ziel, solche Effizienzen zu erreichen, treibt Chemiker an, neue Materialien zu entwickeln, und motiviert Physiker wie Ingenieure, nach neuen Solarzellenarchitekturen und Herstellungstechniken zu suchen. Neben der Solarzellenleistung gilt es die fundamentalen chemischen Eigenschaften und physikalischen Mechanismen der Materialien im Festkörper zu verstehen.

Typische organische Solarzellen bestehen aus einem Donor (p-Halbleiter) und einem Akzeptor (n-Halbleiter) als aktiver Schicht. An der Donor-Akzeptor-Grenzfläche werden die Ladungen nach dem photoinduzierten Ladungstransport vom Elektronendonator zum Elektronenakzeptor getrennt. Zwei generelle Architekturen für solche D-A-Grenzflächen



Amaresh Mishra promovierte im Jahr 2000 in physikalischer organischer Chemie an der Sambalpur-Universität (Indien). Während seiner Promotion beschäftigte er sich mit der Synthese und photophysikalischen Charakterisierung von Cyaninfarbstoffen. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Prof. G. R. Newkome (1999–2001) an der University of South Florida wechselte er 2002 ans TIFR in Mumbai, an dem sein Interesse für organische Elektronik geweckt wurde. Anschließend schloss er sich als Alexander-von-Humboldt-Stipendiat der Gruppe von Prof. P. Bäuerle

an der Universität Ulm an (2005–2007), an der er nun die Gruppe für organische Solarzellen leitet. Sein aktueller Forschungsschwerpunkt liegt in der Entwicklung von Donor-Akzeptor-Farbstoffen und -Metallkomplexen für Anwendungen in der Photovoltaik.



Peter Bäuerle promovierte 1985 in organischer Chemie an der Universität Stuttgart bei Prof. F. Effenberger. Nach einem Postdoc-Aufenthalt in der Gruppe von Prof. M. S. Wrighton am MIT in Boston (USA, 1986) kehrte er für seine Habilitation (1994) nach Stuttgart zurück. Anschließend war er zunächst Professor für Organische Chemie in Würzburg; seit 1996 ist er Direktor des Instituts für Organische Chemie II und Neue Materialien an der Universität Ulm. Seit Oktober 2009 ist er zudem an der Universität Ulm Vizepräsident für Forschung. Die aktuelle Forschung seiner Arbeitsgruppe konzentriert sich auf die Entwicklung neuartiger organischer Halbleitermaterialien, besonders konjugierter Oligo- und Polythiophene, und deren Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, Selbstorganisationseigenschaften und Anwendung in elektronischen Bauteilen, vor allem Solarzellen. Er ist Mitgründer der Heliatek GmbH, Dresden/Ulm, einem Hersteller organischer Solarzellen.

haben sich etabliert: 1. Zwei nacheinander aufgetragene Donor- und Akzeptorschichten bilden eine PHJ-Solarzelle (Abbildung 1a) oder 2. Coabscheidung führt zu einem Film (Abbildung 1b)

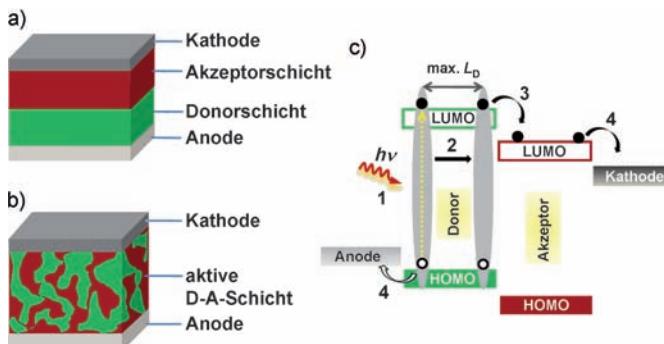


Abbildung 1. Typische OSCs basierend auf einer D-A-Heteroübergangs-Architektur. a) PHJ-, b) BHJ-Zellen. c) Fundamentale Schritte in einer D-A-Heteroübergangs-Solarzelle: 1) Lichtanregung des Donors, um ein Exciton (durch Coulomb-Kräfte gebundenes Elektron-Loch-Paar) zu erzeugen. 2) Diffusion der Excitonen zur D-A-Grenzfläche. Excitonen, die die Grenzfläche nicht erreichen, rekombinieren und tragen nicht zum Photostrom bei (längere Diffusionslänge L_D). 3) Dissoziation der gebundenen Excitonen an der D-A-Grenzfläche, um ein Elektron-Loch-Paar zu bilden (verstärkte Ladungstrennung an der Grenzfläche erfordert einen optimalen Abstand zwischen den LUMOs von Donor- und Akzeptormaterial). 4) Transport der freien Ladungsträger und Sammlung an den äußeren Elektroden (erfordert eine hohe Ladungsträgermobilität).

aus einem D-A-Blend und damit zu einer BHJ-Struktur, die eine viel höhere interne Grenzfläche aufweist (Abbildung 1b). Schematische Grenzorbitalenergieniveaus und die wesentlichen fundamentalen Schritte, die in OSCs stattfinden, sind in Abbildung 1c dargestellt.

Strom-Spannungs(J - V)-Kurven sind eine wichtige und direkte Methode zur Charakterisierung organischer Solarzellen. Abbildung 2 zeigt eine J - V -Kurve unter Lichtauschluss und eine unter Bestrahlung sowie die wesentlichen Parameter, die die Zelleistung bestimmen. V_{OC} ist die maximale (Photo)spannung, die in einer Solarzelle gemessen wird. Diese hängt hauptsächlich vom organischen Material und von den Energieniveaus der Grenzorbitale ab, d. h. von der Energiedifferenz zwischen dem HOMO-Niveau des Donors und dem LUMO-Niveau des Akzeptors. Daneben kann V_{OC} auch durch Ladungsrekombinationsprozesse beeinflusst werden. Diese können nicht komplett vermieden werden und resultieren in einem geringeren V_{OC} -Maximum.^[30]

J_{SC} ist die maximale (Photo)stromdichte, die in einer Solarzelle erhalten werden kann. Diese ist abhängig von der Zahl der absorbierten Photonen, die von der Solarzelle verwertet werden können, solange kein Sättigungseffekt auftritt. J_{SC} kann zusätzlich von der Oberfläche der photoaktiven Schicht abhängen, der Solarzellendicke und einer breiten Absorptionsüberlappung mit dem Sonnenspektrum, um mehr Photonen einzufangen. Die Ladungsträgermobilität organischer Halbleiter spielt ebenfalls eine wichtige Rolle, um hohe J_{SC} -Werte zu erhalten.

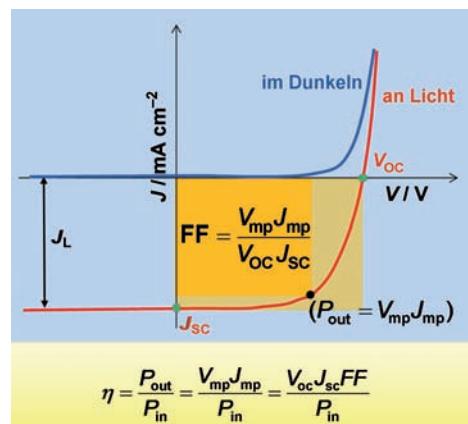


Abbildung 2. J - V -Charakteristika einer typischen Solarzelle. Gezeigt sind die wesentlichen Parameter, die die Zelleistung bestimmen: V_{OC} = Leerlaufspannung; J_{SC} = Kurzschlussstromdichte; FF = Füllfaktor; V_{mp} und J_{mp} sind Spannung beziehungsweise Stromdichte am Punkt der maximalen Ausgangsleistung einer Zelle. Die Leistungsumwandlungseffizienz η ist das Verhältnis der maximalen Ausgangsleistung P_{out} zur Eingangsleistung P_{in} . J_L = photogenerierte Stromdichte.

Der Füllfaktor (FF) beschreibt die Qualität einer Solarzelle und ist abhängig von der Menge an photogenerierten Ladungsträgern und dem Anteil davon, der die Elektroden erreicht. Die maximale Fläche innerhalb der J - V -Kurve, d. h. das Verhältnis der maximalen Ausgangsleistung P_{out} einer Solarzelle zum Produkt von V_{OC} und J_{SC} , bestimmt den FF. Tatsächlich hängt der FF von der Konkurrenz zwischen Ladungsträgerrekombination und -transport ab. Darüber hinaus wird der FF signifikant vom Vorwiderstand beeinflusst, der minimiert werden sollte. Der molare Absorptionskoeffizient des Moleküls sollte groß sein, um eine hohe externe Quantenausbeute (EQE) zu erhalten. Die HOMO/LUMO-Energieniveaus sollten exakt aufeinander abgestimmt sein, um hohe V_{OC} -Werte und FFs zu erhalten. Die EQE ist definiert als Quotient aus der Zahl der photogenerierten Ladungsträger und der Zahl der eingestrahlten monochromatischen Photonen.

Der entscheidende Faktor für ein sinnvolles Materialdesign und passende Materialkombinationen für effiziente OSCs ist das Lösen eines Multiparameterproblems. Dafür ist nicht nur eine einwandfreie Kombination von Donor- und Akzeptormaterialien erforderlich, sondern auch eine gute Optimierung von J_{SC} , V_{OC} und dem FF über die Steuerung des Absorptionsverhaltens, der HOMO/LUMO-Energieniveaus, der Materialzusammensetzung, der Festkörpermorphologie, des Transports und letztendlich der Herstellungsbedingungen.^[31]

In BHJ-Solarzellen spielen auch die Morphologie und die Phasentrennung der aktiven Schicht eine wesentliche Rolle für die Gesamtleistung. Die Dissoziation der Excitonen und die Bildung von Ladungen in der aktiven Blend-Schicht von OSCs werden erheblich durch die Morphologie beeinflusst. Um die Effizienz von neuen Materialien zu optimieren, ist es wichtig, die Morphologie der aktiven Schicht gezielt einzustellen zu können. Dabei sollte ein Gleichgewicht zwischen den Wechselwirkungen innerhalb der Donor- und Akzeptordomänen und den Wechselwirkungen zwischen den Donor- und

Akzeptormaterialien erreicht werden. Üblicherweise hängt die Morphologie von mehreren Parametern ab: der Materialzusammensetzung, den Verarbeitungsbedingungen, dem Lösungsmittel, den Bedingungen beim Tempern (Lösungsmittel/Temperatur) und der Verwendung von Additiven. Im Allgemeinen ist die molekulare Struktur der Halbleiter der entscheidende Faktor bei der Festlegung der Art und des Ausmaßes der Ordnung im Festkörper. Bei der Herstellung von dünnen Filmen aus Lösung beeinflussen die Lösungsmitteleigenschaften jedoch die Keimbildung im Film und die Wachstumsmechanismen sowie die Morphologie und damit die Ladungsträgermobilitäten erheblich. Eine detaillierte Beschreibung der Morphologie und ihrer Einflüsse auf die Leistung einer Solarzelle übersteigt den Rahmen dieser Übersicht. In einem kürzlich erschienenen Full Paper haben Kemerink et al. die Rolle der Morphologie für den Ladungstransport und ihre Einflüsse auf ihn und auf die Leistung von Polymersolarzellen übersichtlich beschrieben.^[32]

Die Wellenlänge des maximalen Photonenflusses der Sonne liegt zwischen 600 und 800 nm. Um möglichst viele Photonen einzufangen, sollte das Absorptionsprofil des Halbleiters den sichtbaren, den roten und den Nah-IR-Bereich abdecken. Die meisten konjugierten π -Systeme decken nur den sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums ab. Daher wurde kürzlich der Fokus auf Oligomere/Polymeren mit geringer Bandlücke gerichtet, bei denen elektronenreiche und elektronenarme Einheiten in das konjugierte Grundgerüst eingebaut wurden, deren Stärke eine Abstimmung der Energieniveaus der Grenzorbitale erlaubt. Eine schmale Bandlücke führt zu einer Rotverschiebung der Absorption und dadurch zu einer Verbesserung der Lichtsammelleigenschaften, weil eine größere Zahl an Photonen absorbiert werden kann. Jedoch kann die Bestimmung der idealen Bandlücke schwierig sein. Das alleinige Minimieren der Bandlücke liefert nicht unbedingt eine gute Solarzelle. Während der zielgerichteten Entwicklung von Molekülen mit geringer Bandlücke müssen zwei Aspekte beachtet werden: 1) Die Bandlücke kann durch Absenken des LUMO- und/oder Anheben des HOMO-Energieniveaus des Moleküls reduziert werden. Dabei ist ein minimaler Abstand von 0.3 bis 0.4 V zwischen dem LUMO des Donors und dem LUMO des Akzeptors nötig, um eine effiziente Excitonendissoziation an der D-A-Grenzfläche sicherzustellen.^[5,33] Dieser minimale Abstand limitiert die Absenkung des Donor-LUMO. 2) Das Anheben des HOMO-Energieniveaus durch ein Funktionalisieren mit starken Donorgruppen könnte ebenfalls zu einer kleineren Bandlücke führen, wobei allerdings der V_{OC} -Wert der Solarzelle geringer würde.^[34] Daher ist es von großer Bedeutung, die Positionen der Energieniveaus von Donor und Akzeptor so zu optimieren, dass eine effiziente Ladungstrennung ohne (Photo)spannungsverlust gelingt.

Eine Reihe standardisierter Testbedingungen wurde festgelegt, um Solarzellen reproduzierbar zu charakterisieren. Diese Testbedingungen basieren auf verschiedenen Spektralverteilungen (Abbildung 3). Luftmasse 1.5 global/Luftmasse 1.5 direkt (AM1.5G/AM1.5D) simuliert das terrestrische/direkte Sonnenspektrum auf der Erde bei einem Zenitwinkel θ der Sonne von 48.2°. Die Luftmasse (engl. air mass, AM) ist das Verhältnis der Atmosphäre, die das Licht vor

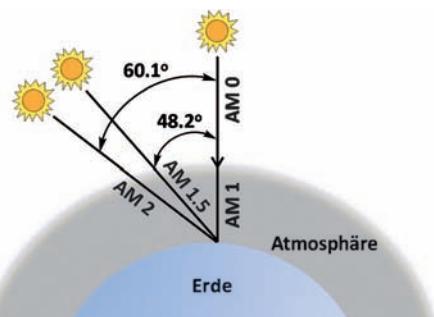


Abbildung 3. Schematische Darstellung der Weglänge in AM und deren Abhängigkeit vom Zenitwinkel.

dem Auftreffen auf der Erde passieren muss, zu der, die es auf dem kürzesten Weg, d.h., wenn die Sonne senkrecht am Himmel steht, passiert, und ist als $1/\cos\theta$ definiert. Über den AM-Wert wird die Reduzierung der Lichtleistung auf dem Weg durch die Atmosphäre aufgrund von Streuung und Absorption durch Luft (Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid), Staubpartikel und/oder Aerosole in der Atmosphäre berücksichtigt. Die Zahl 1.5 gibt an, dass der Weg des Lichts durch die Atmosphäre 1.5-mal dem kürzest möglichen Weg entspricht. Der Buchstabe G steht für „global“; hier wird die direkte und die diffuse Strahlung erfasst, wohingegen bei D nur die direkte Strahlung berücksichtigt wird. Die Standardbedingungen für Photovoltaikmessungen sind im Allgemeinen ein AM1.5-Spektrum, eine Beleuchtung von 100 mW cm^{-2} und eine Temperatur von 25°C . Das AM2-Spektrum entspricht dem direkten Sonnenspektrum auf der Erde bei einem Zenitwinkel der Sonne von 60.1°. Bei diesem Winkel ist der Weg durch die Atmosphäre doppelt so lang wie der kürzest mögliche, und die Strahlung beträgt etwa 80 mW cm^{-2} .

Eines der Hauptprobleme bei organischen Solarzellen ist die eher geringe Ladungsträgermobilität der meisten organischen Halbleiter im Bereich von 10^0 bis $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.^[8,35-38] π -Elektronen und die entsprechenden Löcher sind typische Ladungsträger in organischen Halbleitern. Ein Grund für die mäßigen Transporteigenschaften organischer Materialien sind schwache intermolekulare Wechselwirkungen, die zu elektronischen Zuständen führen, die auf einzelnen Molekülen lokalisiert sind. In organischen Halbleitern sind die photogenerierten Excitonen stark gebundene Elektron-Loch-Paare, deren Trennung in freie Ladungen wegen der hohen Excitonendissoziationsenergie (ca. 100 meV) nicht spontan erfolgt. Excitonen in organischen Molekülen sind relativ kurzlebige Spezies, die innerhalb weniger Nanosekunden re kombinieren. Als Folge der geringen Excitonendiffusionslänge ($L_D \approx 5-10 \text{ nm}$) können bei Raumtemperatur nur Excitonen, die innerhalb dieses Abstands von der D-A-Grenzfläche generiert werden, in freie Ladungsträger umgewandelt werden, wohingegen alle anderen auf strahlendem oder strahlunglosem Weg zerfallen.^[39] Ein Vorteil organischer Halbleiter dagegen ist ihre hohe molare Absorption, die zu einer großen optischen Dichte in dünnen Filmen führt, weshalb geringe Schichtdicken in der Größenordnung 50–200 nm ausreichend sind, um alle einfallenden Photonen zu absorbieren. Seit der Entwicklung von organischen Solarzellen sind

viele Bücher und Übersichtsartikel über BHJ-Solarzellen erschienen, die das Design neuer Materialien und verschiedene Zellarchitekturen beschreiben.^[10,13,15,21,22,40-49] In den folgenden Abschnitten werden wir den aktuellen Stand der Entwicklung von Halbleitern aus niedermolekularen Molekülen und Oligomeren für OSCs, die im Vakuum und in Lösung hergestellt werden, diskutieren.

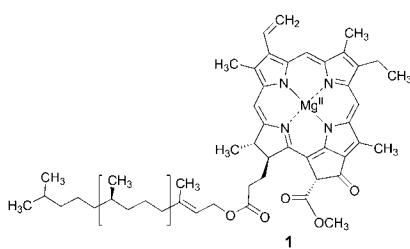
2. Vakuumprozessierte PHJ- und BHJ-Solarzellen

Organische Solarzellen wurden erstmals im Jahr 1975 von Tang und Albrecht vorgestellt. Sie verwendeten mikrokristallines Chlorophyll-A (Chl-A, **1**), das zwischen zwei Metallelektroden mit unterschiedlichen Arbeitsfunktionen eingebettet war. Der Chl-A-Film wurde durch Elektrotauchbe-

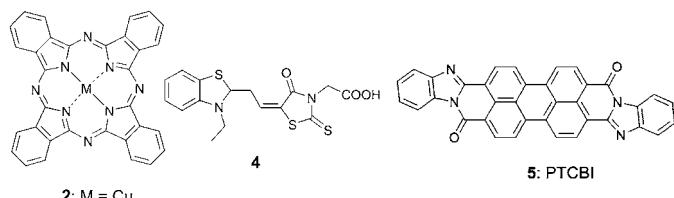
Die Excitonendissoziation in einem einzelnen organischen Material erfordert ein angelegtes Feld von mehr als 10^6 V cm^{-1} , um die Excitonenbindungsenergie zu überwinden und damit Elektron-Loch-Paare zu trennen, die durch Coulomb-Kräfte zusammengehalten werden.^[53] Doch solche starken elektrischen Felder werden nicht durch die Potentiialdifferenzen generiert, bei denen organische Solarzellen normalerweise arbeiten. Ein weiterer Nachteil der Monoschichtstruktur ist, dass die photogenerierten positiven und negativen Ladungen durch dasselbe Material wandern müssen, was höhere Rekombinationsverluste zur Folge hat. Dies führte zur Entwicklung einer PHJ-Doppelschichtsolarzelle durch Tang. Er verwendete das Cu-Phthalocyanin **2** als Donor- und Perylen-3,4,9,10-bis(benzimidazol) (PTCBI, **5**) als Akzeptormaterial und bettete sie zwischen zwei Elektroden mit verschiedenen Arbeitsfunktionen ein.^[14] Die Schichtdicken von Donor- und Akzeptormaterial betragen 30 bzw. 50 nm. Transparentes Indium-Zinn-Oxid (ITO) wurde als Anode und Silber als Kathode verwendet. Die PCE wurde unter AM2-Bedingungen (75 mW cm^{-2}) auf 0.95 % gesteigert, und der FF erreichte beeindruckende 0.65 (Tabelle 1). In diesen Solarzellen werden nach Anregung durch Licht Excitonen (gebundene Elektron-Loch-Paare) an der D-A-Grenzfläche generiert, und die Excitonendissoziation erfolgt durch photoinduzierten Ladungstransfer vom LUMO des Donors zum LUMO des Akzeptors. Danach werden die Ladungen zu den entsprechenden Elektroden transportiert und gesammelt (Abbildung 4). Empirisch wurde ermittelt, dass für eine effiziente Ladungstrennung das LUMO-Energieniveau des Akzeptors mindestens 0.3–0.4 eV niedriger sein muss als das des Elektronendonors. Zusätzlich ist die maximale theoretische (Photo)spannung, die durch eine Solarzelle erzeugt werden kann, durch die Differenz zwischen dem HOMO des Donors und dem LUMO des Akzeptors gegeben. Photovoltaikzellen, die auf Phthalocyaninen als Donorkomponente der aktiven Schicht basieren, wurden vor kurzem von Torres et al. in einer Übersicht ausführlich diskutiert.^[54]

Forrest und Yakimov haben später Tandemzellen mit den gleichen Farbstoffen wie Tang hergestellt.^[55] Eine 0.5 nm dicke Ag-Schicht, die als Ladungsrekombinationszentrum diente, wurde zwischen zwei separate Heteroübergangszellen eingefügt. Gegenüber der einzelnen HJ-Monoschichtzelle von Tang zeigte die Tandemzelle unter AM1.5G-Beleuchtungsbedingungen eine mehr als doppelt so hohe Effizienz von 2.5 % mit einem hohen V_{OC} -Wert von 0.9 V. In einer

Doppelschichtsolarzelle verwendeten Forrest et al. CuPc (**2**) als Donor und C₆₀ (**6**) als Akzeptor sowie 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (BCP, **12**) als Excitonensperrschicht. Mit dieser Schichtsequenz wurden Effizienzen um 3.6 % erhalten, und es wurde gezeigt, dass Doppelschichtarchitekturen effiziente Energieumwandlungen er-



schichten einer metallbeschichteten Quarzplatte hergestellt. In einer Al/Chl-A/Hg- oder Al/Chl-A/Au-Zellarchitektur wurden ein V_{OC} -Wert im Bereich von 0.2 bis 0.5 V, ein J_{SC} -Wert zwischen 4 und 10 nA und eine PCE in der Größenordnung von 0.001 % erhalten.^[50] Als Nächstes wurden die Metallophthalocyanine (Phthalocyanin = Pc) **2** und **3** aufgrund ihrer Absorption im Niedrigenergiebereich, ihres hohen molaren Absorptionsvermögens und ihrer guten thermischen Stabilität als p-halbleitende Materialien verwendet. Die erste organische Solarzelle mit einer auf diesen Pc-Derivaten basierenden Monoschichtstruktur, die durch Vakuumverdampfung hergestellt wurde, erzielte immer noch sehr geringe Effizienzen von unter 0.01 %.^[13,15] Die Leistung wurde durch die Verwendung des Merocyaninfarbstoffs **4** in einer Monoschichtarchitektur (Al-Al₂O₃/Merocyanin/Ag) mit einer Nutzfläche von 1 cm² auf etwa 0.7 % erhöht. Eine



dünne Oxidschicht an der Grenzfläche, die als Isolator fungiert, führte zu einer Steigerung der Leerlaufspannung auf 1.2 V.^[51,52]

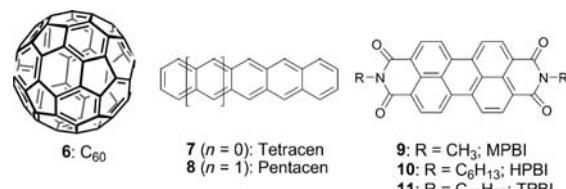


Tabelle 1: Photovoltaikparameter von vakuumprozessierten OSCs.

Zellarchitektur ^[a]	Zelltyp ^[b]	J_{SC} [mA cm ⁻²]	V_{OC} [V]	FF	η [%]	Lichtintensität [mW cm ⁻²]	Lit.
ITO/ 2 (30 nm)/ 5 (50 nm)/Ag	PHJ	2.3	0.45	0.65	1.0	75	[14]
Al/4 (100 nm)/Ag	Einzelschicht	1.8	1.2	0.25	0.7	78	[52]
ITO/PEDOT:PSS/ 2 (11 nm)/ 5 (11 nm)/Ag (0.5 nm)/ 2 (11 nm)/ 5 (11 nm)/Ag	Tandem	6.5	0.9	0.43	2.5	100	[55]
ITO/ 2 (20 nm)/ 6 (40 nm)/ 12 (10 nm)/Ag	PHJ	11.5	0.52	0.60	3.6	100	[56]
ITO/ 2:5 (1:1) (33 nm)/ 6 (10 nm)/ 12 (7.5 nm)/Ag	BHJ	15.4	0.50	0.46	3.5	100	[57]
ITO/ 2 (15 nm)/ 2:6 (1:1) (10 nm)/ 6 (35 nm)/ 12 (10 nm)/Ag	BHJ	18.0	0.54	0.61	5.0	120	[58]
ITO/ 2 (7.5 nm)/ 2:6 (1:1) (12.5 nm)/ 6 (8 nm)/Ag (0.5 nm)/ p-13 (5 nm)/ 2 (6 nm)/ 2:6 (1:1) (13 nm)/ 6 (16 nm)/ 12 (10 nm)/Ag	Tandem	9.7	1.03	0.59	5.7	100	[17]
ITO/PEDOT:PSS/ 13 (50 nm)/ 3:6 (1:2) (50 nm)/ 9 (50 nm)/LiF (1 nm)/Al	BHJ, p-i-n	6.3	0.5	0.33	1.04	100	[59]
ITO/p- 16 (50 nm)/ 3:6 (1:1) (30 nm)/n- 6 (30 nm)/Al	p-i-n	9.8	0.44	0.45	1.9	100	[60]
ITO/p- 16 (30 nm)/ 3:6 (1:2) (60 nm)/n- 6 (20 nm)/Al	p-i-n	13.9	0.45	0.39	2.0	125	[61]
ITO/p- 16 (30 nm)/ 3:6 (1:2) (60 nm)/n- 6 (20 nm)/Au (0.8 nm)/p- 16 (30 nm)/ 3:6 (1:2) (48 nm)/n- 5 (30 nm)/Al	Tandem	6.6	0.85	0.53	2.4	125	[61]
ITO/p- 16 (30 nm)/ 3:6 (1:2) (60 nm)/n- 6 (20 nm)/Au (0.5 nm)/p- 16 (125 nm)/ 3:6 (1:2) (50 nm)/n- 6 (20 nm)/Al	Tandem	10.8	0.99	0.47	3.8	130	[62]
ITO/ 3:6 (1:2) (30 nm)/ p-13 (50 nm)/p- 3 (10 nm)/Au	m-i-p	3.9	0.43	0.36	0.6	100	[63]
ITO/ 3:6 (1:2) (30 nm)/ 3 (10 nm)/p- 16 (50 nm)/p- 3 (10 nm)/Au	m-i-p	6.55	0.45	0.49	1.4	100	[63]
ITO/PEDOT:PSS/ 17 (8 nm)/ 3 (10 nm)/ 3:6 (1:1) (30 nm)/ 6 (25 nm)/ 24 (5 nm)/Al	P/B-HJ	9.97	0.56	0.55	3.1	100	[64]
ITO/ 3 (25 nm)/ 6 (30 nm)/ 10 (5 nm)/ 12 (15 nm)/Ag	PHJ	6.2	0.62	0.64	2.5	100	[65]
ITO/ 7 (80 nm)/ 6 (30 nm)/ 12 (8 nm)/Al	PHJ	7.0	0.58	0.56	2.3	100	[66]
ITO/ 8 (20 nm)/ 6 (50 nm)/CsF (1 nm)/Al	PHJ	6.4	0.40	0.45	1.1	115	[67]
ITO/ 8 (45 nm)/ 5 (50 nm)/ 12 (10 nm)/Al	PHJ	15.0	0.36	0.50	2.7	100	[68]
ITO/PEDOT (60 nm)/ 8:11 (80 nm)/LiF (0.6 nm)/Al	BHJ	5.4	0.35	0.28	0.5	100	[69]
ITO/PEDOT (60 nm)/ 8 (20 nm)/ 8:6 (abwechselnde Verdampfung 2 nm, 6 mal)/ 6 (20 nm)/ 12 (0.6 nm)/Al:Mg	P/B-HJ	8.2	0.41	0.48	1.6	100	[70]

[a] „p-“ vor einer Verbindung bedeutet, dass die Verbindung in p-dotierter Form eingesetzt wurde, „n-“ steht analog für n-Dotierung. [b] PHJ = Planar-Heteroübergang; BHJ = Bulk-Heteroübergang; P/B-HJ = gemischter Planar/Bulk-Heteroübergang; p-i-n = p-dotiert/intrinsische Schicht/n-dotiert; m-i-p = Metall/intrinsische Schicht/p-dotiert.

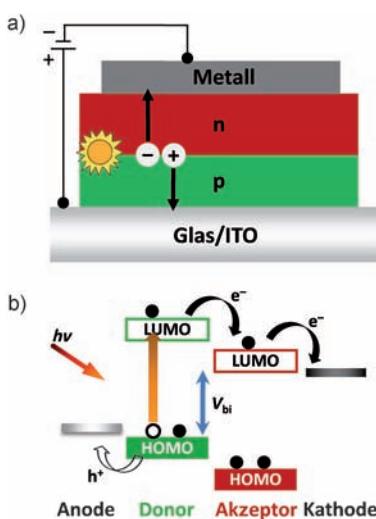
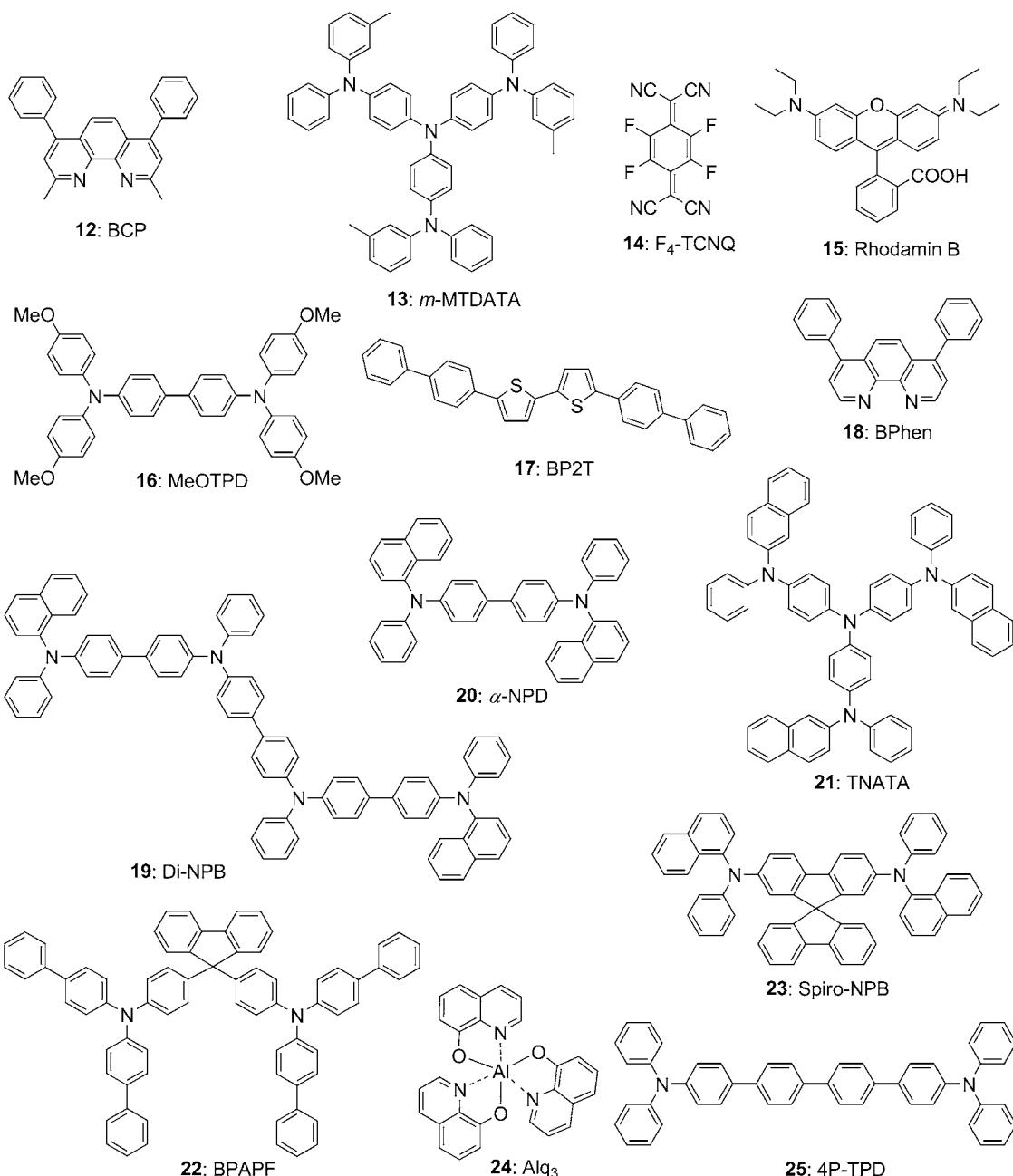


Abbildung 4. a) Grundlegende Prozesse einer D-A-basierten Doppelschicht-Heteroübergangssolarzelle und b) typisches HOMO-LUMO-Energiediagramm eines D-A-Paars. Theoretisch besteht ein linearer Zusammenhang zwischen V_{OC} und V_{bi} , wobei der Wert von V_{OC} durch den Abstand zwischen dem Donor-HOMO (p-Halbleiter) und dem Akzeptor-LUMO (n-Halbleiter) gegeben ist.

lauben (Tabelle 1).^[56] Mit einem 1:1-Gemisch aus **2** und **6** als Blend-Schicht (BHJ) und reinem **6** als Akzeptorschicht wurde eine Effizienz von 3.5 % erhalten. Obwohl der V_{OC} -Wert mit 0.5 V relativ gering war, war der J_{SC} -Wert mit

15.4 mA cm⁻² sehr hoch.^[57] Darüber hinaus wurden bei dieser Solarzellenserie Effizienzen bis 5 % erzielt, indem eine **2:6**-Blend-Schicht zwischen die homogenen **2**- und **6**-Schichten eingefügt wurde.^[58] Der Transport der photogenerierten Ladungsträger durch die Blend-Schicht über die angrenzenden homogenen Schichten zu den entsprechenden Elektroden war effektiv. Die PCE wurde durch die Verwendung einer Tandemgeometrie, die aus zwei in Serie geschalteten Hybriden einer gemischten P/BHJ-Solarzelle bestand, signifikant auf über 5.7 % erhöht.^[17] Der V_{OC} -Wert war mit > 1 V doppelt so groß wie der einer Einzelzelle. Dünne Schichten aus **5** und **12** wurden als Excitonensperrschichten und 4,4',4"-Tris[(3-methylphenyl)phenylamino]triphenylamin (*m*-MTDATA, **13**), p-dotiert mit 5 mol-% 2,3,5,6-Tetrafluor-7,7,8,8-tetracyanochinodimethan (F₄-TCNQ, **14**), in Verbindung mit einer dünnen Silberschicht als Ladungsrekombinationszentrum genutzt.

Um das Problem der schlechten Transporteigenschaften zu lösen, wurden von der Gruppe um Leo p-i-n-Solarzellen entwickelt, in denen das aktive Komposit zwischen zwei dotierten Schichten mit großer Bandlücke eingebettet ist. Co-verdampftes ZnPc (**3**) und C₆₀ wurden in der intrinsischen Schicht (i) verwendet, die zwischen p-dotiertem **13** und n-dotiertem *N,N'*-Dimethylperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (MPBI, **9**) eingebettet war. F₄-TCNQ (**14**) und Rhodamin B (**15**) wurden zur p- bzw. n-Dotierung verwendet. Die Zelle generierte unter der Intensität einer Sonne eine moderate PCE von 1.04 %, eine Folge des hohen Vorwiderstands, der



auf signifikante ohmsche Verluste in der Transportschicht zurückzuführen ist (Tabelle 1).^[59] Bei einem ähnlichen p-i-n-Aufbau wurden Effizienzen von 1.9% erhalten, wobei p-dotiertes *N,N,N',N'*-Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzidin (MeOTPD, **16**) als Lochleiter- und n-dotiertes C₆₀ als Elektronenleiterschicht verwendet wurde.^[60] Der Vorteil von p-i-n-Strukturen ist, dass diese Licht nur in der photoaktiven Region absorbieren können und dadurch Rekombinationsverluste an den Kontakten vermieden werden. Zusätzlich erfolgt eine optimale Nutzung des an der oberen Elektrode reflektierten Lichts. Männig, Leo et al. stellten eine Tandemzelle aus zwei stangenförmigen p-i-n-Zellen her, die durch eine 1 nm dicke Gold-Zwischenschicht getrennt waren.^[61] Die optimierte Einzelzelle ergab bei einer Lichtintensität von 125 mW cm⁻² eine Effizienz von 2.0%. Im Ver-

gleich zur p-i-n-Monoschichtzelle hatte die Tandemzelle einen fast doppelt so großen *V_{OC}*-Wert und eine signifikant höhere Leistungseffizienz von 2.4%.

Durch Optimierung der Zwischenschichtdicke und der dotierten Transportschicht mit großer Bandlücke konnte die Effizienz der Tandemzelle auf 3.8% gesteigert werden.^[62] Der *J_{SC}*-Wert der Tandemzelle war nur halb so groß wie der der p-i-n-Monoschichtzelle. Diese Zellarchitektur zeigte jedoch großes Potenzial für Verbesserungen, z.B. durch das Einführen photoaktiver Schichten mit verschiedenen Absorptions-eigenschaften. In einer optimierten Konfiguration sollten die beiden individuellen p-i-n-Zellen in der Lage sein, ähnliche Photoströme zu generieren. Die Gruppe um Leo entwickelte zusätzlich das Konzept der m-i-p-Solarzellenarchitektur, die p-dotierte Materialien mit großer Bandlücke als Lochtrans-

portschicht und Gold als obere Elektrode enthält.^[63] Mit einer ZnPc/C₆₀-Zwischenschicht und p-dotiertem **13** als Lochleiterorschicht wurde eine PCE von 0.6% erzielt. Mit p-dotiertem **16** als Lochtransportschicht konnte die Effizienz auf 1.44% erhöht werden. Erklärt wurde diese Verbesserung mit der höheren Lochmobilität von **16** im Vergleich zu **13**.

Vor kurzem verwendeten Yan et al. 5,5'-Di(biphenyl-4-yl)-2,2'-bithiophen (BP2T, **17**) als Lochleiter und Aluminiumtris(8-hydroxychinolinat) (Alq₃, **24**) als Elektronenleiter in einer gemischten P/B-HJ-Solarzelle mit ZnPc:C₆₀. Zuerst wurde bei einer Substrattemperatur von 155 °C ZnPc auf der Oberfläche eines dünnen Films von **17** auf ITO/PEDOT:PSS aufgebracht (PEDOT: Poly(3,4-ethylendioxythiophen), PSS: Polystyrolsulfonat). Die Festkörperschicht wurde dann bei 100 °C auf den dünnen ZnPc-Film aufgebracht. Zuletzt wurden C₆₀, Alq₃- und Al-Schichten nacheinander bei Raumtemperatur aufgetragen. Der P/B-HJ-Aufbau ist eine Kombination aus einer PHJ- und einer BHJ-Schicht innerhalb einer Solarzelle und ist bekannt dafür, die Vorteile beider Konzepte zu kombinieren, sodass die ungehinderten Ladungssammeleigenschaften von einzelnen organischen Schichten und die verbesserten Excitonendissoziationseigenschaften einer Donor- und Akzeptormischung maximal genutzt werden. Die Zelle erbrachte eine PCE von 3.07%, was eine bedeutend höhere ist als die von Solarzellen, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden (PCE: 1.75%; Tabelle 1).^[64]

Jabbour et al. berichteten von einer Verbesserung der PCE einer ZnPc:C₆₀-Solarzelle durch das Einbringen einer Schicht aus *N,N'*-Dihexylperlen-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (HPBI, **10**) zwischen **6** und die Excitonensperrsicht aus **12**.^[65] Die Morphologie der **12**-Schicht wurde durch die darunterliegende **10**-Schicht beeinflusst, die das Eindringen der Metallkathode in die **12**-Schicht und damit die Ladungssammeleffizienz fördert. Die Solarzelle mit der ITO/ZnPc/C₆₀/**10**/**12**/Ag-Konfiguration zeigte eine PCE von 2.5%, während sie bei einer Solarzelle ohne **10**-Schicht ca. 1.5% beträgt. Die Verbesserung der PCE wurde der verminderten Ladungskombination und dem geringeren Serienwiderstand zugeschrieben, die in einer Erhöhung des *J*_{SC}-Werts und des Füllfaktors resultierten.

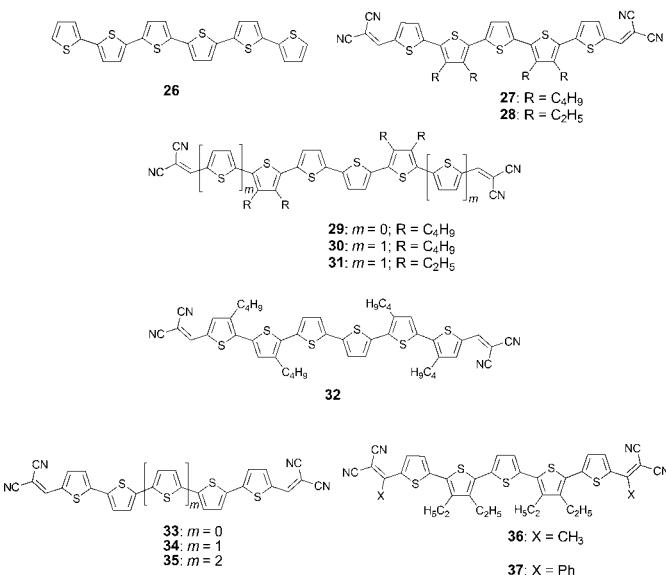
Unter den niedermolekularen organischen Halbleitern sind Tetracen (**7**) und Pentacen (**8**) die in OFETs am besten erforschten konjugierten Materialien vom p-Typ; ihre Ladungsträgermobilitäten sind mit 0.1 bzw. 3 cm²V⁻¹s⁻¹ sehr hoch. Aufgrund ihrer planaren π-konjugierten Struktur weisen sie eine relative geringe Bandlücke von 1.7 eV auf. Diese Materialien wurden auch als p-Halbleiter in der Photovoltaik erforscht. OSCs, die Tetracen/C₆₀-Heteroübergänge als photoaktive Schicht enthalten, resultieren in PCEs von 2.3% unter AM1.5-Sonnenbeleuchtung.^[66] Die hohe Effizienz wurde der genau definierten molekularen Ordnung im D-A-Heteroübergang zugeschrieben. Malliaras et al. stellten OSCs mit einer Pentacen/C₆₀-Heterostruktur als aktiver Schicht her und wiesen eine moderate Effizienz von 0.45% unter Beleuchtung mit 115 mW cm⁻² nach. Durch Tempern konnte die PCE auf 1.1% gesteigert werden. Diese Behandlung hatte einen kleinen Anstieg des Potentials *V*_{bi} von 0.3 auf 0.46 V und einen großen Anstieg der Photostromdichte

von 0.4 auf 6.4 mA cm⁻² zur Folge.^[67] Diese höhere Leistung wurde der besseren Ordnung der organischen Schichten zugeschrieben. Für eine ähnliche Zellkonfiguration, bei der **12** als Excitonensperrsicht verwendet wurde, publizierten Kippelen et al. einen *J*_{SC}-Wert von 15 mA cm⁻², der zu einer Gesamt-PCE von 2.7% führte (Tabelle 1).^[68]

Die photoaktive Schicht von OSCs wurde durch Coverdampfen von Pentacen (**8**) und *N,N'*-Bistridecylperlen-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (TPBI, **11**) hergestellt. Diese Moleküle bilden ein sich durchdringendes D-A-Netzwerk und erzeugen eine maximale PCE von 0.5% unter AM1.5-Bedingungen in einer inerten Umgebung (Tabelle 1).^[69]

Vor kurzem wurde eine HJ-Mehrschichtsolarzelle durch abwechselndes Verdampfen von **8** und C₆₀ hergestellt. Diese Zellarchitektur ähnelte einer BHJ-Solarzelle, nur dass die Blend-Schicht durch sequenzielles Verdampfen statt durch Coverdampfen aufgebracht wurde. Die aktive Schicht der Solarzelle mit einer Gesamtdicke von 24 nm bestand aus ultradünnen Schichten (abwechselnd 2 nm dicke Pentacen- und C₆₀-Schichten) und war zwischen einer 20 nm dicken Bodenschicht aus Pentacen und einer 20 nm dicken Deckschicht aus C₆₀ eingebettet. Die Solarzelle hatte eine PCE von 1.6% (Tabelle 1), was höher ist als die Leistung einer HJ-Doppelschichtsolarzelle (*J*_{SC} = 6.3 mA cm⁻², *V*_{OC} = 0.31 V, FF: 0.48, PCE: 0.94%).^[70] BHJ-Solarzellen dagegen, die durch Coverdampfen von Pentacen und C₆₀ hergestellt wurden, zeigten aufgrund großer Leckströme eine sehr geringe Leistung. Der größte Nachteil dieser BHJ-Solarzellen ist, dass Pentacen sehr leicht während der Vakuumabscheidung in einer fischgrätenartigen Packung kristallisiert, was zu einer großflächigen Phasentrennung im Blend-Film führt.

Oligothiophene sind wegen ihrer sehr guten Transporteigenschaften, ihrer hohen Polarisierbarkeit sowie ihrer einstellbaren optischen und elektrochemischen Eigenschaften die bestuntersuchten organischen Halbleiter.^[71–73] 1989 wurde zum ersten Mal α-Sexithiophen (**26**) als aktives halbleitendes Material in OFETs eingesetzt.^[74] Sakai et al. stellten eine organische PHJ-Solarzelle mit **26** als Donor und C₆₀ (**6**) als



Akzeptor her und erzielten eine PCE um 0.8%.^[75] An einer BHJ-Solarzelle mit demselben D-A-System demonstrierte dieselbe Gruppe, dass die Blend-Morphologie stark von der Donor-Akzeptor-Zusammensetzung abhängt. Die Verwendung eines D:A-Verhältnisses von 1:5 führte zu einer Solarzelle mit einer PCE von 1.5% (Tabelle 2). Mit einer C₆₀-Schicht zwischen der Blend-Schicht und der Excitonensperrschicht ließ sich die PCE auf 2% erhöhen. Mittels Rasterelektronenmikroskopie (AFM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde gezeigt, dass ein großer Überschuss

an C₆₀ im Blend die Kristallisation von **26** verhindert, sodass homogene Blend-Morphologien erhalten werden.

In Zusammenarbeit mit der Gruppe um Leo hat unsere Arbeitsgruppe eine Reihe von 2,2'-Dicyanovinylen(DCV)-substituierten Oligothiophenen (A-D-A-Typ) als Materialien mit geringer Bandlücke für Anwendungen in Solarzellen entwickelt.^[76-82] Die DCV-Substitution führt zu einer reduzierten Bandlücke und einer starken Absorption im sichtbaren Bereich. Das α,α' -Bis(dicyanovinyl)quinquethiophen (DCV5T) **27** zum Beispiel ist ein hellroter Feststoff mit einem Absorptionsmaximum von 516 nm in Dichlormethan. Die

Tabelle 2: Photovoltaikparameter von OSCs auf Basis akzeptorsubstituierter Oligothiophene.

Zellarchitektur ^[c]	Zelltyp ^[a]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} [V]	FF	η [%]	Lichtintensität [mW cm ⁻²]	Lit.
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 26 (25 nm)/ 6 (25 nm)/ 12 (6 nm)/Ag:Mg	PHJ	3.9	0.35	0.55	0.8	100	[75]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 26 : 6 (1:5, 50 nm)/ 12 (6 nm)/Ag:Mg	BHJ	5.6	0.68	0.39	1.5	100	[75]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 26 : 6 (1:5, 50 nm)/ 6 (20 nm)/ 12 (6 nm)/Ag:Mg	BHJ	5.6	0.70	0.51	2.0	100	[75]
ITO/Au (1 nm)/p- 19 (30 nm)/ 19 (5 nm)/ 27 (7 nm)/ 6 (40 nm)/ 18 (6 nm)/Al	p-i-n, PHJ	10.6	0.98	0.49	3.4 ^[b]	118	[76]
ITO/Au (1 nm)/p- 20 (10 nm)/ 20 (5 nm)/ 27 (9.8 nm)/ 6 (52 nm)/ 18 (6 nm)/Al	p-i-n, PHJ	8.9	1.00	0.50	3.4 ^[b]	100	[80]
ITO/Au (1 nm)/p- 20 (10 nm)/ 20 (5 nm)/ 28 (10 nm)/ 6 (52 nm)/ 18 (6 nm)/Al	p-i-n, PHJ	8.4	1.00	0.40	2.5 ^[b]	100	[80]
ITO/Au (1 nm)/p- 21 (30 nm)/p- 20 (10 nm)/ 20 (5)/ 27 (10 nm)/ 6 (40 nm)/ 18 (6 nm)/Al	p-i-n, PHJ	11.4	1.00	0.51	4.0 ^[b]	130	[81]
ITO/Au (1 nm)/p- 21 (30 nm)/p- 20 (10 nm)/ 20 (5)/ 29 (10 nm)/ 6 (40 nm)/ 18 (6 nm)/Al	p-i-n, PHJ	5.9	1.13	0.27	1.3 ^[b]	130	[81]
ITO/Au (1 nm)/p- 21 (30 nm)/p- 20 (10 nm)/ 20 (5)/ 30 (10 nm)/ 6 (40 nm)/ 18 (6 nm)/Al	p-i-n, PHJ	7.7	0.93	0.46	2.3 ^[b]	130	[81]
ITO/Au (1 nm)/p- 19 (15 nm)/ 19 (5 nm)/ 30 (8.8 nm)/ 6 (52 nm)/ 18 (6 nm)/Al	p-i-n, PHJ	6.6	0.90	0.53	3.1	100	[83]
ITO/Au (1 nm)/p- 19 (15 nm)/ 19 (5 nm)/ 30 : 6 (24.9 nm)/ 6 (32.5 nm)/ 18 (6 nm)/Al	p-i-n, BHJ	6.9	0.82	0.40	2.3	100	[83]
ITO/Au (1 nm)/p- 19 (10 nm)/ 19 (5 nm)/ 30 (5.9 nm)/ 30 : 6 (31.4 nm)/ 6 (32.5 nm)/ 18 (6 nm)/Al	p-i-n, P/ BHJ	8.2	0.88	0.42	3.0	100	[83]
ITO/n- 6 (30 nm)/ 6 (15 nm)/ 31 : 6 (20 nm)/ 22 (5 nm)/p- 22 (30 nm)/p- 3 (10 nm)/Au	m-i-p, PHJ	6.5	0.90	0.64	3.8	100	[84]
ITO/n- 6 (5 nm)/ 6 (15 nm)/ 32 : 6 (30 nm)/ 22 (5 nm)/p- 22 (10 nm)/p- 19 (30 nm)/NDP9 (1 nm)/Al	m-i-p, BHJ	10.9	0.89	0.61	4.9	119	[85]
ITO/ 6 (15 nm)/ 33 (6 nm)/ 22 (5 nm)/ 22 :NDP9 (10 Gew.-%, 50 nm)/NDP9 (1 nm)/Au	m-i-p, PHJ	2.9	0.97	0.42	1.2	100	[86]
ITO/ 6 (15 nm)/ 34 (6 nm)/ 22 (5 nm)/ 22 :NDP9 (10 Gew.-%, 50 nm)/NDP9 (1 nm)/Au	m-i-p, PHJ	5.1	0.97	0.52	2.6	106	[86]
ITO/ 6 (15 nm)/ 35 (6 nm)/ 22 (5 nm)/ 22 :NDP9 (10 Gew.-%, 50 nm)/NDP9 (1 nm)/Au	m-i-p, PHJ	4.8	0.91	0.64	2.8	100	[86]
ITO/ 6 :NDN1 (2 Gew.-%, 5 nm)/ 6 (15 nm)/ 34 : 6 (2:1) (40 nm)/ 22 (5 nm)/ 22 :NDP9 (10 Gew.-%, 10 nm)/ 23 :NDP9 (10 Gew.-%, 30 nm)/NDP9 (1 nm)/Al	m-i-p, BHJ	11.1	0.97	0.49	5.2	102	[86]
ITO/ 6 (15 nm)/ 36 (10 nm)/ 22 (5 nm)/ 22 :NDP9 (30 nm)/ 22 :NDP9 (10 nm)/p- 3 (10 nm)/Au	m-i-p, PHJ	5.6	0.86	0.54	2.6	100	[87]
ITO/ 6 (15 nm)/ 37 (10 nm)/ 22 (5 nm)/ 22 :NDP9 (30 nm)/ 22 :NDP9 (10 nm)/p- 3 (10 nm)/Au	m-i-p, PHJ	3.5	0.96	0.43	1.5	100	[87]
ITO/ 6 (15 nm)/ 38 (6 nm)/ 22 (5 nm)/ 22 :NDP9 (30 nm 9 Gew.-%)/ 22 :NDP9 (10 nm 18 Gew.-%)/p- 3 (10 nm 4 Gew.-%)/Au	m-i-p, PHJ	4.0	1.17	0.33	1.6	100	[88]
ITO/ 6 (15 nm)/ 39 (6 nm)/ 22 (5 nm)/ 22 :NDP9 (30 nm 9 Gew.-%)/ 22 :NDP9 (10 nm 18 Gew.-%)/p- 3 (10 nm 4 Gew.-%)/Au	m-i-p, PHJ	4.4	1.10	0.30	1.5	100	[88]
ITO/ 6 (15 nm)/ 40 (10 nm)/ 19 (5 nm)/ 19 :NDP9 (53 nm 5 Gew.-%)/NDP9 (1 nm)/Au	m-i-p, PHJ	3.1	0.98	0.57	1.7	100	[89]
ITO/ 6 (15 nm)/ 41 (10 nm)/ 19 (5 nm)/ 19 :NDP9 (53 nm 5 Gew.-%)/NDP9 (1 nm)/Au	m-i-p, PHJ	4.7	1.0	0.67	3.2	100	[89]

[a] Siehe Fußnote [b] von Tabelle 1. [b] Für die Berechnung der Effizienz wurde die spektrale Diskrepanz zwischen dem Sonnensimulator und dem AM1.5G-Sonnenspektrum berücksichtigt. [c] NDP9 ist eine von der Firma Novaled AG vertriebene p-Donorverbindung, NDN1 eine n-Donorverbindung.

optische Bandlücke des Oligothiophens **27** beträgt 2.5 eV in Lösung, in dünnen Filmen hingegen nur 1.77 eV. Es wurde eine Mehrschicht-OSC mit **27** als Donor und C₆₀ als Akzeptor hergestellt, die eine planare PHJ-Zelle bildete. Die Solarzellen lieferten bei simuliertem Sonnenlicht von 118 mW cm⁻² Effizienzen bis 3.4 %, wobei die aktive Schicht zwischen einer dünnen Excitonensperrschicht aus 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin (BPhen, **18**) und einer p-dotierten Lochleiterschicht aus *N,N'*-Bis[4'-(naphth-1-yl)phenylamino]biphenyl-4-yl]-*N,N'*-diphenylbenzidin (Di-NPB, **19**) eingebettet war (Tabelle 2).^[76,77] Aufgrund des niedrigen HOMO-Energieniveaus von **27** (−5.6 eV) wurde ein *V_{OC}*-Wert von fast 1 V erhalten. Dieser Wert ist ungefähr 0.4 V höher als der, der mit OSCs auf der Basis von **3** (*E_{HOMO}* ≈ −5.2 eV) erreichbar ist (siehe Tabelle 1). Das IPCE-Spektrum (IPCE: incident photon-to-electron conversion efficiency) deckt den gesamten Spektralbereich von 350 bis 650 nm ab, wobei ein Wert von fast 50 % bei 570 nm erzielt wird.

Dieses DCV5T-System wurde unter Einbeziehung verschiedener Alkylseitenketten (**27**: Butyl, **28**: Ethyl) in PHJ-Solarzellen getestet, wobei *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4''-diamin (α -NPD, **20**) als Lochleiter verwendet wurde. Solarzellen mit **27** lieferten eine höhere PCE (3.4 %) als Solarzellen mit **28** (2.5 %),^[80] was hauptsächlich auf den geringeren FF im letzteren Fall zurückzuführen ist. Die Leistungsunterschiede wurden mit den unterschiedlichen Molekülpakungen, Unterschieden in der Lochinjektion zwischen der Lochleiterschicht und den Oligothiophenen sowie mit den unterschiedlichen Lochmobilitäten beider Oligothiophenderivate erklärt.

Darüber hinaus wurde der Einfluss der Konjugationslänge auf die OSC-Leistung für DCV-substituierte Quarter-, Quinque- und Sexithiophene DCVnT – **29** (*n* = 4), **27** (*n* = 5) und **30** (*n* = 6) – in PHJ-Zellen mit C₆₀ systematisch untersucht.^[81,82] Cyclovoltammetriemessungen ergaben, dass die HOMO-Energieniveaus mit wachsender Oligomerlänge ansteigen, wohingegen die LUMO-Energien aufgrund der elektronenschiebenden DCV-Endgruppen weitgehend konstant bleiben. Es ergab sich, dass die OSC-Leistung hauptsächlich von der Länge der Oligothiopheneinheit abhängt. Der *V_{OC}*-Wert sinkt von 1.13 V beim Tetramer **29** auf 1.0 V beim Pentamer **27** und auf 0.93 V beim Hexamer **30**, was auf die zunehmende HOMO-Energie zurückzuführen ist. Jedoch wurde kein systematischer Trend für die PCEs der Solarzellen gefunden. Diese waren beim Tetramer **29** (1.3 %) und beim Hexamer **30** (2.3 %) niedriger als beim Pentamer **27** (4.0 %), eine Folge der niedrigeren *J_{SC}*-Werte und FFs von **29** und **30** (Tabelle 2).^[81] Die Solarzellen wurden bei einer Lichtintensität von 130 mW cm⁻² vermessen und enthielten p-dotiertes Tris[4-(2-naphthyl)phenylamino]phenyl]amin (TNATA, **21**) und **20** als Lochleiterschichten.

Leo et al. demonstrierten ferner die Verwendung des Sexithiophens **30** als Donormaterial in PHJ-, BHJ- und P/B-HJ-Solarzellen.^[83] Die Zellen lieferten PCEs von 3.1 % (PHJ), 2.3 % (BHJ) bzw. 3.0 % (P/B-HJ; Tabelle 2). Die HybridSolarzelle lieferte einen höheren *J_{SC}*-Wert (8.2 mA cm⁻²) als die PHJ- und BHJ-Zellen, da die Dicke der Donorschicht kleiner als die Excitonendiffusionslänge und damit die Ladungstrennung besser war. Jedoch traten bei der BHJ- und der

Hybridsolarzelle Transportverluste in der Blend-Schicht auf, was zu einem sehr geringen FF von etwa 0.4 führte. Der *V_{OC}*-Wert für diese Solarzellen liegt bei 0.9 V und somit etwa 0.1 V unter dem für OSCs, die mit dem Quinquethiophen **27** hergestellt wurden. Dies wird den unterschiedlichen Ionisationspotentialen der beiden Derivate zugeschrieben (Differenz: 0.1 eV). Nach spektraler Fehlerkorrektur erzielte die Hybridzelle *J_{SC}* = 5.7 mA cm⁻², *V_{OC}* = 0.86 V, einen FF von 0.43 und somit eine Effizienz von 2.1 %.

Eine BHJ-Solarzelle vom m-i-p-Typ wurde durch Coverdampfen von C₆₀ und dem ethylsubstituierten Sexithiophen **31** mit 9,9-Bis[4-*{N,N*-bis(biphenyl-4-yl)amino]phenyl]-9H-fluoren (BPAPF, **22**) und **3** als Lochleiter hergestellt. Die Zelle, die bei einer Substrattemperatur von 30 °C gezogen wurde, lieferte einen *V_{OC}*-Wert von 0.86 V, einen *J_{SC}*-Wert von 4.2 mA cm⁻², einen FF von 0.44 und eine PCE von 1.6 %. Wurde die aktive Schicht bei einer Substrattemperatur von 90 °C gezogen, stieg die PCE der Solarzelle auf 3.8 % (Tabelle 2). Dieser Anstieg wurde der höheren Ordnung und der Phasentrennung zugeschrieben, die den Ladungsträgertransport verbessert, was in höheren Werten für *J_{SC}* und den FF resultierte.^[84]

Vor kurzem berichteten Leo, Pfeiffer et al. über das DCV-substituierte Sexithiophen **32** und untersuchten den Einfluss der Substrattemperatur auf die Leistung der Zellen mit diesem Donormaterial. Hierfür stellten sie zuerst BHJ-Solarzellen vom m-i-p-Typ durch Coverdampfen des Sexithiophens **32** mit C₆₀ auf einem beheizten Substrat bei einer Temperatur von 90 °C her. Diese Solarzellen ergaben unter AM1.5G-Bedingungen bei einer Lichtintensität von 119 mW cm⁻² eine exzellente PCE von (4.9 ± 0.2) % (Tabelle 2). Solarzellen ohne Substratbeheizung lieferten dagegen nur eine PCE von 2.1 %, einen *V_{OC}*-Wert von 0.88 V, einen *J_{SC}*-Wert von 7.3 mA cm⁻² und einen FF von 0.42. Die höhere Leistung von Solarzellen, die auf beheizten Substraten hergestellt wurden, sind auf einen großen Anstieg von *J_{SC}* und dem FF zurückzuführen, was der Änderung der Blend-Schicht-Morphologie durch das Heizen des Substrats zugeschrieben wurde. Eine ausgeprägte Phasentrennung wird durch das Erhitzen vereinfacht, und sie führt zu einem besseren Ladungstransport innerhalb der Blend-Schicht.

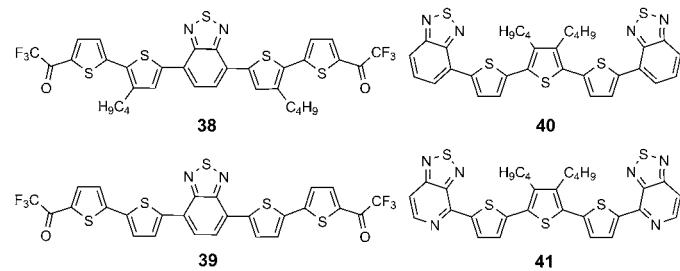
Vor kurzem wurde von unserer Arbeitsgruppe eine Reihe DCV-substituierter Oligothiophene (DCVnTs) mit schmaler Bandlücke, **33**–**35**, über einen effizienten konvergenten Syntheseansatz hergestellt.^[85] Dabei wurde auf löslichkeitsvermittelnde Seitenketten verzichtet. Die Reinigung der Verbindungen durch Gradientensublimation lieferte organische Halbleitermaterialien hoher thermischer Stabilität. Durch Röntgenstrukturanalyse wurde die Bedeutung der DCV-Gruppe für das molekulare Packungsverhalten und die intermolekularen Wechselwirkungen aufgeklärt. Mit zunehmender Zahl an Thiopheneinheiten im konjugierten Rückgrat der Verbindungen zeigen die optischen Absorptionspektren in Lösung und in dünnen Filmen eine deutliche Rotverschiebung, einen Anstieg des molaren Extinktionskoeffizienten und eine Verringerung der Bandlücke. Mit zunehmender Länge der Oligomerkette stieg auch das HOMO-Energieniveau an, während die LUMO-Energie im Wesentlichen unverändert blieb. Weiterhin wurden die Substanzen

auf ihre Eigenschaften als Elektronendonoren in vakuumprozessierten organischen PHJ-Solarzellen vom m-i-p-Typ und in BHJ-Solarzellen vom p-i-n-Typ untersucht.

Die PHJ-Solarzellen vom m-i-p-Typ erreichten PCEs von 1.2 % für **33**, 2.6 % für **34** und 2.8 % für **35**. Die Zunahme des FF von **33** (0.42) über **34** (0.52) zu **35** (0.64) zeigt, dass mit steigender Kettenlänge die Effizienz der Trennung der Excitonen in Ladungsträger weniger feldabhängig wird. Durch Coverdampfen auf beheizte Substrate (90 °C) wurden BHJ-Solarzellen mit Blends aus **34** und C_{60} (2:1) in Schichtdicken zwischen 20 und 40 nm hergestellt. Bei den BHJ-Zellen wurde eine zusätzliche Schicht aus p-dotiertem spiro-NPB (**23**) als Lochtransportschicht verwendet. Mit steigender Dicke der Blend-Schicht stieg J_{SC} signifikant von 6.9 auf 11.1 $mA\text{cm}^{-2}$. Der FF dagegen sank mit steigender Schichtdicke von 0.61 auf 0.49. Dies belegt eindeutig, dass die Effizienz der Ladungsträgererzeugung im Potentialbereich um den Punkt maximaler Zelleistung mit steigender Schichtdicke abnimmt. Die Zelle mit einer 40 nm dicken aktiven **34**: C_{60} -Schicht lieferte bei einer Zellfläche von 5.06 mm^2 unter AM1.5-Beleuchtung mit 5.2 % die beste PCE (Tabelle 2). Die höheren Effizienzen der BHJ-Solarzellen gegenüber PHJ-Solarzellen können auf die viel größere innere Grenzfläche zwischen Donor- und Akzeptormaterial zurückgeführt werden. Der erreichte Wirkungsgrad ist einer der höchsten, der jemals für vakuumprozessierte organische Solarzellen mit einfacherem Übergang publiziert wurde, und zeigt deutlich die Vorteile der größeren D-A-Grenzfläche bei BHJ-Solarzellen.

Eine neue Familie DCV-substituierter Quinqueithiophene, **36** und **37**, wurde durch Friedel-Crafts-Acylierung und Knoevenagel-Kondensation synthetisiert.^[87] Der Ersatz des vinylischen Protons der DCV-Gruppe durch eine Methyl- oder Phenylgruppe veränderte die optischen Eigenschaften. Das Absorptionsmaximum von **36** in Lösung war gegenüber dem des DCV-Derivats **28** ($\lambda_{\text{max}} = 506 \text{ nm}$) um 15 nm blauverschoben, während bei **37** keine Veränderung des Absorptionsmaximums beobachtet wurde. Die Blauverschiebung wurde dem elektronenschiebenden Effekt (+I-Effekt) der Methylgruppe zugeschrieben, durch den die Akzeptorstärke der terminalen Akzeptoreinheit herabgesetzt wird. In dünnen Filmen zeigten die beiden Farbstoffe Absorptionsmaxima bei 535 bzw. 547 nm, während das von **28** bei 569 nm liegt. Die für diese Verbindungen berechneten optischen Bandlücken (ca. 1.8 eV) stimmen mit den durch elektrochemische Messungen bestimmten Bandlücken gut überein. Solarzellen vom m-i-p-Typ mit **36** oder **37** lieferten PCEs von 2.6 bzw. 1.5 % (Tabelle 2). Die geringere Effizienz bei **37** wurde den schwachen intermolekularen π - π -Wechselwirkungen und dem durch die nichtplanare Molekülstruktur von **37** bedingten höheren Grad an Unordnung zugeschrieben, die gemeinsam zu einem niedrigeren J_{SC} -Wert der Zelle führen.

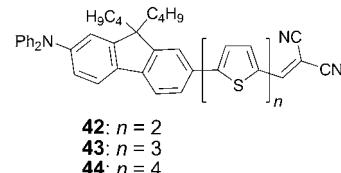
Auf der Suche nach Materialien mit schmaler Bandlücke synthetisierten wir die Oligomere **38** und **39** vom A-D-A-D-A-Typ, mit Bithiopheneinheiten als Donoreinheiten, dem elektronenarmen Benzothiadiazol als Kern und Trifluoracetylgruppen als terminalen Akzeptoreinheiten.^[88] In dünnen Filmen zeigten die Oligomere bei 533 bzw. 466 nm energiearme Absorptionen und Bandlücken von 1.89 bzw. 1.83 eV.



Die elektrochemisch bestimmten HOMO- und LUMO-Energieniveaus lagen bei ca. -5.82 bzw. -3.74 eV. In m-i-p-Solarzellen mit C_{60} als Akzeptor lieferten sie PCEs von 1.6 (**38**) bzw. 1.5 % (**39**; Tabelle 2). Die energetisch tiefliegenden HOMOs der Donormaterialien hatten Solarzellen mit sehr hohen V_{OC} -Werten bis 1.17 V zur Folge. Dagegen waren die FFs, die mit diesen Derivaten erreicht wurden, relativ gering (ca. 0.3), was sich mit der Barriere für die Lochübertragung von der Lochtransportschicht auf den Donor erklären lässt.

An den Oligothiophenen **40** und **41** vom A-D-A-Typ wird deutlich, wie sich die elektronischen und Photovoltaikeigenschaften durch das Ersetzen des Benzolrings in der Benzothiadiazoleinheit durch den π -Elektronen-armen Pyridinring verbessern lassen.^[89] Dieser Austausch führt zu einer größeren Akzeptorstärke und einer Erniedrigung des HOMO ($\Delta E_{\text{HOMO}} = -0.15 \text{ eV}$) und des LUMO-Energieniveaus ($\Delta E_{\text{LUMO}} = -0.30 \text{ eV}$). In dünnen Filmen zeigte das Pentamer **41** eine breite, gegenüber **40** ($\lambda_{\text{max}} = 503 \text{ nm}$, $E_g^{\text{opt}} = 1.87 \text{ eV}$) rotverschobene Absorption ($\lambda_{\text{max}} = 548 \text{ nm}$, $E_g^{\text{opt}} = 2.0 \text{ eV}$). In PHJ-Solarzellen lieferte **41** eine höhere Kurzschlussstromdichte als **40** (4.7 gegenüber 3.1 $mA\text{cm}^{-2}$). In Kombination mit einem V_{OC} -Wert von 1.0 V und einem FF von 0.67 lieferten die Zellen aus **41** eine PCE von 3.2 %. Unter den gleichen Bedingungen erzielten die auf **40** basierenden Zellen eine PCE von 1.7 % (Tabelle 2). Die mit Verbindung **41** erreichten exzellenten Füllfaktoren ergeben sich wohl aus einem höheren Ordnungsgrad im dünnen Film als Folge intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen unter Beteiligung des Pyridin-Stickstoffatoms.

Wong et al. synthetisierten vor wenigen Jahren die D-A-substituierten Oligothiophene **42**-**44**, die asymmetrisch (Di-phenylamino)fluorenyl- und DCV-Endgruppen tragen.^[90] Ein



42: $n = 2$
43: $n = 3$
44: $n = 4$

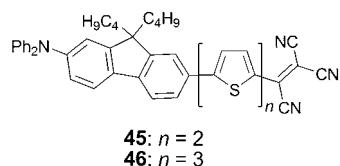
Vergleich der Absorptionsspektren dieser Verbindungen in Lösung und in dünnen Filmen ergibt eine Verbreiterung der Charge-Transfer(CT)-Bande und eine Rotverschiebung des Absorptionsbeginns um ca. 50 nm ($\Delta E_{\text{opt}} = 1.8-1.9 \text{ eV}$; in Lösung: $\lambda_{\text{max}} = 415-526 \text{ nm}$). Die HOMO- und LUMO-Energieniveaus dieser Farbstoffe liegen bei ca. -5.15 bzw. -3.34 eV. Durch Rotationsbeschichtung eines ITO-behandelten Glassubstrats mit PEDOT:PSS und anschließender

Tabelle 3: Photovoltaikparameter von vakuumprozessierten OSCs auf Basis niedermolekularer Verbindungen.

Zellarchitektur	Zelltyp	J_{SC} [mA cm ⁻²]	V_{OC} [V]	FF	η [%]	Lichtintensität [mW cm ⁻²]	Lit.
ITO/PEDOT:PSS/ 42 (20 nm)/ 5 (30 nm)/ 12 (8 nm)/Ag	PHJ	4.9	0.89	0.36	1.6	100	[90]
ITO/PEDOT:PSS/ 43 (20 nm)/ 5 (30 nm)/ 12 (8 nm)/Ag	PHJ	6.3	0.89	0.38	2.1	100	[90]
ITO/PEDOT:PSS/ 44 (20 nm)/ 5 (30 nm)/ 12 (8 nm)/Ag	PHJ	6.1	0.91	0.48	2.7	100	[90]
ITO/PEDOT:PSS/ 45 (20 nm)/ 5 (30 nm)/ 12 (8 nm)/Ag	PHJ	4.0	0.82	0.40	1.3	100	[91]
ITO/PEDOT:PSS/ 46 (20 nm)/ 5 (30 nm)/ 12 (8 nm)/Ag	PHJ	3.5	0.79	0.39	1.1	100	[91]
ITO/ 47 (6.5 nm)/ 6 (40 nm)/ 12 (10 nm)/Al	PHJ	7.1	0.75	0.60	3.2	100	[92]
ITO/ 2 (10 nm)/ 48:6 (2:3, 150 nm)/ 6 (10 nm)/Al	BHJ	4.8	0.50	0.60	1.4	100	[93]
ITO/ 2 (10 nm)/ 49:6 (2:3, 150 nm)/ 6 (10 nm)/Al	BHJ	4.5	0.50	0.64	1.5	100	[93]
ITO/ 2 (10 nm)/ 50:6 (2:3, 150 nm)/ 6 (10 nm)/Al	BHJ	5.7	0.48	0.63	1.7	100	[93]
ITO/PEDOT:PSS/ 51/5 /Al	PHJ	3.6	0.96	0.29	1.0	100	[94]
ITO/PEDOT:PSS/ 51/5 /LiF/Al	PHJ	4.6	1.15	0.28	1.9	80	[95]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 52 (30 nm)/C ₆₀ (40 nm)/LiF (0.1 nm)/Al	PHJ	2.6	0.92	0.71	1.7	100	[96]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 52 (30 nm)/C ₇₀ (40 nm)/LiF (0.1 nm)/Al	PHJ	3.6	0.90	0.66	2.2	100	[96]
ITO/ 6 :NDN1 (5 nm, 2 Gew.-%)/ 6 (25 nm)/ 53 (12 nm)/ 22 :NDP9 (40 nm 20 Gew.-%)/ 3 :NDP9 (10 nm 2.5 Gew.-%)/Au (4 nm)/Al	PHJ	2.9	0.99	0.76	1.9	100	[97]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 54 (5 nm)/ 54:6 (50 nm)/ 6 (10 nm)/ 12 (6 nm)/Al	P/B-HJ	8.4	0.91	0.52	4.1	100	[98]

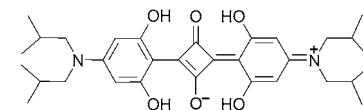
de Vakuumabscheidung der aktiven Schichten wurden PHJ-Zellen gefertigt. Die frisch hergestellten Zellen lieferten moderate Effizienzen von 0.45 bis 0.9%. Durch Tempern konnten die Effizienzen der Zellen beim Bithiophen **42** auf 1.6%, beim Terthiophen **43** auf 2.1% und beim Quaterthiophen **44** auf 2.7% gesteigert werden (Tabelle 3). Diese Verdreifachung der Solarzelleneffizienzen nach einem Tempern ist auf eine verbesserte Morphologie der Filme zurückzuführen, die eine Verdopplung von J_{SC} und dem FF bewirkte.

In der Arbeitsgruppe von Wong wurden außerdem die D- π -A-Farbstoffe **45** und **46** hergestellt, die die gleichen (Diphenylamino)fluorenyl-Donoren, aber stärkere Tricyanovinyl(TCV)-Akzeptorgruppen enthalten. Die sehr vielverspre-



chenden Farbstoffe weisen Absorptionsmaxima bei ca. 640 nm und schmale optische Bandlücken von ca. 1.46 eV auf.^[91] Die LUMO-Energieniveaus von **45** und **46** sind niedriger als die der Farbstoffe **42** und **43** (-3.9 eV), was mit dem starken elektronenziehenden Effekt der TCV-Akzeptorgruppe erklärt werden kann. OSCs mit den Farbstoffen **45** oder **46** wiesen relativ moderate Effizienzen auf (1.1–1.3%; Tabelle 3). Dieser Befund wurde mit einer wegen des geringen Energieabstands von nur 0.1 eV zwischen dem Farbstoff-LUMO (-3.9 eV) und dem C₆₀-LUMO (-4.0 eV) ineffizient ablaufenden Dissoziation der Excitonen begründet.

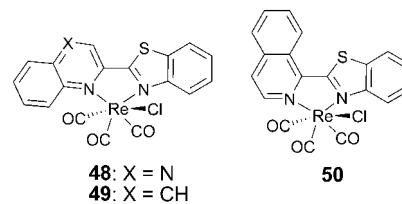
2009 wurden von Forrest et al. BHJ-Solarzellen mit dem Squarainfarbstoff **47** als Donor und C₆₀ als Akzeptor beschrieben.^[92] **47** zeigte ein Absorptionsmaximum in Lösung bei 652 nm und ein verbreitertes und nach 700 nm rotverschobenes in der Festphase, in der starke excitonische



47

Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen auftraten. Die HOMO/LUMO-Energiewerte wurden durch elektrochemische Messungen bestimmt und lagen bei -5.3 bzw. -3.4 eV. Eine Solarzelle mit einer 6.5 nm dicken Squarainschicht erreichte eine Effizienz von 3.2% bei einem V_{OC} -Wert von 0.75 eV (Tabelle 3). Mit größer werdender Squarainschichtdicke nahm die Effizienz ab, was auf eine Reduktion von J_{SC} und dem FF durch schlechten Ladungstransport zurückzuführen ist.

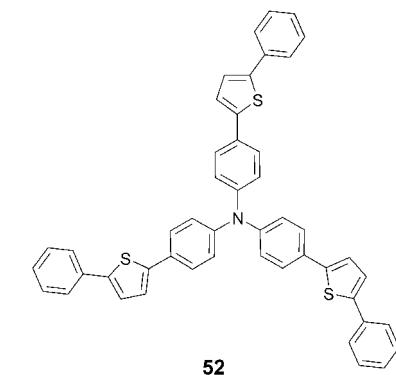
Chan et al. beschrieben die Rhenium(I)-Komplexe **48–50** als Donormaterialien in der aktiven Schicht von BHJ-Solarzellen.^[93] Die aktive Schicht bestand aus einem Blend der



Rheniumkomplexe mit C₆₀, der durch Coabscheidung (Vakuumsublimation) beider Materialien aufgebracht wurde. Zusätzlich wurden **2**- und C₆₀-Schichten zum Loch- bzw. Elektronensammeln eingesetzt. Die Rheniumkomplexe dienten zum einen der Sensibilisierung im grünen Spektralbereich, wo die Absorption von **2** und C₆₀ gering ist, und zum anderen der Sicherstellung eines effizienten Ladungstransports. Die auf den Komplexen **48–50** basierenden Zellen mit einem D:A-Verhältnis im Blend von 2:3 erreichten Wirkungsgrade von 1.4 bis 1.7% und hohe FFs bis zu 0.64 (Tabelle 3).

Von Roncali et al. wurde der sternförmige D-A-Farbstoff **51**, bestehend aus einem Triphenylaminkern mit Thienylaromen als Donoren und terminalen DCV-Gruppen als Akzeptoren, hergestellt.^[94] Dieser Farbstoff hat ein π - π^* -Absorptionsmaximum bei 509 nm in Lösung und bei 538 nm in dünnen Filmen. Durch aufeinanderfolgende thermische Verdampfung des Donors und des Akzeptors C_{60} wurde eine Zelle mit einem Doppelschicht-Heteroübergang der Schichtabfolge ITO/PEDOT:PSS/**51**/ C_{60} /Al hergestellt. Die Zelle lieferte unter Beleuchtung mit weißem Licht $J_{SC} = 3.6 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC} = 0.96 \text{ V}$, einen FF von 0.29 und eine PCE von 1.02 %. Kurz darauf berichtete die gleiche Gruppe, dass die Effizienz der Zelle durch Einführen einer LiF-Schicht zwischen dem Akzeptor C_{60} und der Al-Kathode bei einer Intensität von 80 mW cm^{-2} auf ca. 1.9 % gesteigert werden konnte (Tabelle 3).^[95] Die Verbesserung resultierte aus dem Anstieg von J_{SC} und V_{OC} .

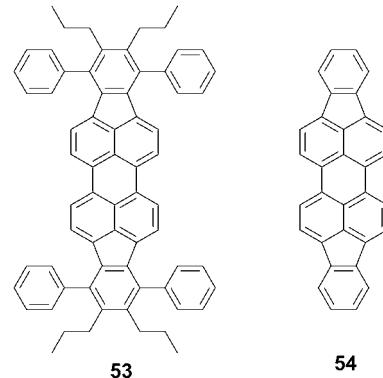
Shirota et al. synthetisierten das sternförmige, lochleitende, amorphe Material **52** und setzten es als Elektronendonor in Kombination mit C_{60} oder C_{70} als Elektronenakzeptor in BHJ-Solarzellen ein. Die Zellen wiesen unter AM1.5G-Bedingungen bei einer Intensität von 100 mW cm^{-2}



PCEs von 1.7 bzw. 2.2 % auf, wobei hohe FFs von 0.71 bzw. 0.66 erreicht wurden (Tabelle 3). Bedingt durch das tiefliegende HOMO-Energieniveau von **52** (-5.57 eV) wurden große V_{OC} -Werte von 0.92 bzw. 0.90 V erzielt.^[96]

53 wurde auch als Donormaterial in PHJ-Solarzellen vom p-i-n-Typ eingesetzt.^[97] Die Verbindung absorbiert im Spektralbereich von 450 bis 600 nm, was zu einer optischen Bandlücke von 2 eV führt. In Verbindung mit C_{60} als Akzeptor und ZnPc (**3**) als komplementärem Absorber erzielten die Zellen einen eindrucksvollen FF von 0.76 und einen V_{OC} -Wert von 0.99 V und erreichten eine PCE von fast 1.9 %. Der hohe FF wurde mit einer effizienten Trennung der photogenerierten, die D-A-Grenzfläche erreichenden Excitonen, in Kombination mit einer hohen Effizienz bei der Extraktion von Ladungsträgern (Elektronen und Löcher) erklärt.

tralbereich von 450 bis 600 nm, was zu einer optischen Bandlücke von 2 eV führt. In Verbindung mit C_{60} als Akzeptor und ZnPc (**3**) als komplementärem Absorber erzielten die Zellen einen eindrucksvollen FF von 0.76 und einen V_{OC} -Wert von 0.99 V und erreichten eine PCE von fast 1.9 %. Der hohe FF wurde mit einer effizienten Trennung der photogenerierten, die D-A-Grenzfläche erreichenden Excitonen, in Kombination mit einer hohen Effizienz bei der Extraktion von Ladungsträgern (Elektronen und Löcher) erklärt.



Brüttig et al. publizierten eine vergleichende Untersuchung von PHJ-Solarzellen und P/B-HJ-Zellen mit unsubstituiertem Diindenoperylen (**54**) als Donor und C_{60} als Akzeptor.^[98] In den P/B-HJ-Zellen wurde eine 50 nm dicke Schicht zwischen einer 5 nm dicken Schicht aus reinem Donor- und einer 10 nm dicken Schicht aus reinem Akzeptormaterial eingefügt. PEDOT:PSS wurde als Lochtransportschicht und **12** als Excitonensperrschicht eingesetzt. Die Donorfilme wurden bei beiden Zellarchitekturen auf Substrate abgeschieden, die auf 100 °C geheizt wurden. Dies resultierte, wie durch AFM-Messungen bestätigt wurde, in einer Vergrößerung der kristallinen Domänen in den Donorfilmen. Hierdurch kam es im Komposit zur Bildung eines phasengetrennten bikontinuierlichen Netzwerks aus Donor und Akzeptor. Die Effizienz der P/B-HJ-Zellen war sehr gut (4.1 %), ihr J_{SC} -Wert war 8.4 mA cm^{-2} und der V_{OC} -Wert 0.91 V. Die PHJ-Zellen, die mit einer Donordicke von 30 nm und einer Akzeptordicke von 35 nm hergestellt wurden, hatten einen Wirkungsgrad von 2.7 %, einen J_{SC} -Wert von 4.8 mA cm^{-2} und einen FF von 0.60. Durch Erhöhung der Donor- und Akzeptorschichtdicke auf 50 bzw. 80 nm konnte die Effizienz der PHJ-Zellen auf 3.9 % gesteigert werden, und zwar als Folge einer Zunahme von J_{SC} (5.7 mA cm^{-2}) und dem FF (0.74). Die guten Ergebnisse beider Zellarchitekturen wurden der günstigen Filmmorphologie und dem hohen Grad an kristalliner Ordnung zugeschrieben, die einen verbesserten Ladungsträgertransport zu den jeweiligen Elektroden und geringere Einbußen durch Rekombinationsverluste zur Folge haben.

In den letzten Jahren war der Fortschritt in der organischen Photovoltaik enorm, besonders beivakuumprozessierten Solarzellen mit niedermolekularen Verbindungen/Oligomeren als elektronisch aktiven Materialien. Kürzlich wurden Effizienzen von 5.2 % für Solarzellen mit einfacherem Übergang und von 9.8 % für Tandemzellen erreicht. Dieser Erfolg

nach den recht moderaten Ergebnissen mit den anfänglich verwendeten Monoschicht- oder Doppelschichtzellen hat zwei Ursachen: 1) die Weiter- und Neuentwicklung von innovativen Zellarchitekturen, wie Multischichtzellen (p-i oder m-i-p) mit zusätzlichen Lochtransport-, dotierten Lochtransport- und Excitonensperrschichten, und die Erzeugung von Bulk-Heteroübergängen durch Coverdampfung von Donor- und Akzeptormaterialien sowie 2) die Entwicklung einer Vielzahl neuer Farbstoffe und π -konjugierter Strukturen. Die Materialien wurden durch die Weiterentwicklung der Methoden zur Synthese organischer Halbleiter und die daraus resultierende Einstellbarkeit ihrer photophysikalischen Eigenschaften stark verbessert.

Auf dem Gebiet der Donoren oder p-leitenden Halbleitermaterialien stellte sich heraus, dass die Zahl der effizientesten Verbindungsklassen recht begrenzt ist. Bei Zellen mit einfachem Übergang sind D- π -A-Farbstoffe wie das Squarainderivat **47** oder das Merocyanin **137** (siehe Abschnitt 5) erfolgversprechende Materialien mit Effizienzen bis 3.2 bzw. 4.9%.^[92] Ebenfalls erfolgversprechende Materialien sind die Phthalocyanine, die ursprünglich und ausgiebig als aktive Materialien in OSCs eingesetzt wurden, mit Effizienzen bis 5%^[58] und die Oligothiophene, z.B. das DCV-substituierte Quinquethiophen **34**, mit Effizienzen bis 5.2%.^[86] Die beiden letztgenannten Klassen waren auch am erfolgreichsten in Zellen mit mehreren Übergängen. Hier wurden die Phthalocyanine^[17] in Tandemzellen bis auf 5.7% getrimmt und kürzlich deutlich von den Oligothiophenen übertroffen, die in einer Tandemzelle von 1.1 cm^2 eine zertifizierte Rekordeffizienz von 9.8% erbrachten.^[27] Neben sehr hohen molaren Extinktionskoeffizienten und guten Ladungstransport-eigenschaften weisen vor allem die Oligothiophene hohe Ionisationspotentiale auf, die zu großen V_{OC} -Werten führen.

Was Akzeptoren oder n-leitende Halbleitermaterialien betrifft, ist ohne Zweifel das Fullerene C_{60} das Siegermolekül, das in den meisten vakuumprozessierten Solarzellen verwendet wird. Höchstwahrscheinlich wegen ihrer kugelförmigen Struktur sind Fullerene flachen zweidimensionalen Systemen wie den Perylenderivaten weit überlegen.

Triarylamine mit breiter Bandlücke sind in verschiedenen Formen und Molekülarchitekturen hergestellt worden und werden am häufigsten für Lochtransportschichten verwendet. Ihre strukturelle Variabilität erlaubt die Anpassung ihrer Ionisationspotentiale an die photoaktive Schicht. Für Excitonensperrschichten sind Phenanthroline typischerweise am effektivsten und werden am häufigsten eingesetzt.

3. Lösungsprozessierte BHJ-Solarzellen aus niedermolekularen Verbindungen

Der größte Nachteil von planaren Doppelschichtzellen ist die begrenzte Größe der Grenzfläche zwischen Donor- und Akzeptorschicht. Die Excitonendiffusionslänge (L_D) ist in diesen Materialien bis zu einigen Größenordnungen kleiner als die Eindringtiefe der Absorption. Daher können nur die Excitonen, die an der Grenzfläche generiert wurden, in freie Ladungsträger getrennt werden,^[99] was die Dicke der D-A-Schicht in diesen Zellen typischerweise etwa auf die Größe

von L_D begrenzt. Diese Schwierigkeit wurde durch die Entwicklung von BHJ-Architekturen überwunden, bei denen ein Blend aus Donor- und Akzeptormolekülen zur Erzeugung eines Materialkompositen genutzt wird, das eine Phasentrennung im Nanomaßstab aufweist.^[10,21,23,100,101] BHJ-Solarzellen bestehen gewöhnlich aus einem filmförmigen Blend, der sich aus einem konjugierten Polymer oder einer niedermolekularen Verbindung/einem Oligomer als Donor und einem löslichen Fullerenderivat als Akzeptor zusammensetzt und der zwischen einer ITO-Anode und einer Metallkathode mit geringer Austrittsarbeit eingesetzt wird. Der Hauptvorteil dieses Ansatzes besteht darin, dass die Größe der Grenzfläche (der Region, in der der Photostrom generiert wird) zwischen Donor und Akzeptor enorm erhöht wird, was zu einer effizienteren Dissoziation der Excitonen in freie Ladungsträger führt. Das Leistungsvermögen von BHJ-Solarzellen hängt darüber hinaus von der Ladungsträgermobilität und der nanoskaligen Morphologie des Blends ab.^[102-105] Die allgemeine Zellarchitektur einer BHJ-Solarzelle ist in Abbildung 5 wiedergegeben.

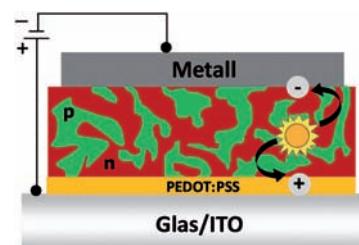


Abbildung 5. Fundamentale Prozesse (Bestrahlung, Excitonenbildung, Ladungstrennung, Ladungsträgerbewegung) in BHJ-Solarzellen (p = Donormaterial, n = Akzeptormaterial).

In BHJ-Solarzellen werden typischerweise aus Lösung prozessierbare konjugierte Polymere als p-halbleitende Phasen verwendet, und es gibt viele Beispiele hocheffizienter Solarzellen (siehe oben). In letzter Zeit sind niedermolekulare Verbindungen/Oligomere verstärkt als aktive Komponenten in BHJ-Solarzellen zum Einsatz gekommen. Ein Vorteil des Oligomer-Ansatzes röhrt von der definierten chemischen Struktur der Oligomere her. Im Gegensatz zu den meisten Polymeren sind Oligomere in reproduzierbarer Form durch gut steuerbare chemische Reaktionen zugänglich. In den meisten Fällen werden löslichkeitsvermittelnde Seitenketten benötigt, die zum einen das Reinigen der Materialien und zum anderen das Prozessieren der Solarzellen aus der Lösung ermöglichen. Angesichts dieser jüngsten Entwicklungen ist nun ein direkter Vergleich der beiden Verfahren zur Herstellung organischer Solarzellen, der Vakuum- und der Lösungsprozessierung, möglich, sofern das gleiche Oligomer verwendet wird (siehe Abschnitt 5).

Für den Einsatz in BHJ-Solarzellen synthetisierten Chen et al. das terminal DCV-substituierte und regioregulär octyl-substituierte Septithiophen **55**, das in dünnen Filmen eine breite Absorption von 400 bis 800 nm mit einem Maximum bei 614 nm zeigt und HOMO/LUMO-Energien von -5.1 bzw.

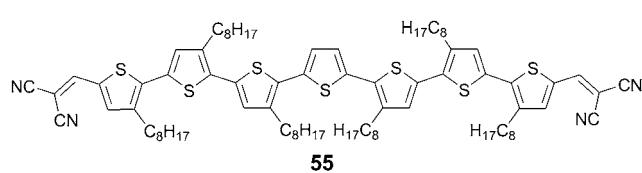
Tabelle 4: Photovoltaikparameter von lösungsprozessierten OSCs.

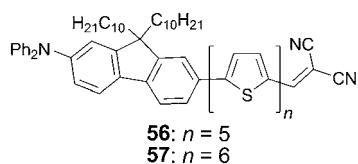
Zellarchitektur	J_{SC} [mA cm ⁻²]	V_{OC} [V]	FF	η [%]	Lichtintensität [mW cm ⁻²]	Lit.
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 55:160 (1:1.4, 110 nm)/LiF (1 nm)/Al	12.4	0.88	0.34	3.7	100	[107]
ITO/PEDOT:PSS/ 56:160 (1:2, 160–102 nm)/LiF (1 nm)/Al	4.97	0.79	0.31	1.0	100	[108]
ITO/PEDOT:PSS/ 57:160 (1:2, 160–102 nm)/LiF (1 nm)/Al	1.96	0.75	0.52	0.8	100	[108]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 58:160 (1:4, 45 nm)/ 12 (5 nm)/Al	1.9	0.51	0.34	0.3	100	[109]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 59:160 (1:4)/Al	0.7	0.68	0.31	0.2	100	[110]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 60:160 (1:4)/Al	–	0.94	–	0.5	100	[112]
ITO/PEDOT:PSS/ 61:160 (1:2)/Al	5.9	0.78	0.31	1.4	100	[113]
ITO/PEDOT:PSS/ 62:160 (1:2)/Al	0.8	0.57	0.27	0.1	100	[113]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 63:160 (ca. 100 nm)/Al	8.4	0.67	0.45	2.3	100	[115]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 64:160 (ca. 100 nm)/Al	8.1	0.80	0.45	2.9	100	[116]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 64:172 (ca. 100 nm)/Al	9.2	0.75	0.44	3.0	100	[117]
ITO/PEDOT:PSS/P3HT: 172:64 (5:5:1)/Al	8.6	0.63	0.59	3.2	100	[119]
ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/ 65:172 (ca. 100 nm)/Al	10.0	0.92	0.48	4.4	100	[118]
ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/ 66:160 /Al	6.3	0.74	0.38	1.7	100	[120]
ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/ 67:160 /Al	2.4	0.66	0.36	0.6	100	[120]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 68:160 (1:1)/LiF (0.8 nm)/Al	3.6	0.82	0.40	1.2	100	[121]
ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/ 69:160 (1:1)/LiF (0.8 nm)/Al	3.0	0.70	0.37	0.8	100	[122]
ITO/PEDOT:PSS/ 70:160 (1:4)/Ba/Al	1.9	0.75	0.34	0.5	100	[124]
ITO/PEDOT:PSS/ 71:160 (1:2)/Al	4.1	0.89	0.46	1.7	100	[125]
ITO/PEDOT:PSS/P3HT: 172:71 (2:2:0.5)/Ca/Al	10.6	0.69	0.61	4.5	100	[126]
ITO/PEDOT:PSS/ 72:160 (1:2)/Ba/Al	1.59	0.70	0.22	0.22	100	[127]
ITO/PEDOT:PSS/ 73:160 (1:2)/Ba/Al	0.65	0.85	0.30	0.16	100	[128]
ITO/PEDOT:PSS/ 74:160 (1:1)/Ba/Al	0.86	0.76	0.33	0.26	85	[129, 130]
ITO/PEDOT:PSS/ 75:172 (1:3)/LiF/Al	4.8	0.71	0.38	1.3	100	[131]
ITO/PEDOT:PSS/ 76:160 (1:3)/LiF/Al	4.8	0.87	0.40	1.7	100	[131]
ITO/PEDOT:PSS/ 77:160 (1:3)/Al	1.8	0.80	0.39	0.6	100	[132]
ITO/PEDOT:PSS/ 77:172 (1:3)/Al	3.5	0.86	0.41	1.2	100	[132]
ITO/PEDOT:PSS/ 78:172 (1:2)/Al	5.5	0.96	0.37	2.0	100	[133]
ITO/PEDOT:PSS/ 79:160 (1:3)/Ba/Al	4.0	0.94	0.40	1.5	100	[135]
ITO/PEDOT:PSS/ 80:160 (1:3)/Ba/Al	2.1	0.90	0.41	0.8	100	[134]
ITO/PEDOT:PSS/ 80:172 (1:3)/Ba/Al	5.1	0.71	0.38	1.4	100	[136]
ITO/PEDOT:PSS/ 81:172 (1:3)/Ba/Al	5.9	0.79	0.44	2.1	100	[136]
ITO/PEDOT:PSS/ 82:160 (1:1)/Al	3.3	0.78	0.47	1.2	100	[137]
ITO/PEDOT:PSS/ 83:160 (1:1)/Al	2.7	0.98	0.49	1.3	100	[138]
ITO/ 84:160 (1:1)/Al (getempert)	5.2	0.85	0.53	2.3	100	[139]
ITO/ 85:160 (1:1)/Al (getempert)	5.3	0.87	0.54	2.5	100	[139]
ITO/PEDOT:PSS/ 86:160 (1:1)/Al (getempert)	7.1	0.84	0.54	3.2	100	[140]
ITO/PEDOT:PSS/ 87:160 (1:1)/Al	3.9	0.68	0.46	1.2	100	[141]
ITO/PEDOT:PSS/ 87:169 (1:1)/Al	6.8	0.84	0.48	2.7	100	[141]
ITO/PEDOT:PSS/ 88:160 (1:1)/Al	3.5	0.72	0.42	1.0	100	[141]
ITO/PEDOT:PSS/ 88:169 (1:1)/Al	5.0	0.88	0.46	2.0	100	[141]
ITO/PEDOT:PSS/ 89:160 (1:1)/Al (getempert)	6.1	0.84	0.51	2.6	100	[142]
ITO/PEDOT:PSS/ 90:160 (1:1)/Al (getempert)	5.5	0.93	0.41	2.1	100	[142]
ITO/PEDOT:PSS/ 89:90:160 (1:1:1)/Al (getempert)	7.6	0.85	0.56	3.6	100	[142]
ITO/PEDOT:PSS/ 91:160 (1:1)/Al (getempert)	6.9	0.80	0.49	2.7	100	[143]
ITO/PEDOT:PSS/ 92:160 (1:1)/Al (getempert)	8.2	0.74	0.52	3.2	100	[143]

–3.4 eV hat.^[106, 107] Durch Rotationsbeschichtung mit **55** als Donor und Phenyl-C₆₁-Buttersäuremethylester (PC₆₁BM, **160**) als Akzeptor aus Chloroform in einem Mischungsverhältnis von 1:1.4 wurden BHJ-Solarzellen hergestellt, die eine PCE von 3.7%, einen sehr guten V_{OC} -Wert von 0.88 V und einen sehr hohen J_{SC} -Wert von 12.4 mA cm⁻² aufwiesen (Ta-

belle 4). Die Füllfaktoren der Zellen waren jedoch noch gering. Durch Erhöhen oder Erniedrigen des PC₆₁BM-An- teils reduzierte sich die Zelleistung. Die Resultate verdeutlichen, dass ein Massenverhältnis von 1:1.4 ausreicht, um eine für die Excitonentrennung effektive D-A-Grenzfläche zu erzeugen und einen Perkolationspfad für den Ladungs- transport zu den jeweiligen Elektroden zu bilden.

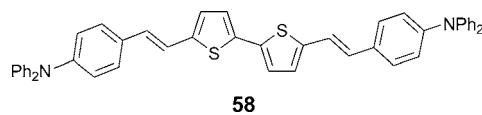
Wong et al. berichteten über die D-π-A-Farbstoffe **56** und **57**, in denen die (Diphenylamino)fluorenylgruppe als Donor, ein Oligothiophen als π-Brücke und die DCV-Gruppe als Akzeptor fungieren.^[108] In dünnen Filmen zeigten die Verbindungen eine recht schmale optische Bandlücke von 1.86 eV. Durch Lösungsprozessierung wurden BHJ-Solarzel-





len mit **56** oder **57** als Donor und **160** als Akzeptor (1:2, w/w)^[*] hergestellt, die relativ moderate PCEs von 1.0 bzw. 0.8% ergaben (Tabelle 4). Bei einem Mischungsverhältnis von 1:4 (**56:160**) war die Effizienz deutlich besser (1.72%), was auf den V_{OC} -Wert von 0.79 V, den J_{SC} -Wert von 5.4 mA cm^{-2} und den FF von 0.40 zurückzuführen ist.

Das Oligomer **58**, bestehend aus einer (Triphenylamino)-vinyl-Gruppen tragenden Bithiopheneinheit, zeigte ein Absorptionsmaximum bei 461 nm mit einer Bandlücke von 2.54 eV. Ein BHJ-Solarzelle mit einer aktiven Schicht aus **58** und **160** (1:4) erbrachte unter simulierter AM1.5G-Sonnen-

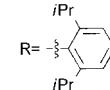
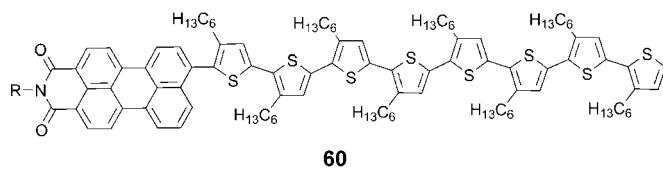
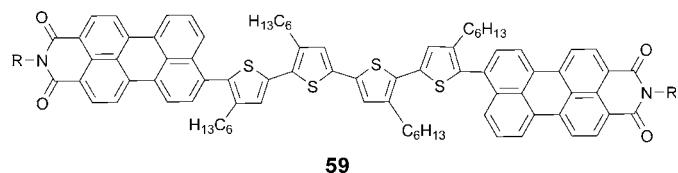


bestrahlung bei 100 mW cm^{-2} eine Effizienz von 0.34% (Tabelle 4).^[109] Diese moderate Zelleistung ergab sich aus der schlechten Überlappung der Absorption mit dem Sonnenspektrum.

Unsere Arbeitsgruppe beschrieb eine Reihe neuartiger A-D-A-Oligomere aus hexylsubstituierten, zwischen terminalen Perylenmonoimiden eingebauten Oligothiophenen.^[110] Die Triade **59** weist eine π - π^* -Absorptionsbande mit einem Maximum bei 523 nm auf, die charakteristisch für Perylene ist und zu einer optischen Bandlücke von 2.12 eV führt. Die HOMO/LUMO-Energieniveaus wurden aus elektrochemischen Messungen auf -5.5 bzw. -3.7 eV geschätzt. Transiente Absorptionsspektroskopie und zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen ergaben, dass CT-Banden nur in Benzonitril auftreten und in Toluol keine Hinweise auf CT-Zustände zu finden sind.^[111] BHJ-Solarzellen, die mit einem 1:4-Blend aus **59** und **160** hergestellt wurden, lieferten $V_{OC} = 0.68$ V, $J_{SC} = 0.7 \text{ mA cm}^{-2}$ und einen FF von 0.31, was zu einem moderaten Wirkungsgrad von 0.2% unter AM1.5G-Standardbedingungen bei 100 mW cm^{-2} führte (Tabelle 4).

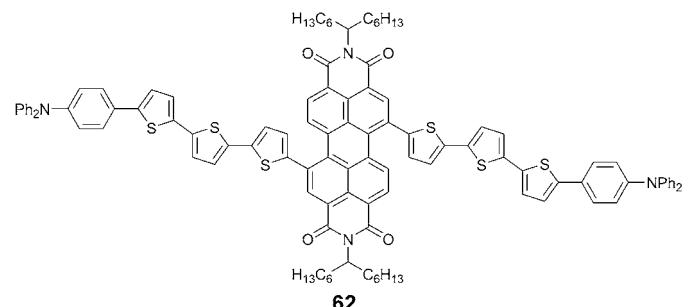
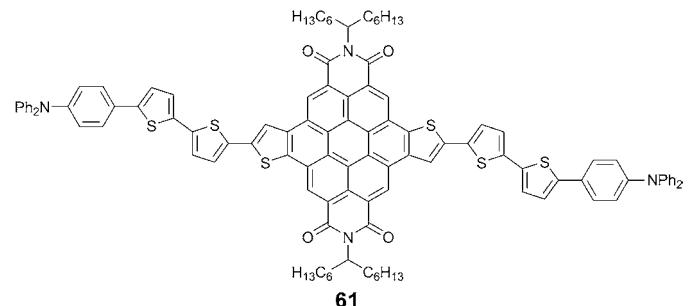
Der D- π -A-Farbstoff **60**, kovalent mit Perylenmonoimid verbundenes Kopf-Schwanz-verknüpftes Octi(3-hexylthiophen), zeigte eine breite π - π^* -Absorption zwischen 300 und 550 nm mit einem hohen molaren Extinktionskoeffizienten von etwa $45\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.^[112] Für die optische Bandlücke wurde ein Wert von 2.12 eV bestimmt. Als Folge intramolekularer photoinduzierter Elektronentransferprozesse tritt eine starke Fluoreszenzlösung auf. Die Herstellung von BHJ-Solarzellen basierend auf **60** und **160** in einem Mi-

[*] Da es sich bei allen Mischungsverhältnissen in dieser Übersicht um Gewichtsverhältnisse handelt, wird im Folgenden auf die Angabe „w/w“ verzichtet.



schungsverhältnis von 1:4 ergab $V_{OC} = 0.94$ V und eine Effizienz von 0.5% unter einem simulierten Sonnenspektrum (Tabelle 4).

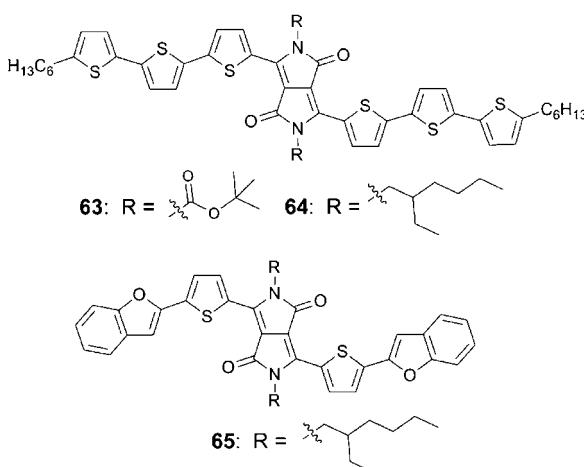
Ko et al. berichteten von einer Steigerung der Zelleistung durch Anellierung von Triphenylamin-Oligothiophen-Dyaden an Perylenbisimid.^[113] Auf dem anellierten Perylen-derivat **61** als Donor basierende Zellen wiesen eine PCE von 1.4% auf, während Zellen mit dem nichtanellierten **62** nur eine PCE von 0.1% ergaben (Tabelle 4). Dieses Ergebnis



wurde einer verbesserten Lichtsammeleffizienz, einer erhöhten Ladungsträgermobilität und einem ausgewogenen Ladungstransport in den auf **61** und **160** basierenden Zellen zugeschrieben. Die Leistungsfähigkeit wurde außerdem mit der durch AFM-Messungen bestimmten Volumenmorphologie in Verbindung gebracht. AFM-Aufnahmen des **61:160**-Blends wiesen zufällig verteilte Inseln auf, die durch sich durchdringende Netzwerke miteinander verbunden waren.

Im Gegensatz dazu zeigte der **62:160**-Blend eine erhebliche Entmischung der Phasen.

Auf Diketopyrrolopyrrol (DPP) basierende organische Farbstoffe sind als organische Pigmente in industriellen Anwendungen wie Farben, Kunststoffen und Tinten ausgiebig untersucht worden.^[114] Wegen ihrer planaren konjugierten Struktur und den elektronenziehenden Eigenschaften der Amidgruppe kann die DPP-Einheit zum Aufbau von Materialien mit schmaler Bandlücke verwendet werden. Der Einbau der DPP-Einheit in ein konjugiertes Rückgrat kann die Energieniveaus der Orbitale verändern und zur Feinabstimmung der Absorptionswellenlängen beitragen. Um von den Eigenschaften sowohl der DPP- als auch der Oligothiopheneinheiten zu profitieren, entwickelten Nguyen et al. eine neue Klasse von Farbstoffen: **63–65**.^[115–118] Um die Löslichkeit



des Hybridsystems zu erhöhen, wurden die Stickstoffatome der DPP-Einheit mit *tert*-Butyloxycarbonyl(Boc)-Gruppen geschützt. In Lösung lag die Bandkante der Absorption von **63** bei 700 nm (1.77 eV), in dünnen Filmen bei 810 nm (1.53 eV). Durch UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) wurde der Wert für die HOMO-Energie auf etwa –4.9 eV bestimmt. Mit der Methode der raumladungsbegrenzten Ströme (SCLC) wurde die Lochmobilität (μ_h) von **63** zu $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt. In Blend-Filmen reduzierte sich der Wert auf rund $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Mit einem Blend aus **63** und **160** (7:3) hergestellte BHJ-Solarzellen erreichten Wirkungsgrade bis 2.3% (Tabelle 4), was der guten, durch AFM-Messungen bestätigten Filmmorphologie zugeschrieben wurde. Um das Risiko einer thermischen Abspaltung der Boc-Schutzgruppen, die die chemischen und elektronischen Eigenschaften des Farbstoffs verändern würden, zu minimieren, wurden die Zellen nicht getempert.

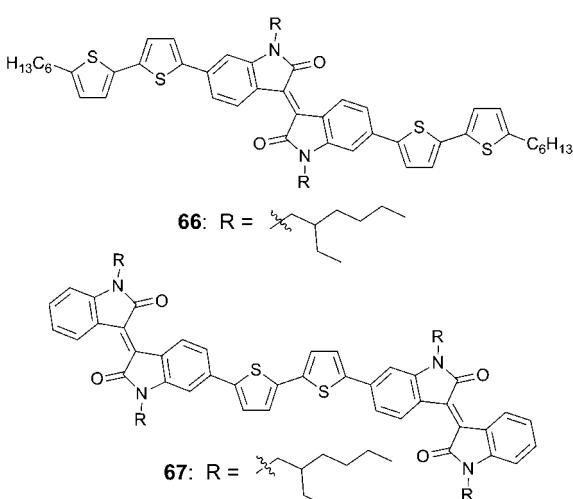
Um die thermische Stabilität und die Löslichkeit zu verbessern, ersetzten Nguyen et al. die Boc-Gruppen der DPP-Einheit durch Ethylhexylketten und erhielten so die Verbindung **64**.^[116,117] Die HOMO-Energie von **64** wurde durch UPS zu –5.2 eV bestimmt. Die Lochmobilität von **64** ist zwei Größenordnungen höher ($1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) als die des Boc-Derivats **63** und verändert sich in Blend-Filmen nicht

signifikant. Mit einem Blend aus **64** und **160** (1:1) frisch hergestellte Zellen ergaben $J_{SC} = 7.87 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC} = 0.77 \text{ V}$, einen FF von 0.36 und eine PCE von 2.2%. Nach dem Tempern (5 min bei 100°C) erhöhte sich die PCE als Folge eines Anstiegs des FF von 0.36 auf 0.45 auf 2.9% (Tabelle 4). Der leichte Anstieg von V_{OC} um 0.13 V beim Wechsel von **63** zu **64** wurde dem niedrigeren HOMO-Energieniveau von **64** zugeschrieben und die Veränderung der Zelleistung hauptsächlich einer signifikanten Verbesserung der Filmmorphologie.

Nguyen et al. ersetzten PC_{61}BM (**160**) durch PC_{71}BM (**172**) als Elektronenakzeptor, um das Lichtsammeln im sichtbaren Bereich zu verbessern. Als 1:1-Blend zeigten **64** und **172** eine PCE von 3% bei einem hohen J_{SC} -Wert von 9.2 mA cm^{-2} (Tabelle 4).^[117] Außerdem wurde **64** einer aktiven Schicht aus P3HT und **172** als Nah-IR-Absorber beigemischt, der Löcher an P3HT und Elektronen an **172** abgibt.^[119] Das P3HT:**172:64**-Blend-System (10:10:2 mg mL^{–1}) wies höhere J_{SC} (7.7–8.6 mA cm^{–2}) und V_{OC} -Werte (0.6–0.63 V) auf als die reine P3HT:**172**-Zelle. So erhöhte sich die PCE durch den Lichtsammelbeitrag von **64** im Bereich von 700 nm von 2.9 auf 3.2%.

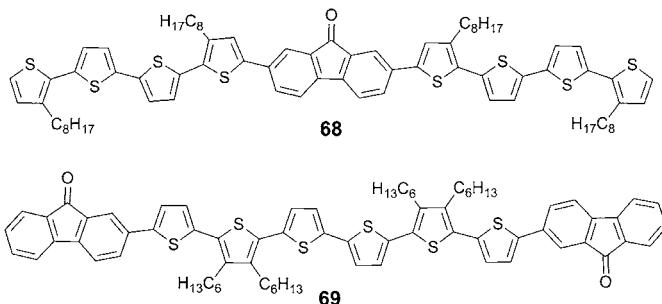
Die HOMO/LUMO-Energieniveaus des DPP-Derivats **65** mit terminalen Benzofurangruppen liegen bei –5.2 bzw. –3.4 eV. Seine Lochmobilität beträgt etwa $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, steigt in Blend-Filmen mit **172** (3:2) auf $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und wird durch Tempern kaum verändert. Mit diesem Blend frisch hergestellte Zellen hatten eine PCE von nur 0.3% bei einem J_{SC} -Wert von 1.5 mA cm^{-2} und einem FF von 0.24. Die Zelleistung wurde durch Tempern drastisch verbessert: Nach 10 min bei 110°C wurden ein hoher J_{SC} (10 mA cm^{–2}) und V_{OC} -Wert (0.92 V) sowie eine hervorragende PCE von 4.4% erhalten (Tabelle 4).^[118] Die Autoren beschreiben auch den Einfluss des Mischungsverhältnisses im Blend und der Temperprozedur auf die Filmmorphologie und die Zelleistung.^[115,117,118]

Reynolds et al. synthetisierten die Oligomere **66** und **67** vom D-A-D- bzw. A-D-A-Typ unter Verwendung einer Isoindigoeinheit als Elektronenakzeptor.^[120] Sie zeigen breite Absorptionsbanden mit Maxima bei 579 bzw. 560 nm. In dünnen Filmen sind die Absorptionsbanden um etwa 80 nm rotverschoben, was optische Bandlücken von 1.67 bzw.



1.76 eV ergibt. Die HOMO/LUMO-Energieniveaus (**66**: $-5.6/-3.9$ eV; **67**: $-5.6/-3.8$ eV) wurden durch Cyclovoltammetrie an Filmen abgeschätzt, die durch Tropfenbeschichtung von Pt-Knopfelektroden hergestellt wurden. Der Farbstoff **66** erreichte als Blend mit **160** (1:1) in einer BHJ-Zelle eine PCE von 1.7 %, während eine Zelle aus **67** und **160** (3:2) nur eine PCE von 0.6 % ergab (Tabelle 4). Die bessere Leistung von **66** wurde zum Teil seinem höheren Ordnungsgrad in dünnen Filmen zugeschrieben.

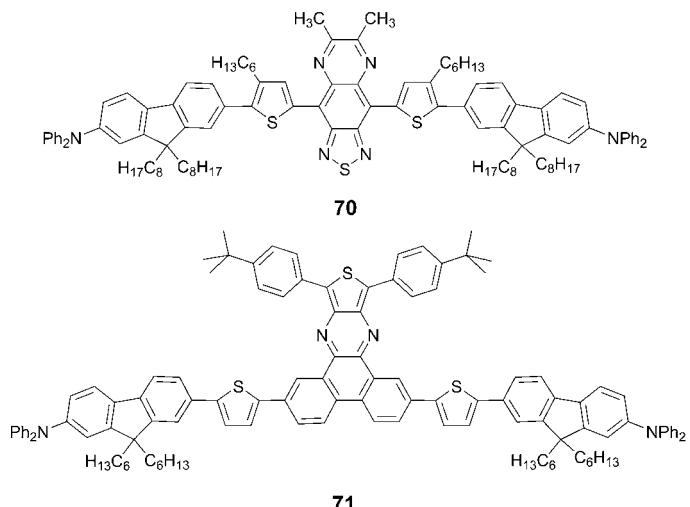
Demadrille et al. synthetisierten eine Reihe von Oligomeren, die aus einem elektronenziehenden Fluorenon als Mitteleinheit und symmetrisch daran gebundenen Oligothiophen-Donorsegmenten bestehen.^[121] Diese Kombination von D-A-Einheiten führt als Folge eines intramolekularen CT(CT)-Übergangs zu einer Verbreiterung des spektralen Absorptionsfensters. Innerhalb dieser Reihe zeigt **68** mit zweifach alkylierten Quaterthiophen-Bausteinen die beste Leistung in Solarzellen. Die elektrochemisch bestimmten HOMO/LUMO-Energieniveaus liegen bei -5.16 bzw. -3.25 eV. Auf einem Blend aus **68** und **160** (1:1) basierende Zellen erbrachten nach einer Temperprozedur eine PCE von 1.2 % (Tabelle 4).



Vor kurzem stellten Porzio et al. das terminal mit Fluoren verknüpfte Sexithiophen **69** vor und setzten es als Donormaterial in BHJ-Solarzellen ein. Die Zellen, die mit einem 1:1-Blend (w/w) aus **69** und **160** hergestellt wurden, erreichten maximale PCEs von etwa 0.8 % bei AM1.5, 100 mW cm^{-2} Beleuchtung.^[122]

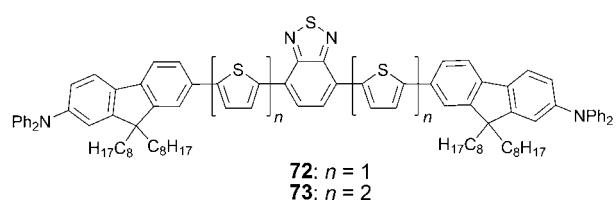
Triphenylamin-basierte niedermolekulare Verbindungen sind wegen ihrer hohen Lochmobilitäten häufig als amorphe molekulare Lochtransportmaterialien für optoelektronische Anwendungen eingesetzt worden.^[123] Man kann davon ausgehen, dass das Einführen einer Triphenylamin-Donoreinheit in ein konjugiertes Rückgrat in Kombination mit einer elektronenarmen Gruppe ein D-A-basiertes Material mit schmaler Bandlücke ergibt. Des Weiteren könnte die nicht-planare Struktur einer Triphenylamineinheit die Prozessierbarkeit in Lösung verbessern. Diese Überlegungen führten zur Synthese der D-A-D-Verbindung **70** aus einem Thiadiazolochinoxalin-Akzeptor und (Diphenylamino)fluorenyl-Donoreinheiten. **70** wies in Lösung eine CT-Bande mit einem Maximum bei 698 nm und einer bis 880 nm ($\Delta E_{\text{opt}} = 1.41$ eV) reichenden Absorptionskante auf. Jedoch brachte die hohe Elektronenaffinität der Thiadiazolochinoxalingruppe die LUMO-Energie von **70** nahe an die von **160** heran, was zu

einer ineffizienten Ladungstrennung führte. Die Zelle aus einem **70:160**-Blend (1:4) lieferte bis 950 nm einen Photostrom mit einer moderaten PCE von 0.5 % und mit $J_{\text{SC}} = 1.9 \text{ mA cm}^{-2}$ (Tabelle 4).^[124]



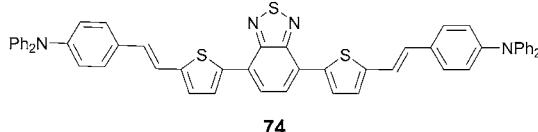
Die D-A-D-Verbindung **71**, in der ein Dibenzof[3,4-b]thieno[3,4-b]chinoxalin-Kern mit (Diphenylamino)fluorenyl-Einheiten endverknüpft ist, weist eine intensive $\pi-\pi^*$ -Absorption bei 380 bis 475 nm und eine sehr schwache CT-Bande bei etwa 580 nm auf, was zu einer optischen Bandlücke von 1.82 eV führt. Für die HOMO/LUMO-Energieniveaus wurden Werte von -5.3 bzw. -3.3 eV bestimmt. BHJ-Solarzellen, die aus Chloroformlösungen von **71** und 67 Gew.-% **160** hergestellt wurden, lieferten eine PCE von 1.7 % (Tabelle 4).^[125] Das Oligomer **71** wurde als zusätzliches Donormaterial in P3HT:**172**-Solarzellen eingesetzt.^[126] Die HOMO- und LUMO-Energieniveaus von **71** haben zu P3HT und **172** passende Bandkantenabstände. So kann es gegenüber P3HT als Elektronenakzeptor und gegenüber **172** als Elektronendonor agieren. Mit auf P3HT:**172:71**-Dreikomponentenmischungen (2:2:0.5) beruhenden Photovoltaikzellen wurde eine höhere PCE (4.5 %) erreicht als mit einer Zelle auf der Basis von P3HT und **172** allein (2:2; $J_{\text{SC}} = 9.74 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}} = 0.6 \text{ V}$, FF: 0.67, PCE: 3.9 %).

Die Oligomere **72** und **73**, die jeweils (Diphenylamino)fluorenylthiophen-Donoren und einen Benzothiadiazol-Akzeptor enthalten, haben optische Bandlücken von 1.89 bzw. 1.75 eV. Ihre tiefliegenden HOMO-Energieniveaus (-5.30 eV für **72** und -5.25 eV für **73**) führen zu Zellen mit guten V_{OC} -Werten von 0.7 bzw. 0.85 V. BHJ-Solarzellen, die auf Blends dieser Oligomere mit **160** (1:2) basierten, lieferten



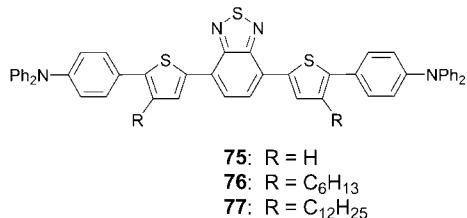
recht geringe PCEs von 0.22 % für **72** bzw. 0.16 % für **73**, was niedrigen J_{SC} -Werten und FFs zuzuschreiben ist (Tabelle 4).^[127, 128]

Die A-D-A-Verbindung **74**, die aus über Doppelbindungen verbundenen Triphenylamin-Donor- und Benzothiadiazol-Akzeptoreinheiten besteht, wurde für den Einsatz in BHJ-Solarzellen hergestellt.^[129, 130] Der Farbstoff liefert zwei



Absorptionsbanden bei 398 und 544 nm, die π - π^* - bzw. CT-Übergängen zugeordnet wurden. Für die HOMO/LUMO-Energieniveaus wurden Werte von -5.1 bzw. -3.3 eV berechnet, was einer Bandlücke von 1.8 eV entspricht. Eine auf einem **74:160**-Blend als aktiver Schicht basierende Zelle generierte bei einer Beleuchtungsintensität von 85 mW cm^{-2} eine Spannung V_{OC} von 0.76 V und eine PCE von 0.26 % (Tabelle 4). Diese relativ geringe Leistung könnte eine Folge der nichtplanaren Struktur der Triphenylamineinheit und der freien Rotation um die Doppelbindungen sein.

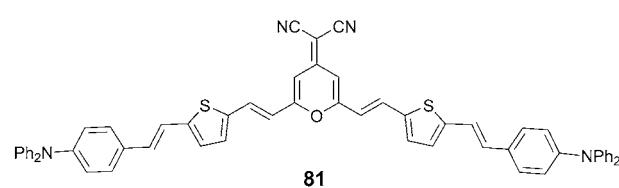
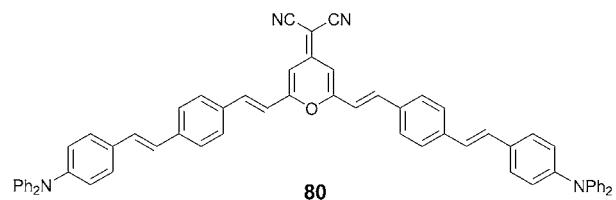
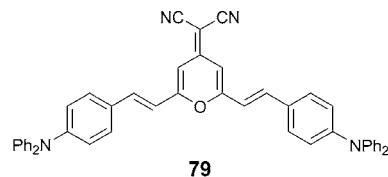
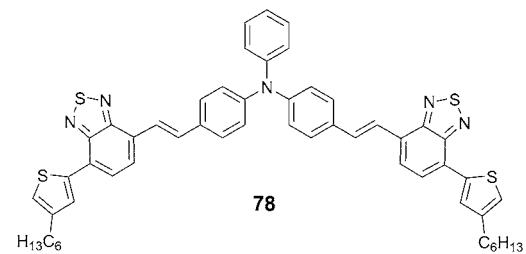
Zhang et al. beschrieben vor kurzem die Oligomere **75** und **76**, die zwei Absorptionsbanden bei 320–450 und bei 500–700 nm aufweisen.^[131] Die durch UPS-Messungen bestimmten HOMO-Energieniveaus liegen bei -5.1 bzw. -5.2 eV. Die PCEs von Solarzellen aus Blends, die diese Oligomere als Donor und **172** als Akzeptor enthielten (1:3), betrugen 1.3 % für **75** und 1.7 % für **76** (Tabelle 4). Der Unterschied in den



PCEs trotz der ähnlichen J_{SC} -Werte lässt sich mit dem höheren V_{OC} -Wert für das hexylsubstituierte **76** als für das unsubstituierte **75** erklären (0.87 gegenüber 0.71 V). Bei Zellen aus Blends des analogen **77** mit **160** (1:3) betrug die PCE nur 0.56 %, und der J_{SC} -Wert war 1.8 mA cm^{-2} .^[132] Als Erklärung für die geringere PCE bei der Verwendung von **77** wurden die langen Dodecylketten vorgeschlagen, die zu ungünstigen Blend-Morphologien und dadurch zu einem schlechteren Ladungstransport führen. Die PCE von Solarzellen, die auf **77** basieren, wurde durch die Verwendung von **172** als Akzeptor auf 1.2 % verbessert, wobei sich $J_{SC} = 3.5 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC} = 0.86 \text{ V}$ und ein FF von 0.41 ergaben.

Kürzlich synthetisierten Li et al. den Farbstoff **78**, in dem zwei Thienylbenzothiadiazoleinheiten an einen Triphenylamin-kern gebunden sind.^[133] Die elektrochemisch bestimmten HOMO/LUMO-Energieniveaus lagen bei -5.27 bzw.

-3.1 eV. Die durch Rotationsbeschichtung aus Dichlorbenzol hergestellten Zellen mit aktiven Schichten aus **78** und **172** (1:2) zeigten eine PCE von 1.96 % und einen hohen V_{OC} -Wert von 0.96 V.



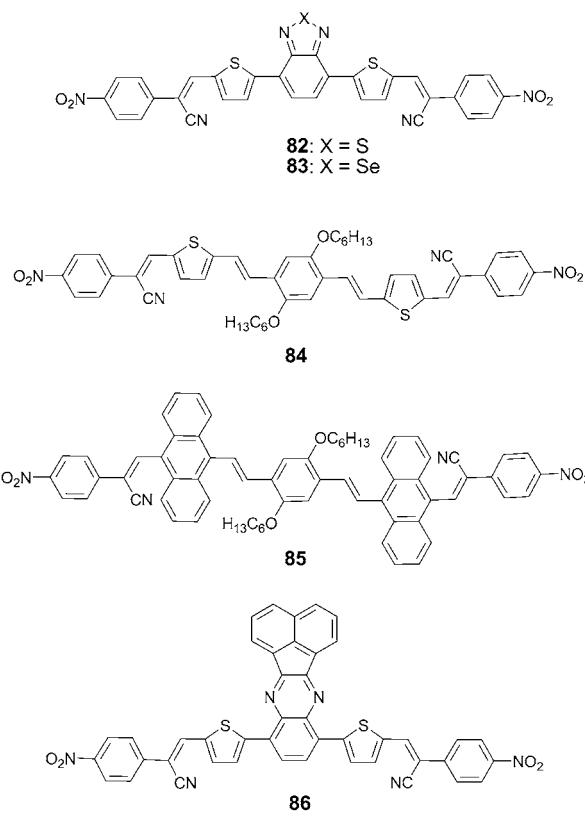
In den D-A-D-Farbstoffen **79** und **80** kamen elektronenreiche Triphenylamine als Donoren und elektronenarmes 2-Pyran-4-ylidenemalononitril als Akzeptor zum Einsatz.^[134, 135] In dünnen Filmen zeigten beide Farbstoffe Absorptionsmaxima um 500 nm und optische Bandlücken von rund 1.9 eV. Die HOMO/LUMO-Energieniveaus von **79** lagen niedriger als die von **80** (-5.28/-3.45 eV bzw. -5.14/-2.76 eV). Die aus **80** mit **160** als Akzeptor (1:3) hergestellten BHJ-Solarzellen lieferten eine moderate PCE von 0.8 %, mit **79** statt **80** dagegen betrug die PCE 1.5 % (Tabelle 4). Diese höhere Effizienz spiegelt sich in einem verbesserten J_{SC} -Wert wieder, der sich auf die höhere Lochmobilität von **79** zurückführen lässt (**79**: $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, **80**: $1.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Diese Werte wurden mit der SCLC-Methode unter Verwendung der Zellarchitektur ITO/PEDOT:PSS/Oligomer/Au bestimmt.

Der Austausch der inneren Benzoleinheiten von **80** gegen Thiopheneinheiten (→**81**) hatte eine weitere Rotverschiebung des Absorptionsmaximums in dünnen Filmen um 40 nm und damit eine kleinere optische Bandlücke von 1.79 eV zur Folge.^[136] Die mit **81** als Donor und **172** als Akzeptor (1:3) gefertigten BHJ-Solarzellen zeigten PCEs von 2.1 %, was die 1.4 % analoger Zellen auf der Basis von **80** übertrifft (Ta-

belle 4). Diese Ergebnisse verdeutlichen die Bedeutung von Thiopheneinheiten im konjugierten Rückgrat für die Verwendung in OSCs.

Alle auf diesen Triphenylaminen basierenden Zellen zeigten geringe FFs von etwa 0.3 bis 0.5. Gründe dafür sind Kriechströme oder kleine Nebenschlusswiderstände, die der schlechten Packung in den aktiven Schichten zugeschrieben werden.

Eine Reihe von Oligomeren mit schmaler Bandlücke und terminalen (4-Nitrophenyl)cyanovinyl-Akzeptoreinheiten (**82–86**) wurde für den Einsatz in lösungsprozessierbaren BHJ-Solarzellen synthetisiert. Die Verbindungen **82** und **83**



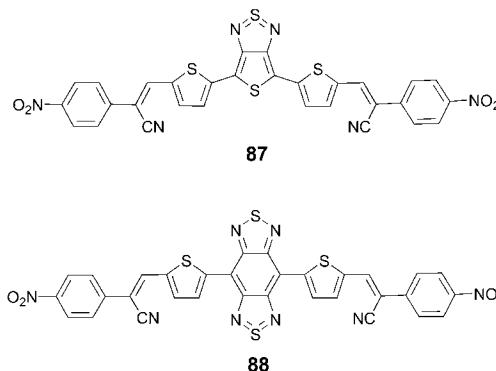
wiesen in dünnen Filmen Absorptionsmaxima bei etwa 640 nm und optische Bandlücken von 1.67 eV auf. Aufgrund ihrer geeigneten HOMO/LUMO-Energieniveaus (ca. -5.25 bzw. -3.55 eV) können diese Materialien als Donoren in BHJ-Solarzellen mit **160** als Akzeptor verwendet werden. Auf **82** und **83** basierende Zellen lieferten moderate PCEs von 1.2 bzw. 1.3 % (Tabelle 4).^[137,138] Die gemischten Oligomeren wurden des Weiteren als dritte Komponente in Blends aus *p*-Phenyl-Vinyl-basiertem Copolymer und **160** verwendet, um die Photovoltaikleistung von Polymersolarzellen zu verbessern. BHJ-Solarzellen, die mit einem Blend aus **82**, dem Copolymer und **160** hergestellt wurden, erbrachten nach dem Temperiern eine PCE von 2.6 % mit $J_{SC} = 5.8 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC} = 0.81 \text{ V}$ und einem FF von 0.55. Eine Zelle, für deren Herstellung **83** statt **82** verwendet wurde, hatte eine PCE von 3.16 % mit $J_{SC} = 6.1 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC} = 0.92 \text{ V}$ und einem FF von 0.54. Die Einführung der Oligomeren in die Copolymer:**160**-

Zellen verbessert also die Lichtsammelfähigkeit der Blends und sorgt für einen effizienten Ladungstransfer in der Copolymer- und der PCBM-Phase (PCBM steht allgemein für phenylsubstituierte Fullerenbuttersäuremethylester).

In dünnen Filmen wiesen die thiophen- oder anthracen-haltigen Farbstoffe **84** und **85** Absorptionsmaxima bei 630 bzw. 640 nm auf. Für die HOMO/LUMO-Energieniveaus wurden Werte von -5.0 bzw. -3.2 eV bestimmt. BHJ-Zellen mit **84** oder **85** als Donor und **160** als Akzeptor ergaben PCEs von 1.4 bzw. 1.66 % und hohe V_{OC} -Werte von 0.94 bzw. 0.92 V.^[139] Die PCEs wurden durch Temperiern der Blend-Schichten weiter auf 2.3 bzw. 2.5 % erhöht. Die V_{OC} -Werte sanken durch das Temperiern leicht, während sowohl J_{SC} als auch der FF anstiegen, was auf einen erhöhten Ladungsträgertransport durch eine Verbesserung der Packungsdichte schließen lässt.

Der Acenaphthochinoxalin-basierte Farbstoff **86** hat in dünnen Filmen ein Absorptionsmaximum bei 642 nm mit einer optischen Bandlücke von 1.59 eV.^[140] Das Temperiern der Filme führte zu einer signifikanten Verbreiterung des Absorptionspektrums, was mit Wechselwirkungen zwischen den Ketten und einer Zunahme der Kristallinität des Materials begründet wurde. BHJ-Solarzellen, die mit einer frisch hergestellten oder einer getemperten Blend-Schicht aus **86** und **160** (1:1) aufgebaut wurden, wiesen PCEs von 2.2 bzw. 3.2 % auf (siehe Tabelle 4 für den getemperten Blend). Die erhöhte Effizienz beim getemperten Blend wurde einer in der Nähe des Absorptionsmaximums von 47 % auf 63 % verbesserten EQE und einem von 5.2 auf 7.1 mA cm^{-2} gestiegenen J_{SC} -Wert zugeschrieben.

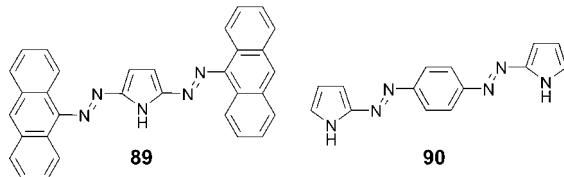
Die Oligomere **87** und **88** mit kleiner Bandlücke, die Thienothiadiazol bzw. Benzobisthiadiazol als Zentraleinheit enthalten, zeigten in dünnen Filmen langwellige Absorptionsmaxima bei 630 ($E_g = 1.63 \text{ eV}$) bzw. 643 nm ($E_g = 1.62 \text{ eV}$).^[141] Der Ersatz der Thienothiadiazol- durch die



Benzobisthiadiazoleinheit erniedrigt die HOMO/LUMO-Energieniveaus um ca. 0.10 eV. In BHJ-Solarzellen mit **160** als Akzeptor lieferte Oligomer **87** eine PCE von 1.2 % und damit einen etwas höheren Wert als **88** (1.0 %; Tabelle 4). Die Effizienzen konnten durch Verwendung des neuen Fulleren-derivats **169** als Akzeptor auf 2.7 bzw. 2.0 % gesteigert werden. Diese Verbesserung wurde zum einen mit der besseren Absorption von **169** als von **160** im sichtbaren Bereich

begründet, die zu einem höheren J_{SC} -Wert führt, zum anderen mit dem aufgrund des energiereicheren LUMO höheren V_{OC} -Wert.

Mikroyannidis et al. berichteten vor kurzem über die Pyrrol-Bisazo-Farbstoffe **89** und **90**. Diese zeigten in dünnen Filmen breite Absorptionsbanden mit optischen Bandlücken



von 1.39 bzw. 1.68 eV.^[142] Eine BHJ-Solarzelle mit einem **89:160**-Blend (1:1) erreichte mit einer Effizienz von 2.23% ($V_{OC} = 0.86$ V, $J_{SC} = 5.4$ mA cm $^{-2}$) einen höheren Wert als die entsprechende Zelle mit **90** und **160** (PCE: 1.55%, $V_{OC} = 0.95$ V, $J_{SC} = 4.3$ mA cm $^{-2}$). Die Effizienz der Zellen konnte durch Temperiern der photoaktiven Schichten auf 2.6 bzw. 2.1% erhöht werden (Tabelle 4). Die höhere Effizienz der Zellen mit **89** als Blend-Bestandteil wurde mit einer höheren Lochmobilität und einer effizienten photoinduzierten Ladungsübertragung an der D-A-Grenzschicht begründet. Des Weiteren konnte mit BHJ-Zellen, die eine ternäre Mischung aus

89, **90** und **160** enthielten, die Stromdichte J_{SC} auf 7.6 mA cm $^{-2}$ erhöht werden, was zu Effizienzen bis 3.6% führte.

Der Azopyrrolfarbstoff **91** hat eine optische Bandlücke von 1.54 eV und HOMO/LUMO-Energieniveaus von -5.2 bzw. -3.6 eV. Durch Komplexierung von **91** mit $BF_3 \cdot Et_2O$ entsteht der BF_2 -Azopyrrol-Komplex **92** mit einem breiteren Absorptionsspektrum und einer schmaleren Bandlücke (1.49 eV) als **91**.^[143] Dieser Komplex ist jedoch nur in unpolaren Lösungsmitteln stabil. BHJ-Solarzellen mit **91** oder **92** als Donor und **160** als Akzeptor (1:1) zeigten Effizienzen von 1.76 bzw. 1.2%. Diese konnten durch Temperiern nach dem Aufbringen der Aluminiumdeckelektrode auf 2.7 bzw. 3.2% gesteigert werden (Tabelle 4). Diese Effizienzsteigerung wurde mit einem ausgeglichenen Ladungstransport aufgrund der erhöhten Lochmobilität begründet. Die verbesserte Solarzellenleistung mit **92** ist auch eine Folge des breiten EQE-Spektrums mit einem Maximum von nahezu 60% bei etwa 600 nm.

Marks et al. stellten eine Reihe von Oligomeren her, in denen Di(hexyloxy)phenylgruppen über Dreifachbindungen mit einer zentralen Anthracen- (**93**, **94**) oder Benzothiadiazoleinheit (**95**, **96**) verknüpft sind.^[144,145] Das Einführen der Hexyloxygruppen erhöhte die Löslichkeit dieser Oligomere in organischen Lösungsmitteln. Die Filmspektren der Oligomere waren aufgrund der besseren strukturellen Ordnung im Film 25–60 nm gegenüber den Lösungsspektren rotverschoben. Die optischen Bandlücken in Lösung lagen bei 2.2–2.45 eV. OFET-Messungen lieferten für **94** und **96** hohe Mobilitäten von 0.07 bzw. 0.02 cm 2 V $^{-1}$ s $^{-1}$, während **93** und **95** deutlich geringere Mobilitäten aufwiesen ($< 10^{-5}$ cm 2 V $^{-1}$ s $^{-1}$). BHJ-Solarzellen mit **93** oder **94** und **160** (1:1) lieferten ähnliche J_{SC} - (2.6 mA cm $^{-2}$) und V_{OC} -Werte (0.96 bzw. 0.93 eV). Mit FFs von 0.45 bzw. 0.41 ergaben sich somit Effizienzen von 1.2 bzw. 1.0% (Tabelle 5).^[144,145] Wurde das D-A-Mischungsverhältnis auf 2:1 erhöht, änderte sich die Effizienz mit **93** nicht, die mit **94** dagegen erhöhte sich auf 1.2%. Die hohen V_{OC} -Werte dieser Zellen resultieren aus dem niedrigen HOMO-Energieniveau von -5.5 eV. Eine weitere Erhöhung des Gehalts an **160** im Blend (1:3) führte zu einer signifi-

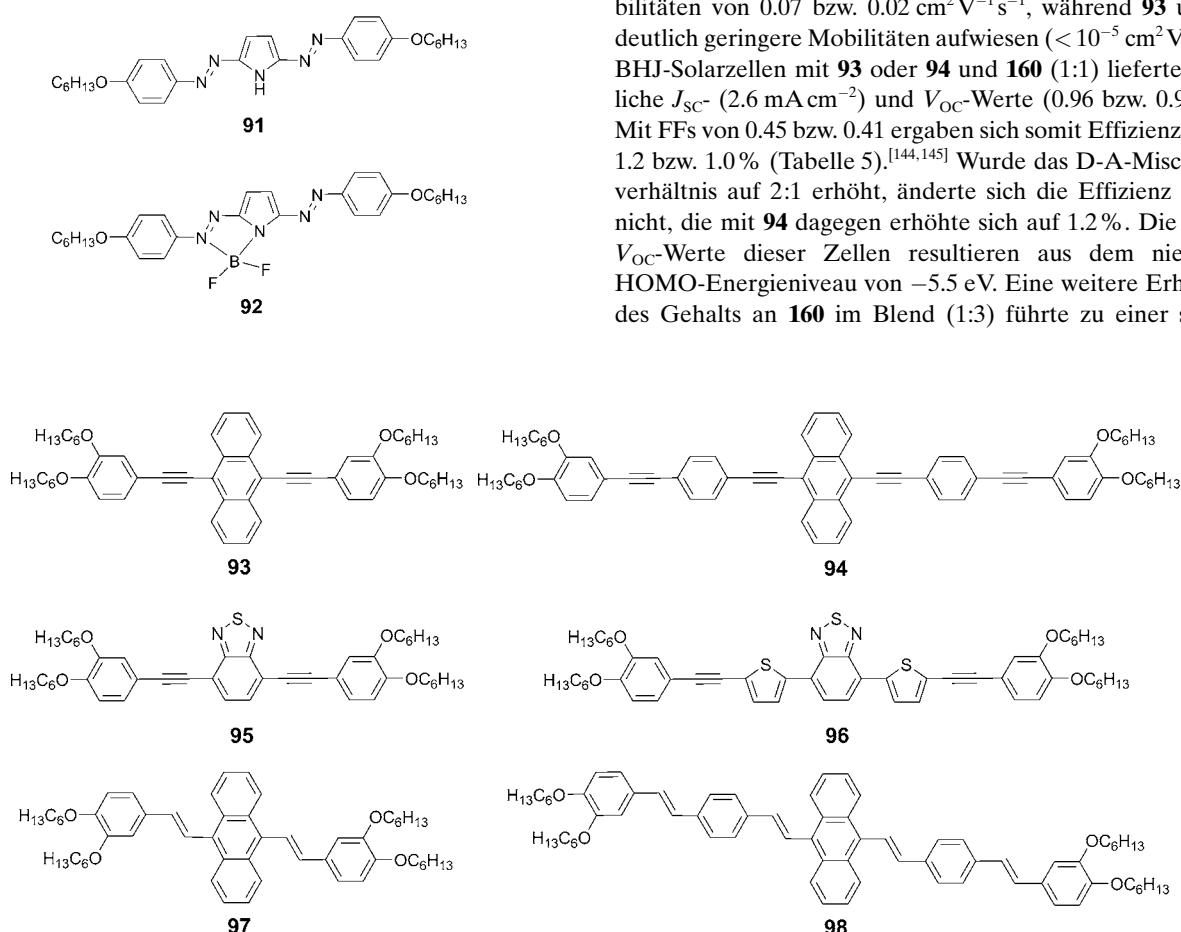


Tabelle 5: Photovoltaikparameter von lösungsprozessierten OSCs bei einer Lichtintensität von 100 mWcm^{-2} .

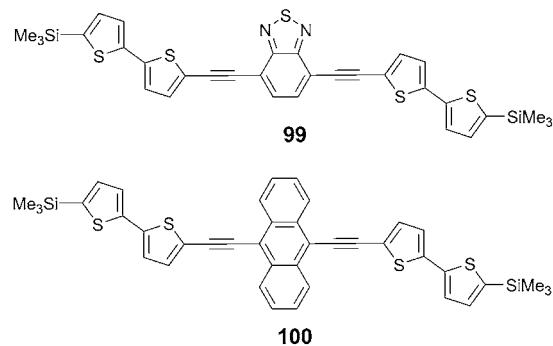
Zellarchitektur	J_{SC} [mA cm $^{-2}$]	V_{OC} [V]	FF	η [%]	Lit.
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 93:160 (1:1, 100 nm)/LiF (0.12 nm)/Al	2.6	0.96	0.45	1.2	[144, 145]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 94:160 (1:1, 50 nm)/LiF (0.12 nm)/Al	2.6	0.93	0.41	1.0	[144, 145]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 95:160 (1:1, 50 nm)/LiF (0.12 nm)/Al	0.3	0.66	0.27	0.05	[145]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 96:160 (1:1, 80 nm)/LiF (0.12 nm)/Al	2.9	0.89	0.21	0.6	[145]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 97:160 (1:1, 80 nm)/LiF (0.12 nm)/Al	0.3	0.79	0.20	0.04	[144]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 98:160 (1:1, 80 nm)/LiF (0.12 nm)/Al	1.2	0.88	0.32	0.3	[144]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 99:160 (7:13, 100 nm)/Ca/Al	0.26	0.78	0.25	0.05	[146]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 100:160 (7:13, 100 nm)/Ca/Al	3.4	0.98	0.31	1.0	[146]
ITO/PEDOT:PSS (80 nm)/ 101 (70 nm)/ 6 (30 nm)/ 12 (11 nm)/Ag	1.9	0.47	0.52	0.5	[147]
ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/ 102:160 (7:3)/CsF (1 nm)/Al	3.0	0.84	0.4	1.0	[148]
ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/ 103:160 (7:3)/CsF (1 nm)/Al	6.6	0.83	0.41	2.2	[149]
ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/ 104:160 (7:3)/CsF (1 nm)/Al	5.2	0.91	0.47	2.2	[149]
ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/ 105:160 (1:4, 100 nm)/LiF (0.6 nm)/Al	0.4	0.97	0.37	0.14	[150]
ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/ 106:160 (1:4, 100 nm)/LiF (0.6 nm)/Al	4.5	0.78	0.40	1.4	[150]
ITO/TiO ₂ (150 nm)/ 108:107 (3:2, 120 nm)/PEDOT:PSS/Ag	0.8	0.69	0.39	0.2	[154]
ITO/TiO ₂ (150 nm)/ 109:107 (3:2, 120 nm)/PEDOT:PSS/Ag	0.6	0.54	0.39	0.1	[154]
ITO/PEDOT:PSS (150 nm)/ 110:160 (1:2, 60–70 nm)/TiO _x (ca. 10 nm)/Al	0.2	0.61	0.32	0.03	[155]
ITO/PEDOT:PSS (150 nm)/ 111:160 (1:2, 60–70 nm)/TiO _x (ca. 10 nm)/Al	2.0	0.87	0.60	1.1	[155]
ITO/PEDOT:PSS (150 nm)/ 112:160 (1:2, 60–70 nm)/TiO _x (ca. 10 nm)/Al	2.7	0.90	0.61	1.5	[155]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 113 (90 nm)/ 6 (40 nm)/Al	6.7	0.60	0.47	1.9	[156]

kanten Abnahme sowohl von J_{SC} (auf 0.86 bzw. 0.65 mA cm $^{-2}$) als auch von V_{OC} (auf 0.81 bzw. 0.66 V), woraus niedrigere Effizienzen von 0.18 bzw. 0.17 % resultierten. Im Gegensatz dazu lieferten Solarzellen mit den Farbstoffen **95** oder **96** (Donor:**160**: 1:1) nur Effizienzen von 0.05 bzw. 0.56 %.

AFM-Bilder von Blend-Filmen aus **93** oder **94** und **160** (2:1) wiesen einen höheren Ordnungsgrad auf als jene von

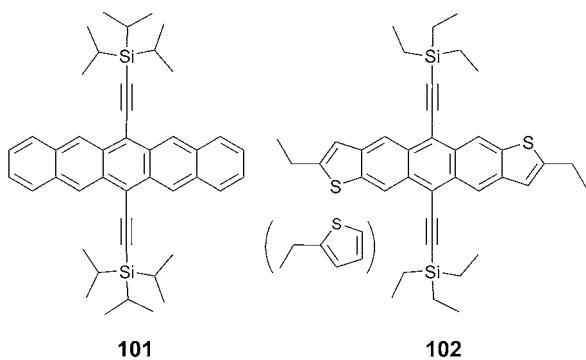
Blend-Filmen aus **95** oder **96** und **160** bei gleicher Zusammensetzung. Diese Ergebnisse belegen, dass die Anthracen-basierten Oligomere eine höhere strukturelle Symmetrie als die Benzothiadiazol-basierten Oligomere haben, wodurch die supramolekulare Organisation in BHJ-Blends wahrscheinlich verbessert wird. Tempern der auf **93** oder **94** basierenden Zellen beeinflusste die Gesamtleistung nur unwesentlich, während im Fall von **95** und **96** eine deutliche Leistungsabnahme beobachtet wurde. Wichtig ist auch die Beobachtung, dass ein Ersatz der Acetylen- π -Brücken durch olefinische π -Brücken in den Anthracen-basierten konjugierten Halbleitern (\rightarrow **97** und **98**) zu einer erheblichen Abnahme der Energiewandlungseffizienzen ($< 0.3\%$) der resultierenden BHJ-Solarzellen führte. Außerdem zeigten Filme aus **93** oder **94** und **160**, bei ähnlicher Blend-Zusammensetzung von 2:1, einen höheren Ordnungsgrad als Filme auf der Basis von **97** oder **98**.

Colella et al. untersuchten das Solarzellenverhalten der Verbindungen **99** und **100**, in denen 2'-Trimethylsilylbithienyl-Segmente über Dreifachbindungen an einen elektronenziehenden Benzothiadiazolkern bzw. einen elektronenreichen Anthracenkern gebunden sind.^[146] Die Verbindungen liefern



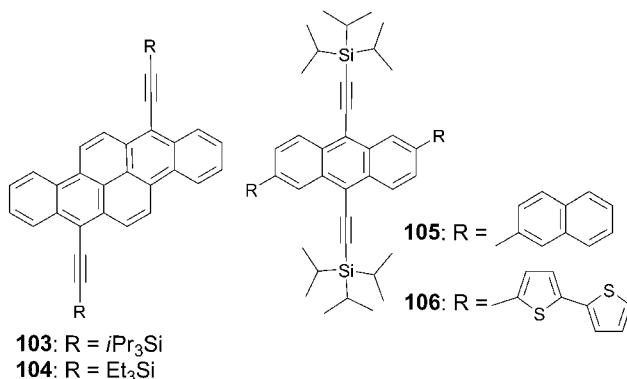
breite Absorptionsbanden mit Maxima um 500 nm und haben eine optische Bandlücke von 2.3 eV. Zellen mit einem **100:160**-Blend (7:13) erzielten unter simulierten AM1.5D-Bedingungen (100 mWcm⁻²) eine Effizienz von 1.0% und einen V_{OC} -Wert von 0.98 V (Tabelle 5). Mit **99** dagegen betrug die Effizienz nur 0.05%. Der mit **99** niedrigere J_{SC} -Wert als mit **100** (0.26 bzw. 3.4 mAcm⁻²) wurde hauptsächlich der schlechten Ladungssammeleffizienz zugeschrieben, die sich auch in einer geringeren EQE niederschlägt (1.7% bei 467 nm statt 32.5% mit **100**).

Pentacene gehen sehr leicht Diels-Alder-Reaktionen mit Fullerenen ein. Aus diesem Grund stellten Malliaras et al. mittels Rotationsbeschichtung des TIPS-ethinyl-substituierten Pentacens **101** (TIPS = Triisopropylsilyl) und anschließender Vakuumbeschichtung mit C_{60} Doppelschichtsolarzellen her. Um die Leistung der Solarzellen zu erhöhen, wurde Lithiumtriflat während der Rotationsbeschichtung zur Pentacenlösung gegeben. Mobile Ionen wie Lithiumtriflat erleichtern die Ladungsinjektion an der Grenzschicht zwischen Elektrode und Oligomer und erhöhen den FF und J_{SC} . Mit **12** als Excitonensperrschicht lieferte die optimierte Zelle eine Effizienz von 0.5 % (Tabelle 5).^[147] Um die Stabilität der



Pentacenderivate zu erhöhen, synthetisierten Malliaras et al. das heterocyclische Analogon **102** mit anellierten Thiophenringen, das als Gemisch von *syn*- und *anti*-Isomer erhalten wurde. Dieses Gemisch wurde zur Herstellung von BHJ-Zellen aus Lösung verwendet. Mit **102** als Donor und **160** als Akzeptor stieg die Zelleffizienz auf 1%.^[148] In diesem Fall hing die Leistung der Zelle stark vom Tempern der Blend-Filme mit Lösungsmitteldämpfen ab. Dieses Tempern führte zu einer Umorganisation der Blends in eine Sphärolith-Struktur, die aus einem Netzwerk von in einer amorphen Fullerentmatrix dispergierten Anthradithiophen-Kristalliten besteht.

2009 berichteten Watkins et al. über die Solarzelleneigenschaften der Dibenzochrysene **103** und **104**. Mischphasenzellen mit **160**, prozessiert aus Chloroform, erreichten Effizienzen bis 2.2% (Tabelle 5).^[149] Der Hauptvorteil dieser Klasse von Acenen ist, dass sie, anders als das Pentacen **101**, nicht mit Fullerenderivaten reagieren und somit die Herstellung der Zelle einfacher ist.

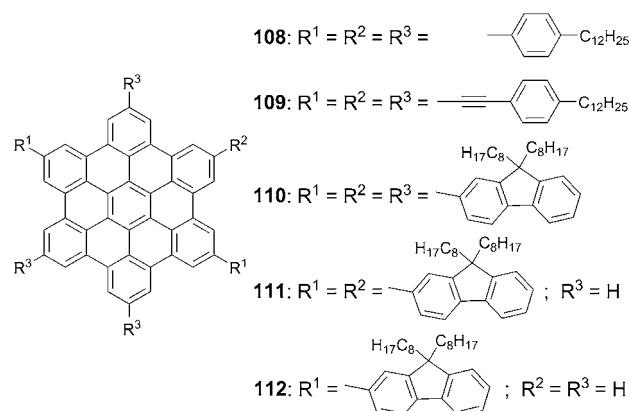


Die TIPS-ethynyl-substituierten Anthracenderivate **105** und **106** mit Naphthalin- bzw. Bithiophen-substituenten wurden ebenfalls als Elektronendonoren in organischen Solarzellen verwendet. Diese Anthracenderivate gehen keine Diels-Alder-Reaktionen mit **160** ein, wenn sie aus Lösung verarbeitet werden. BHJ-Solarzellen mit diesen Derivaten (als Blend mit **160**, 1:4) erzielten Effizienzen von 0.14 bzw. 1.4% (Tabelle 5).^[150]

Die Morphologie von photoaktiven Schichten kann bekanntlich mithilfe selbstorganisierender flüssigkristalliner



Materialien beeinflusst werden. Um dies zu nutzen, verwendeten Müllen et al. Hexabenzocoronene(HBC)-Derivate, die als discotische Flüssigkristalle für ihre hohen Lochmobilitäten und ihre Neigung zur Bildung selbstorganisierter Stapel bekannt sind.^[151] Mit diesen HBC-Derivaten als Donor und *N,N'*-Bis(1-ethylpropyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (EPBI, **107**) als Akzeptor wurden BHJ-Solarzellen hergestellt.^[152-154] Die intermolekulare und mesoskopische Ordnung der Donor- und Akzeptoreinheiten führte zur Bildung



getrennter Perkolationspfade für Elektronen und Löcher. Zellen aus **108** und **107** im Mischungsverhältnis 3:2 zeigten eine Effizienz von 1.95% unter monochromatischer Beleuchtung bei 490 nm mit 0.47 mWcm⁻². Unter diesen Bedingungen lagen die Werte für *J_{SC}*, *V_{OC}* und den FF bei 33.5 μ Acm⁻², 0.69 V bzw. 0.40.^[152] Die EQE erreichte ein Maximum von 35% zwischen 470 und 500 nm. Es wurde nur mit sehr geringer Lichtleistung bestrahlt, da bei Lichtintensitäten über 1 mWcm⁻² eine Sättigung der Leerlaufstromdichte *J_{SC}* eintrat.

Vor kurzem stellten Müllen et al. Solarzellen aus Blends von **108** oder **109** mit **107** als Akzeptor her.^[154] Beim HBC-Derivat **109**, das Dreifachbindungen enthält, wurde eine leichte Rotverschiebung des Absorptionsspektrums beobachtet, was zu einer kleineren optischen Bandlücke als bei **108** führt (2.9 gegenüber 3.1 eV). Es wurden BHJ-Solarzellen mit inversem Aufbau hergestellt, d.h. mit einer elektronensammelnden unteren TiO₂-Elektrode und einer oberen Silber-elektrode. Dadurch wurde die Luftstabilität der Zellen erhöht. Die Zellen mit dem **108:107**-Blend (3:2) erreichten Effizienzen von 0.2% bei einer Sonneneinstrahlung von 100 mWcm⁻² (Tabelle 5). Bei den Zellen mit **109** als Donormaterial dagegen war die Effizienz mit 0.1% geringer, möglicherweise aufgrund von Unterschieden zwischen **109** und

108 in der Morphologie und im Packungsverhalten. Für diese HBCs wurden EQEs von 20 bis 25% in einem breiten Spektralbereich von 350 bis 500 nm beobachtet.

Um die Auswirkungen der strukturellen Organisation auf die Zelleistung zu untersuchen, synthetisierten Wong et al. die Dioctylfluorenyl-substituierten HBC-Derivate **110**–**112**.^[155] Die Neigung zu intermolekularer Assoziation war bei Verbindung **110** wegen der sechs sterisch anspruchsvollen Dioctylfluorenylgruppen sehr gering. Dies wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und zweidimensionaler Weitwinkelröntgenbeugung nachgewiesen. Die Verbindungen **111** und **112** wiesen in Lösung sehr starke Selbstorganisationstendenzen auf und bildeten im Festkörper geordnete hexagonale Säulenstrukturen. Solarzellen basierend auf einem **110**:**160**-Blend (1:2) lieferten selbst nach dem Tempern nur sehr schlechte Effizienzen von 0.03%. Im Gegensatz dazu führte das Tempern von Zellen mit den Verbindungen **111** oder **112** (als Blend mit **160**, 1:2) zu Effizienzen von 1.1 bzw. 1.5% (Tabelle 5). Die höhere Leistung von **112** wurde einem höheren Ordnungsgrad im Film und ausgewogenen Loch- und Elektronenmobilitäten zugeschrieben. Letztere wurden in OFETs beim gleichen **112**:**160**-Mischungsverhältnis zu 2.8×10^{-4} bzw. $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ bestimmt.

Nuckolls et al. berichteten kürzlich über eine neue Zellarchitektur, die auf der molekularen Selbstorganisation des Dibenzotetrathienocoronen-Donors **113** beruht.^[156] Die Zellen wurden durch Rotationsbeschichtung einer ITO/PEDOT:PSS-Schicht mit **113** und anschließendes Tempern bei 150°C hergestellt. Danach wurde C₆₀ aufgedampft und anschließend eine Al-Kathode aufgebracht. Es wurde erwähnt, dass sich Verbindung **113** in dünner Schicht in columnaren Überstrukturen anordnet, die beim Tempern ein supramolekulares dreidimensionales Kabelnetzwerk bilden. Dieses Netzwerk steuerte die Anordnung von C₆₀ so, dass sich ein sich durchdringender nanostrukturierter p-n-Heteroübergang bildete. Deshalb lieferten die Solarzellen mit dieser aktiven Schicht eine Effizienz von 1.9% mit einer EQE von 65% bei 420 nm (Tabelle 5).

In den letzten Jahren haben Bodipy-Farbstoffe wegen ihrer hohen Absorptionskoeffizienten, hohen Fluoreszenzquantenausbeuten, delokalisierten Molekülorbitale und ausgezeichneten chemischen und Photostabilität großes Interesse auf sich gezogen.^[157] Daher stellten Roncali et al. die Bodipy-Farbstoffe **114** und **115** her und verwendeten sie als Donormaterialien in BHJ-Solarzellen. Die Absorptionsbande niedrigster Energie der Verbindungen in dünnen Filmen ist gegenüber der in Lösung (**114**: $\lambda_{\text{max}} = 572 \text{ nm}$; **115**: $\lambda_{\text{max}} = 646 \text{ nm}$) ca. 20–30 nm rotverschoben. Solarzellen mit **114** oder **115** (als Blend mit **160**, 1:2) erzielten Effizienzen von 1.2 bzw. 1.3% (Tabelle 6).^[158] Wegen ihres komplementären Absorptionsverhaltens wurden die beiden Farbstoffe auch als gemischte Donorschicht zusammen mit **160** (Verhältnis 1:1:2) in einer BHJ-Solarzelle eingesetzt. Die Effizienz war mit 1.7% 30% höher als die der Zellen mit nur einem Farbstoff.^[159]

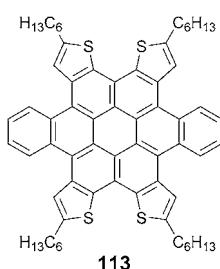
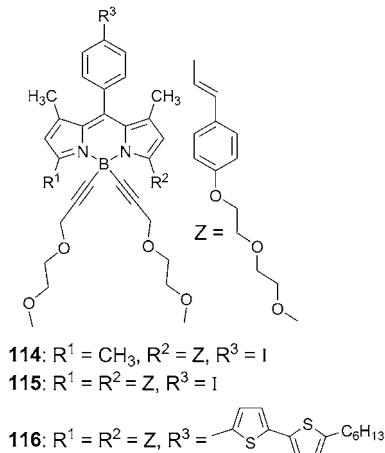


Tabelle 6: Photovoltaikparameter von lösungsprozessierten OSCs auf Basis von Oligomeren bei einer Lichtintensität von 100 mWcm⁻².

Zellarchitektur	J_{SC} [mA cm ⁻²]	V_{OC} [V]	FF	η [%]	Lit.
ITO/PEDOT:PSS/ 114 : 160 (1:2)/Al	4.4	0.79	0.34	1.2	[158]
ITO/PEDOT:PSS/ 115 : 160 (1:2)/Al	4.1	0.75	0.44	1.3	[158]
ITO/PEDOT:PSS/ 114 : 115 : 160 (1:1:2)/Al	4.7	0.87	0.42	1.7	[159]
ITO/PEDOT:PSS/ 116 : 160 (1:2)/Al	7.0	0.75	0.38	2.2	[160]
ITO/PEDOT:PSS/ 117 (20 nm)/ 6 (32.5 nm)/ 12 (10 nm)/Ag	5.6	0.55	0.49	1.5	[161]
ITO/ 117 (13 nm)/ 6 (40 nm)/ 12 (10 nm)/Al	6.5	0.79	0.49	2.5	[162]
ITO/ 118 (13 nm)/ 6 (33 nm)/ 12 (10 nm)/Al	5.4	0.92	0.61	3.0	[162]
ITO/PEDOT:PSS/ 119 (20 nm)/ 6 (32 nm)/ 12 (10 nm)/Ag	3.7	0.73	0.51	1.4	[163]
ITO/PEDOT:PSS/ 120 (20 nm)/ 6 (32 nm)/ 12 (10 nm)/Ag	3.9	0.70	0.50	1.4	[163]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 121 : 160 (1:4, 70 nm)/Al	5.4	0.78	0.39	1.7	[164]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 121 : 172 (1:4, 70 nm)/Al	8.4	0.82	0.43	3.0	[164]
ITO/PEDOT:PSS/ 123 / 123 : 167 / 167 /Nbphen/Al	10.5	0.75	0.65	5.2	[166]
ITO/PEDOT:PSS/ 123 / 123 : 160 / 160 /Nbphen/Al	7.0	0.55	0.51	2.0	[166]

Dieses Ergebnis zeigt, dass sich die Verwendung mehrerer Donoren mit geeigneten Energieniveaus und komplementären Absorptionseigenschaften für den Bau effizienter organischer Solarzellen durchaus als nützlich erweisen könnte.

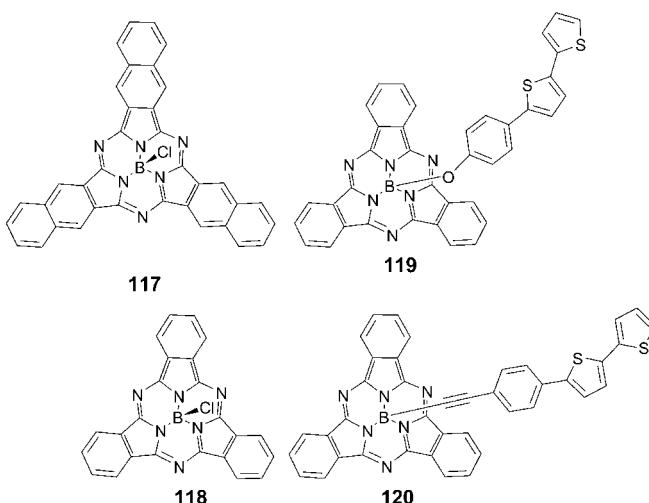
Die Gruppe um Roncali stellte auch das Derivat **116** her, in dem der axiale Benzolring einen Hexylbithiophensubsti-



tuenten trägt,^[160] für den sich ein vernachlässigbarer Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Verbindung ergab: **115** und **116** haben z.B. eine ähnliche Bandlücke von 1.7 eV. Das Absorptionsmaximum von **116** ist in dünnen Filmen rotverschoben (von 649 nm in Lösung zu 672 nm). Während die elektronischen Eigenschaften dieser Bodipy-Farbstoffe ähnlich sind, unterscheiden sich ihre Eigenschaften als So-

larzellenkomponenten sehr. In BHJ-Zellen mit **160** als Akzeptor erzielte **116** aufgrund eines relativ hohen J_{SC} -Werts von 7 mA cm^{-2} eine Effizienz von 2.2% (Tabelle 6). Als Grund für den höheren J_{SC} -Wert bei **116** als bei **115** wurde eine höhere Lochmobilität angenommen ($9.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für **116**; $5.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für **115**).

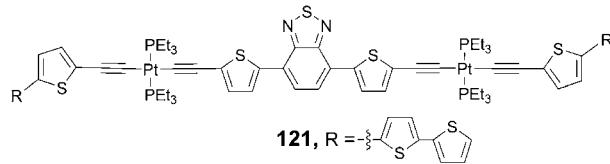
Fréchet et al. stellten PHJ-Solarzellen mit dem Subnaphthalocyanin(SubNc)-Farbstoff **117** als Donor und C_{60} als Akzeptor her. In dünner Schicht zeigte **117** eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 688 nm. Zur Herstellung der PHJ-Solarzellen wurde **117** aus Lösung auf ein PEDOT-beschichtetes ITO-Substrat aufgetragen, anschließend wurden **6**, **12** und eine Silberkathode aufgedampft. Nach dem Tempern bei 120°C wurde eine Effizienz von 1.5% erzielt (Tabelle 6).^[161] Mithilfe einer ähnlichen Zellarchitektur verglichen Torres et al. das SubNc **117** mit dem Subphthalocyanin (SubPc) **118** als Donor; die Effizienzen betrugen 2.5 bzw. 3.0%.^[162] Obwohl die auf SubNc basierenden Zellen höhere J_{SC} -Werte hatten als die auf SubPc basierenden, lieferten sie die schlechteren Leistungen, was hauptsächlich auf ihre geringeren V_{OC} -Werte und FFs zurückzuführen ist.



Auch Oligothiophen-Bor(SubPc)-Verbindungen (**119**, **120**), in denen Oligothiophene axial über Phenoxy- oder Alkinylgruppen an eine SubPc-Einheit gebunden sind, wurden als Donormaterialien in Solarzellen auf Basis niedermolekularer Verbindungen (SMOSCs) eingesetzt.^[163] Die Oligothiopheneinheiten dienen zur Erweiterung des Absorptionsbereichs des Farbstoffs und liefern außerdem eine Triebkraft für die Selbstorganisation. PHJ-Solarzellen mit diesen Farbstoffen als Donor (aus Lösung aufgetragen) und C_{60} als Akzeptor (aufgedampft) lieferten Effizienzen von 1.4%, mit einem relativ guten FF von etwa 0.5 und V_{OC} -Werten um 0.7 V (Tabelle 6).

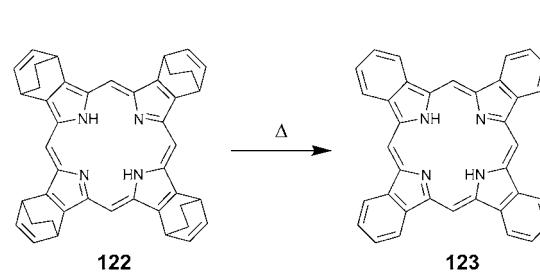
Um eine breite Absorption und hohe molare Extinktionskoeffizienten zu erzielen, synthetisierten Fréchet et al. eine Reihe von Platin-Acetylid-Komplexen mit Thienylbenzothiadiazolkernen und endständigen Oligothiopheneinheiten.^[164] Die Überlappung der Platin-d-Orbitale mit den p-

Orbitalen der Alkineinheiten bewirkt eine Erweiterung der π -Elektronendelokalisierung entlang der Molekülachse. Die durch diese elektronische Struktur bedingte starke Spin-Bahn-Kopplung erleichtert bei Anregung mit Licht die Bildung angeregter Triplettzustände mit Halbwertszeiten im Mikrosekundenbereich, wodurch wiederum die Excitonendiffusionslänge vergrößert wird.^[165] Das Oligomer **121** liefert eine π - π^* -Absorptionsbande bei 430 nm und einen ICT-Übergang bei 570 nm, woraus eine optische Bandlücke von 1.9 eV resultiert. BHJ-Solarzellen mit einem Blend aus **121**



und **160** (1:4) erreichten eine Effizienz von 1.7% (Tabelle 6). Mit **122** als Elektronenakzeptor konnte die Effizienz auf 3.0% erhöht werden, und die maximale EQE betrug annähernd 50%.

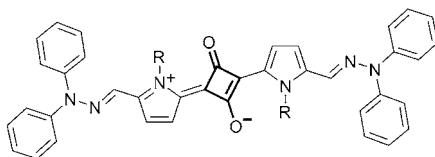
Von Nakamura et al. wurde ein neues Verfahren zur Lösungsprozessierung vorgestellt, in dem die lösliche Porphyrinvorstufe **122** und Bis(dimethylphenylsilylmethyl)[60]fuleren **169** zur Herstellung von p-i-n-Bauelementen mit drei Schichten verwendet werden.^[166] Die Zellen wurden durch Rotationsbeschichtung mit **122** hergestellt, das bei 180°C in das höchst unlösliche, kristalline Tetrabenzoporphyrin **123** (p-Schicht) umgewandelt wurde. Anschließend wurde die gemischte i-Schicht durch Rotationsbeschichtung mit **122** und



169 (3:7) und anschließendes Erhitzen auf 180°C erzeugt. Die i-Schicht weist eine gut definierte, verzahnte BHJ-Struktur auf, in der säulenförmige Kristalle von **123**, ausgehend von der darunterliegenden p-Schicht, vertikal in die Höhe wachsen. Durch anschließendes Rotationsbeschichten mit **169** aus Toluol und Erhitzen auf ca. 150°C (zur Kristallisation) wurde die p-i-n-Struktur vervollständigt. Bei dieser Solarzellenarchitektur wurde PEDOT:PSS als Lochtransportschicht und 2,9-Bis(naphth-2-yl)-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (Nbphen) als Elektronentransportschicht verwendet. Die so hergestellten Zellen lieferten eine sehr hohe Effizienz von 5.2% mit einem J_{SC} -Wert von 10.5 mA cm^{-2} . Bei Verwendung von **160** anstelle von **169** sank die Effizienz der Zelle auf ca. 2.0% (Tabelle 6). Die schlechtere Leistung der Zelle mit **160**

wurde einem unregelmäßigen Kristallwachstum von **123** zugeschrieben, das eine unerwünschte Morphologie der i-Schicht zur Folge hatte. Dies wurde durch Rasterelektronenmikroskopie bestätigt. Die unterschiedlichen V_{OC} -Werte wurden damit erklärt, dass das LUMO von **160** um 0.1 V energieärmer ist als das von **169**.

Der Einsatz ionischer Farbstoffe in Solarzellen hat in den letzten Jahren beträchtlich an Interesse gewonnen, da diese sowohl leicht variierbare Absorptionseigenschaften im sichtbaren und Nah-IR-Bereich als auch hohe molare Absorptionskoeffizienten aufweisen. So untersuchten Marks et al. die Photovoltaikeigenschaften der Squarainfarbstoffe **124**–**127**.^[167,168] In Lösung zeigen alle Squaraine ein ähnliches Absorptionsverhalten mit Maxima um 730 nm. In dünnen



124: R = 2-Ethylhexyl

125: R = n-Dodecyl

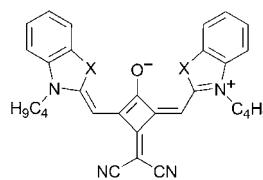
126: R = n-Hexyl

127: R = n-Hexenyl

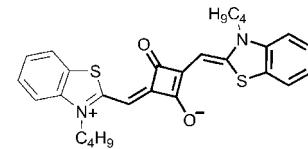
Filmen tritt eine starke spektrale Verbreiterung auf, wodurch ein Bereich von 550 bis 900 nm abgedeckt wird. Die cyclovoltammetrisch bestimmten HOMO/LUMO-Energien aller Derivate liegen bei –5.0 bzw. –3.3 eV; der Einfluss der Al-

kylketten auf die Redoxeigenschaften ist also vernachlässigbar. Die besten Solarzellen enthielten durch Rotationsbeschichtung aus Chloroform hergestellte Kompositfilme von **124**–**127** mit **160** (1:3). Sie erreichten Effizienzen von 0.8 bis 1.2% (Tabelle 7).^[167,168] Obwohl die Strukturunterschiede zwischen **126** und **127** minimal sind, ergab eine Kristallstrukturanalyse, dass **127** mit den n-Hexenylketten eine viel kompaktere Festkörperstruktur hat, wodurch der Ladungstransport im Film stark beeinflusst wird. Die OFET-Lochmobilität von **127** ($1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) ist fünfmal höher als die von **126** ($2.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), was sich auch in der höheren Effizienz von **127** im Vergleich zu **126** niederschlägt. Zellen basierend auf getemperten Filmen von **126** oder **127** und **172** (1:3) lieferten Effizienzen von 1.4 bzw. 2.0%.^[168]

Würthner et al. synthetisierten die neuartigen Squarainfarbstoffe **128** und **129**, indem sie die Quadratsäure im Zentrum mit einer DCV-Gruppe versahen.^[169] Die Oligomere zeigten starke Absorptionen bei 683 nm (**128**) bzw. 701 nm (**129**). BHJ-Solarzellen mit getemperten Blends aus Squarain und **160** (optimiertes Mischungsverhältnis 3:7, für **128** und 3:2, für **129**) lieferten Gesamteffizienzen von 0.8 bzw. 1.8%



128: X = CMe₂



130

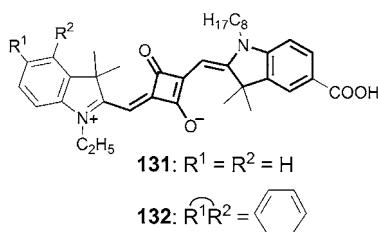
Tabelle 7: Photovoltaikparameter von lösungsprozessierten OSCs auf Basis ionischer Farbstoffe.

Zellarchitektur	J_{SC} [mAcm ⁻²]	V_{OC} [V]	FF	η [%]	Lichtintensität [mWcm ⁻²]	Lit.
ITO/PEDOT:PSS/ 124:160 (1:3) (30 nm)/LiF/Al	5.7	0.62	0.35	1.2	100	[167]
ITO/PEDOT:PSS/ 125:160 (1:3) (30 nm)/LiF/Al	4.7	0.59	0.32	0.9	100	[167]
ITO/PEDOT:PSS (75 nm)/ 126:160 (1:3) (35 nm)/LiF/Al	4.1	0.54	0.33	0.8	100	[168]
ITO/PEDOT:PSS (75 nm)/ 127:160 (1:3) (35 nm)/LiF/Al	5.1	0.56	0.37	1.1	100	[168]
ITO/PEDOT:PSS (75 nm)/ 126:172 (1:3) (35 nm)/LiF/Al	7.2	0.55	0.37	1.4	100	[168]
ITO/PEDOT:PSS (75 nm)/ 127:172 (1:3) (35 nm)/LiF/Al	9.3	0.57	0.37	2.0	100	[168]
ITO/PEDOT:PSS/ 128:160 /Ca/Al	3.5	0.66	0.37	0.8	100	[169]
ITO/PEDOT:PSS/ 129:160 /Ca/Al	12.6	0.31	0.47	1.8	100	[169]
ITO/PEDOT:PSS/ 130:160 /Ca/Al	1.0	0.22	0.30	0.1	100	[169]
ITO/PEDOT:PSS/ 131 (20 nm)/ 6 (40 nm)/ 24 (2.5 nm)/Al	5.0	0.38	0.31	0.6	100	[170]
ITO/PEDOT:PSS/ 132 (20 nm)/ 6 (40 nm)/ 24 (2.5 nm)/Al	6.8	0.44	0.33	1.0	100	[170]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 133:160 (1:4) (60 nm)/LiF/Al	1.7	0.59	0.28	0.3	100	[171]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 47:172 (1:6) (76 nm)/Al	8.9	0.89	0.35	2.7	100	[172]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 47:172 (1:6) (78 nm)/ 6 (4 nm)/ 12 (1 nm)/LiF (0.8 nm)/Al	12.0	0.92	0.50	5.2	100	[173]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 47 (6.2 nm)/ 6 (40 nm)/ 12 (10 nm)/Al	10.2	0.76	0.60	4.6	100	[174]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 134:160 (50 nm)/Al	4.0	0.77	0.29	0.9	100	[175]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 135:160 (50 nm)/Al	5.3	0.90	0.32	1.5	100	[175]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 136:160 (50 nm)/Al	6.3	0.76	0.36	1.7	100	[175]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 137:160 (50 nm)/Al	8.2	0.94	0.34	2.6	100	[176]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 137:6 (1:1)/BPhen/Ag	11.5	0.80	0.47	4.9	88	[181] ^[a]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 138:160 (50 nm)/Al	3.3	0.64	0.31	0.7	100	[177]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 138:172 (50 nm)/Al	4.8	0.66	0.31	1.0	100	[177]
ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/ 139 (X = PF ₆ [–]) (30 nm)/ 6 (40 nm)/ 24 (2.5 nm)/Al	5.9	0.44	0.25	0.7	100	[179]
ITO/PANI:DBS (30 nm)/ 139 (X = PF ₆ [–]) (30 nm)/ 6 (40 nm)/ 24 (2.5 nm)/Al	6.9	0.72	0.61	3.0	100	[179]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 139 (X = ClO ₄ [–]) (60 nm)/ 24 (2 nm)/Al	8.3	0.72	0.34	2.0	100	[180]

[a] Durch Vakuumabscheidung hergestellt (siehe Abschnitt 5).

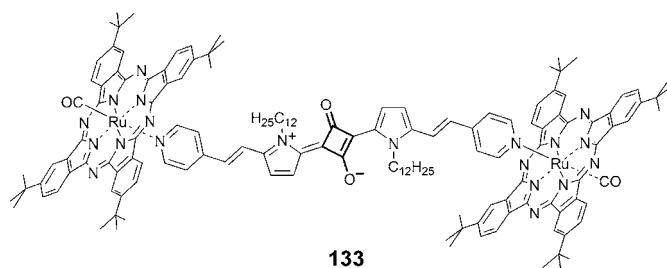
(Tabelle 7). Die höhere Effizienz mit **129** als mit **128** wurde mit der planaren Struktur des Moleküls begründet, in dem die Benzothiazolringe in einer Ebene mit dem Quadratsäurering liegen und zu gut organisierten Domänen mit **160** führen. Der Farbstoff **129** lieferte einen vorher unerreichten J_{SC} -Wert von 12.6 mA cm^{-2} , während mit **128** nur 3.5 mA cm^{-2} erreicht wurden, eine Folge der dichter gepackten Anordnung des ersten. Unter ähnlichen Bedingungen wurde mit dem Squarainfarbstoff **130** nur eine Effizienz von 0.1 % mit $J_{SC} = 1.0 \text{ mA cm}^{-2}$ erreicht.

Nüesch et al. untersuchten die Eigenschaften der Squarainfarbstoffe **131** und **132** in PHJ-Solarzellen. Die Farbstoffe wurden durch Rotationsbeschichtung aus Chloroform auf



eine PEDOT:PSS-Schicht aufgetragen. Anschließend wurden nacheinander C_{60} (6, 40 nm), Alq_3 (24, 2.5 nm) und eine Al-Kathode aufgedampft. Die erhaltenen Zellen lieferten aufgrund ihrer niedrigen V_{OC} -Werte und FFs nur Effizienzen von 0.6 bzw. 1.0 % (Tabelle 7).^[170]

Der Squarainfarbstoff **133**, der über koordinative Pyridin-Ruthenium-Bindungen gebundene Phthalocyaninsubstituenten enthält, zeigt in dünnen Filmen aufgrund der komplementären Absorptionen der beiden Bestandteile ein breites Absorptionsspektrum von 550 bis 850 nm. Die mit ihm hergestellten BHJ-Solarzellen (**133**:**160** 1:4) waren wegen eines niedrigen J_{SC} -Werts von 1.65 mA cm^{-2} nur mäßig effizient (ca. 0.3 %; Tabelle 7).^[171]

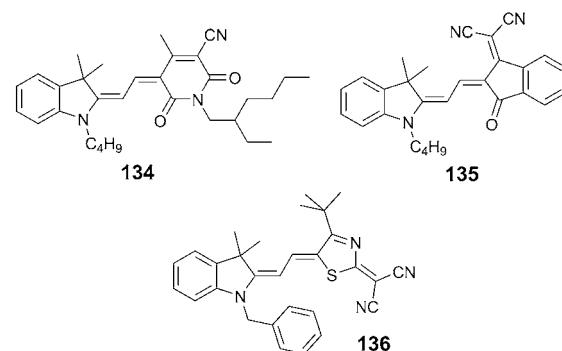


Von Forrest et al. wurden BHJ-Solarzellen mit dem Squarain **47** als Donor und **172** als Akzeptor hergestellt.^[172] Hierfür wurde ein **47**:**172**-Blend (1:6) mittels Rotationsbeschichtung aus Chloroform auf eine MoO_3 -Pufferschicht aufgetragen und anschließend bei 70°C getempert. Die Effizienz der erhaltenen Zelle betrug 2.7 % mit $J_{SC} = 8.85 \text{ mA cm}^{-2}$. Der geringere FF (0.35) für diese Squarain-Solarzellen wurde einem großen internen Serienwiderstand und einer wegen der geringen Dichte des Squarains im Festkörper unausgeglichenen Ladungsextraktion zugeschrieben.

Das EQE-Spektrum der Zelle deckt einen Bereich von 350 bis 750 nm ab, mit einem Maximum von ca. 48 % bei 385 nm, das von **172** stammt, und einem von ca. 42 % bei 680 nm von **47**. In einem neueren Bericht wurden Zellen der Zusammensetzung **47**:**172** (1:6, rotationsbeschichtet aus 1,2-Dichlorbenzol) mit einer hervorragenden Effizienz von 5.2 % vorgestellt, die in Lösungsmitteldampf getempert worden waren und eine leicht veränderte Zellarchitektur aufwiesen.^[173] Während der Herstellung der Zellen wurden die Kompositfilme 10 min lang Dichlormethan ausgesetzt; erst danach wurden die folgenden Schichten aufgedampft. Die unbehandelten Zellen erreichten Effizienzen von 2.4 % als Folge der niedrigeren J_{SC} -Werte (6.9 mA cm^{-2}) und FFs (0.36). Die verbesserte Leistung der im Lösungsmitteldampf getemperten Zellen wurde mit einer Erhöhung der Domänengröße im Nanostrukturbereich begründet, die zu einer besseren Weiterleitung der photogenerierten Ladungsträger zu den Elektroden führt. Der FF verbesserte sich aufgrund der besseren molekularen Packung und des verringerten Serienwiderstands auf 0.50.

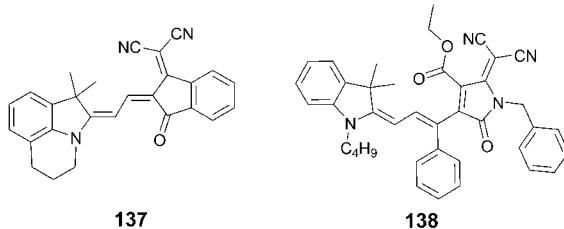
Dieselben Autoren haben auch Doppelschichtelemente durch Rotationsbeschichten mit dem Squarain **47** und anschließendes Aufdampfen des Akzeptors C_{60} hergestellt. Tempern des Donorfilsms bei 110°C erhöhte dessen Oberflächenrauigkeit, was zu einer verschränkten BHJ-Struktur in der Größenordnung der Excitonendiffusionslänge führte. Die Zellen lieferten unter AM1.5G-Bedingungen hohe FFs von 0.60 und Effizienzen bis zu 4.6 %.^[174] Die Effizienzen der ungetemperten Zellen lagen aufgrund niedrigerer J_{SC} -Werte (8.6 mA cm^{-2}) und FFs (0.53) dagegen nur bei 3.6 %. Die V_{OC} -Werte von bis zu 0.9 V, die für Zellen mit dem Farbstoff **47** erhalten wurden, waren erheblich höher als die für Zellen mit den Squarainfarbstoffen **124**–**133** (Tabelle 7).

Würthner et al. stellten eine Reihe von Merocyaninfarbstoffen (**134**–**136**) mit unterschiedlichen Akzeptorsubstituenten her.^[175] Diese zeigten in dünnen Filmen Absorptions-



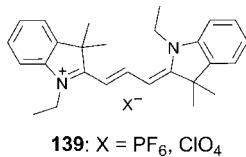
maxima bei 544 (**134**), 607 (**135**) bzw. 649 nm (**136**). Kompositfilme mit **160** (70–80 % **160**) lieferten in BHJ-Solarzellen Effizienzen von 0.9, 1.5 bzw. 1.7 %. Ein Blend des analogen Farbstoffs **137**, der eine verbrückende Propyleneinheit enthält, mit **160** lieferte eine Effizienz von 2.6 % (Tabelle 7).^[176] Die höhere Effizienz von **137** gegenüber **135** wurde der starken Propylenbrücke zugeschrieben, die die Flexibilität verringert und dadurch eine planare Geometrie gewährleistet.

Dadurch wird für **137** eine höhere Stromdichte als für **135** erhalten (8.2 gegenüber 5.3 mA cm⁻²). Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass auch dipolare Moleküle trotz ihrer begrenzten Ladungsträgertransporteigenschaften auf molekularer Ebene effizient in Solarzellen eingesetzt werden können.



Das Merocyanin **138**, das einen Dicyanoethylen-Pyrrolidin-Akzeptor enthält, weist eine breite Absorption im Nah-IR-Bereich auf, mit einem Absorptionsmaximum in dünnen Filmen bei 771 nm. BHJ-Solarzellen mit einer photoaktiven Kompositsschicht aus **138** und **160** oder **172** lieferten Effizienzen von 0.66 bzw. 1.0 % (Tabelle 7).^[177]

Bisher wurde ausschließlich PEDOT:PSS als Pufferschicht in BHJ-Solarzellen verwendet, da die Lage des HOMO-Energieniveaus (-5.0 eV) den Lochtransport zum aktiven Material begünstigt. Es wurde jedoch berichtet, dass eine Differenz der HOMO-Energien von Donor- und PEDOT:PSS-Schicht größer als 0.5 eV zu einer unvorteilhaften Lochtransportkinetik führt.^[178] Kürzlich stellten Nüesch et al. mit dem Cyaninfarbstoff **139** ($X = \text{PF}_6^-$) ($E_{\text{HOMO}} = -5.7$ eV) Doppelschichtsolarzellen her, wobei als Pufferschicht entweder Polyanilin:Dodecylbenzolsulfonsäure (PANI:DBS), das eine hohe Austrittsarbeit aufweist, oder PEDOT:PSS verwendet wurde.^[179] Wegen des niedrigeren HOMO-Energieniveaus von PANI:DBS (-5.4 eV) kann die Energiedifferenz an der Grenzschicht zwischen Anode und



139: $X = \text{PF}_6^-$, ClO_4^-

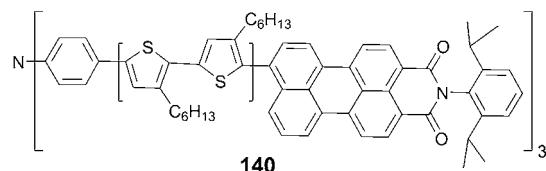
Cyaninfarbstoff reduziert werden. PANI:DBS-Solarzellen lieferten Effizienzen von 3 % verglichen mit 0.7 % für Zellen mit PEDOT:PSS als Pufferschicht (Tabelle 7). Diese Effizienzverbesserung ist eine Folge der geringeren HOMO-Energiedifferenz an der Grenzschicht zwischen Anode und Cyaninfarbstoff und der daraus resultierenden ausgeglichenen Lochinjektion und verbesserten V_{OC} -Werte und FFs.

Vor kurzem erhielten Nüesch et al. IPCEs von 80 % mit dem Cyaninfarbstoff **139** ($X = \text{ClO}_4^-$) als Elektronendonator und C_{60} als Akzeptor in einer Doppelschichtsolarzelle.^[180] Die PCE betrug 2.0 % unter simulierten AM1.5-Bedingungen. Um die Leitfähigkeit der Donorschicht zu erhöhen, wurde der Cyaninfarbstoff mit Nitrosoniumtetrafluoroborat

(NOBF₄) dotiert. Die verbesserte Leistung der Zelle war die Folge einer zusätzlichen, 2 nm dicken Pufferschicht aus Alq₃ (**24**) an der Aluminium/C₆₀-Grenzfläche. Die Zelle ohne Alq₃-Pufferschicht erreichte nur eine niedrigere Effizienz von 0.55 %. Diese Ergebnisse legen nahe, dass die beim Dotieren gebildeten großen Cyaninaggregate für einen effizienten Excitonentransport zum Heteroübergang, an dem die Ladungstrennung stattfindet, verantwortlich sein könnten.

4. BHJ-Solarzellen auf der Basis von sternförmigen Farbstoffen und Dendrimeren

Formstabile sternförmige und dendritische Makromoleküle sind eine Klasse von Halbleitern, die hohes Molekulargewicht und – dank ihrer definierten Struktur – Monodispersität vereinen. Sie wurden bereits erfolgreich als aktive Materialien in der organischen Elektronik eingesetzt. So berichtete unsere Gruppe über die Synthese einer Reihe von sternförmigen Oligothiophen-Perylen-D-A-Systemen wie **140**.^[182] Die Farbstoffe zeigten interessante photophysikalische Eigenschaften wie einen schnellen intramolekularen



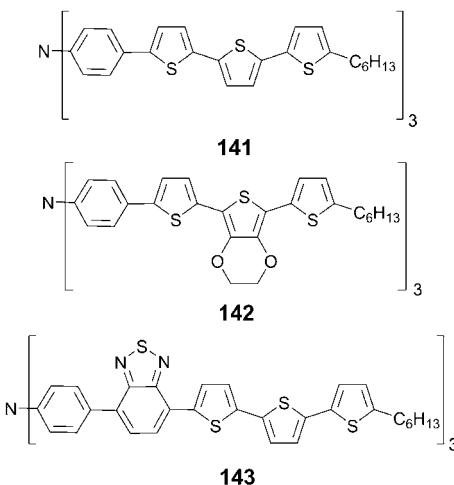
Energie-^[111] und Elektronentransfer.^[183] Mit **140** als einzigem aktivem Material erhält man BHJ-Solarzellen mit äußerst geringen Effizienzen, gemischt mit **160** wurde jedoch eine moderate Effizienz von 0.25 % erzielt (Tabelle 8).

Roncali et al. haben gezeigt, dass beim Ersatz einer Thiopheneinheit im Triarylaminfarbstoff **141** durch eine EDOT-Einheit (→**142**; EDOT: 3,4-Ethylenedioxythiophen) sowohl eine Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima als auch eine Absenkung des Oxidationspotentials auftritt.^[184] Diese Entdeckung spricht für eine starke elektronenschiebende und versteifende Wirkung der EDOT-Einheiten. Es wurden Doppelschichtsolzellen durch Rotationsbeschichtungen eines PEDOT:PSS-beschichteten ITO-Substrats mit **141** und anschließendes Aufdampfen einer C_{60} -Schicht hergestellt. Obwohl in OFET-Messungen hohe Lochmobilitäten (ca. $1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) beobachtet wurden, waren die Effizienzen von Solarzellen mit diesen Molekülen nur sehr mäßig (**141**: 0.3, **142**: 0.1%; Tabelle 8).

Zhan et al. stellten das dreiarmige, sternförmige Oligomer **143** vor, in dem Triphenylamin als zentrale Verzweigungs-einheit verwendet wurde.^[185] Die Benzothiadiazoleinheit als Akzeptor bewirkt eine Rotverschiebung des Absorptions-maximums (in Lösung) gegenüber dem strukturell ähnlichen **141** um 83 nm. In dünnen Filmen war das Absorptionsmaxi-mum von **143** im Vergleich zur Lösung um weitere 28 nm auf einen Wert von 538 nm rotverschoben, woraus eine Bandlü-cke von 1.9 eV resultiert. Das HOMO-Energieniveau von **143** liegt um 0.35 eV niedriger als das von **141**. Die durch OFET-

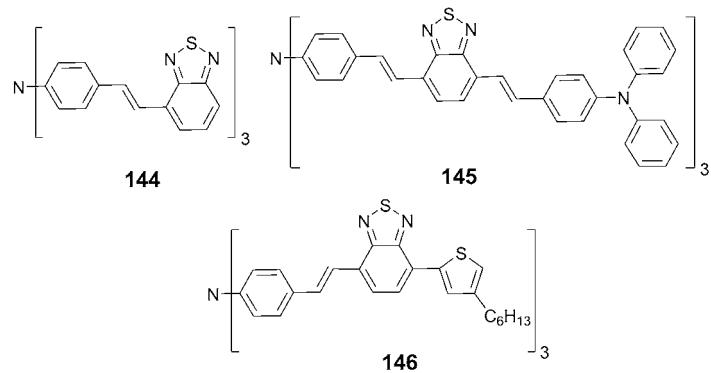
Tabelle 8: Photovoltaikparameter von lösungsprozessierten OSCs auf Basis verzweigter Oligomere.

Solarzellenarchitektur	J_{SC} [mA cm ⁻²]	V_{OC} [V]	FF	η [%]	Lichtintensität [mW cm ⁻²]	Lit.
ITO/PEDOT:PSS/ 140:160 (1:4)/Al	1.4	0.60	0.29	0.25	100	[182]
ITO/PEDOT:PSS (ca. 80 nm)/ 141:6 (20 nm)/Al	1.7	0.67	0.30	0.3	100	[184]
ITO/PEDOT:PSS (ca. 80 nm)/ 142:6 (20 nm)/Al	1.5	0.32	0.30	0.1	100	[184]
ITO/PEDOT:PSS/ 143:160 (1:3, 60 nm)/Al	5.9	0.86	0.46	2.3	100	[185]
ITO/PEDOT:PSS/ 143:172 (1:2, 60 nm)/Ca/Al	9.5	0.87	0.52	4.3	100	[185]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 144:160 (1:3)/Ba/Al	1.5	0.93	0.43	0.6	100	[186]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 145:160 (1:3)/Ba/Al	4.8	0.81	0.39	1.3	100	[187]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 146:172 (1:3)/Mg/Al	8.6	0.85	0.33	2.4	100	[188]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 147:172 (1:2, 80 nm)/Ca/Al	5.2	0.84	0.31	1.4	100	[189]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 148:172 (1:2, 80 nm)/Ca/Al	7.8	0.88	0.44	3.0	100	[189]
ITO/PEDOT:PSS/ 149:160 (1:3)/Al	1.1	0.85	0.24	0.3	80	[190]
ITO/PEDOT:PSS/ 150:160 (1:4)/Al	3.35	0.94	0.40	1.3	100	[191]
ITO/PEDOT:PSS/ 151 (R=H): 160 (1:2)/LiF/Al	4.2	0.97	0.42	1.7	100	[193]
ITO/PEDOT:PSS/ 151 (R=SiMe ₃): 160 (1:4)/LiF/Al	2.96	0.94	0.37	1.03	100	[193]
ITO/PEDOT:PSS/ 152 (R=SiMe ₃): 160 (1:4)/LiF/Al	1.5	0.81	0.31	0.4	100	[194]
ITO/PEDOT:PSS/ 153:160 (1:2)/LiF/Al	3.3	1.00	0.44	1.5	100	[195]
ITO/PEDOT:PSS/ 153:172 (1:2)/LiF/Al	6.4	1.00	0.38	2.5	100	[195]
ITO/PEDOT:PSS/ 154:160 (1:3)/LiF/Al	3.3	1.00	0.38	1.3	100	[196]
ITO/PEDOT:PSS/ 155:160 (1:4)/Al	2.0	0.75	0.28	0.4	100	[198]
ITO/PEDOT:PSS/ 156:160 (1:4)/Al	2.5	0.93	0.47	1.1	100	[198]
ITO/PEDOT:PSS/ 157:160 (1:4)/LiF/Al	2.35	0.60	0.32	0.5	100	[199]
ITO/PEDOT:PSS/ 158:160 (1:4)/LiF/Al	5.1	0.55	0.37	1.0	100	[200]
ITO/PEDOT:PSS/ 159:160 (1:4)/LiF/Al	4.5	0.60	0.37	1.0	100	[200]
ITO/PEDOT:PSS/ 158:172 (1:4)/LiF/Al	7.1	0.55	0.38	1.5	100	[200]
ITO/PEDOT:PSS/ 159:172 (1:4)/LiF/Al	8.3	0.56	0.34	1.6	100	[200]



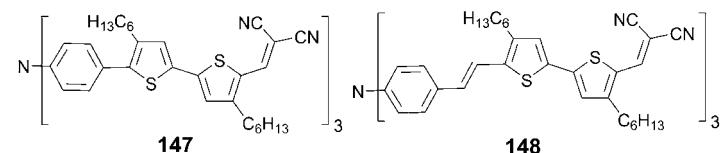
Messungen ermittelte Lochmobilität von **143** ist größer als die von **141** (4.9×10^{-4} gegenüber ca. 10^{-5} cm² V⁻¹ s⁻¹). Solarzellen, die auf einem Blend aus **143** und **160** oder **172** basierten, lieferten Effizienzen von 2.3 bzw. 4.3 %, wobei letztere einer der Spitzenwerte für lösungsprozessierte organische Solarzellen mit verzweigten Molekülen ist.

Das sternförmige Molekül **144**, das aus einem Triphenylamin-Donor und einem Benzothiadiazol-Akzeptor besteht, lieferte als Blend mit **160** (1:3) unter AM1.5G-Bedingungen bei 100 mW cm⁻² eine Effizienz von 0.6 % mit $V_{OC} = 0.93$ V und $J_{SC} = 1.5$ mA cm⁻².^[186] Durch das Einführen weiterer Triphenylamineinheiten (→**145**) konnte die Effizienz auf 1.3 % gesteigert werden. Diese Steigerung ist hauptsächlich auf den höheren J_{SC} -Wert von 4.18 mA cm⁻² zurückzuführen.^[187] Das Oligomer **146** enthält 3-Hexylthiopheneinheiten



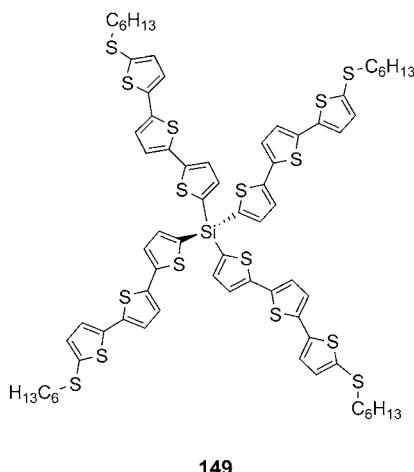
statt der endständigen Triphenylamineinheiten.^[188] Solarzellen mit einem Blend aus **146** und **172** (1:3) lieferten verbesserte Effizienzen von 2.4 %, Folge des höheren J_{SC} -Werts von 8.6 mA cm⁻² (Tabelle 8). Das verbesserte Photovoltaikverhalten wurde mit einer besseren Absorption und Filmmorphologie der Kompositsschicht begründet.

Die sternförmigen D-π-A-Moleküle **147** und **148**, die aus einem zentralen Triphenylamin-Donor, Oligothiophen-π-Brücken und DCV-Akzeptoren an jedem Arm bestehen, wurden ebenfalls als Donormaterialien in BHJ-Solarzellen getestet.^[189] Das Filmabsorptionsspektrum von **148**, das eine zusätzliche Vinylengruppe enthält, deckt einen breiten Wel-

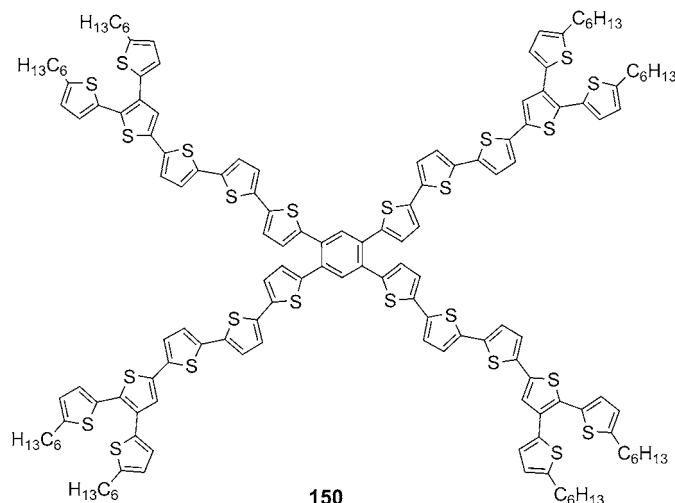


lenlängenbereich von 380 bis 750 nm ab, wobei der Absorptionsbeginn im Vergleich zu **147** um 78 nm rotverschoben ist. Die optischen Bandlücken betragen 1.83 eV für **147** und 1.65 eV für **148**. Im Blend mit **172** (1:2) lieferten die Verbindungen in BHJ-Solarzellen Effizienzen von 1.4 bzw. 3.0%. Die bessere Effizienz der Zelle mit **148** ist eine Folge der breiteren Absorption, die wiederum zu einem höheren J_{SC} -Wert führt.

Roncali et al. stellten auch das tetraedrische Oligothienylsilan **149** her, das im Vergleich zum zugrundeliegenden linearen Terthiophen eine rotverschobene Absorption ($\Delta\lambda = 19$ nm) aufweist.^[190] In BHJ-Solarzellen mit **160** als Akzeptor (1:3) lieferte **149** unter AM1.5-Bedingungen (bei 80 mW cm⁻²) eine mäßige Effizienz von 0.3% (Tabelle 8).

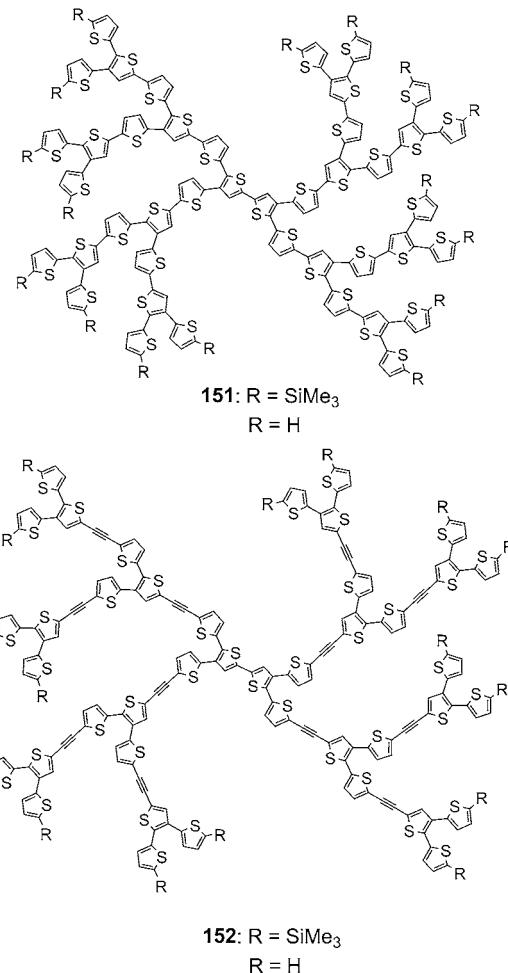


Kopidakis et al. stellten das Thiophendendrimer **150** mit Benzolkern und endständigen Hexylketten her.^[191] Trotz seiner relativ großen Bandlücke von 2.1 eV erzielte es in BHJ-Solarzellen (Blend mit **160**, 1:4) eine Effizienz von 1.3%, mit einer maximalen EQE von 35% bei 405 nm unter simulierter AM1.5-Beleuchtung (Tabelle 8). Obwohl die Zelle eine relativ gute Stromdichte J_{SC} lieferte, deuten der niedrige FF und



die aus kleinen Domänen bestehende Morphologie darauf hin, dass Ladungsträgerrekombination ein leistungsbegrenzender Faktor sein könnte.

Unsere Arbeitsgruppe hat in den letzten Jahren einen effektiven Ansatz zur Synthese der neuartigen monodispersen 3D-konjugierten dendritischen Oligothiophene (DOTs) **151** und **152** entwickelt und diese mit **160** als Akzeptor in BHJ-Solarzellen eingesetzt.^[192–194] Untersuchungen der optischen Eigenschaften ergaben, dass die Einführung von Ethindiygruppen in die Verzweigungsseinheiten (**151** → **152**), zu einer hypsochromen Verschiebung der niederenergetischen Absorptionsbande führt. Die Absorption dieser Den-

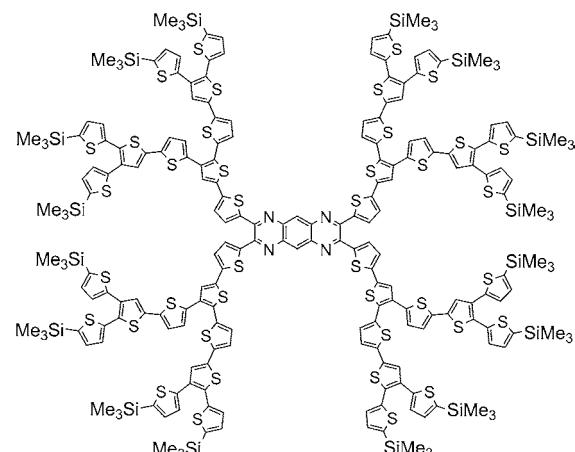


drimere ist sehr breit und intensiv, und die optischen Bandlücken betragen 2.28 bzw. 2.4 eV. Die Absorptionspektren sind eine Überlagerung der Absorptionen mehrerer Chromophore, die α -konjugierten Oligothiophen-Untereinheiten entsprechen. Fluoreszenzmessungen deuten darauf hin, dass die Emission in der Regel von der längsten α -konjugierten Kette ausgeht und unabhängig von der Anregungswellenlänge ist. Dieses Ergebnis ist, in Verbindung mit den geringen Fluoreszenzquantenausbeuten, ein klares Anzeichen für einen intramolekularen Energietransfer von kürzeren zu längeren Chromophoren, von

denen dann die Emission ausgeht. Die HOMO-Energieniveaus der Verbindungen **151** und **152** liegen bei ca. -5.3 bzw. -5.6 eV. BHJ-Solarzellen mit **151** ($R = H$) und **160** in einem D-A-Verhältnis von 1:4 lieferten eine Effizienz von 1.65% und einen hohen V_{OC} -Wert von 0.98 V. BHJ-Solarzellen mit Dendrimer **151** ($R = H$) in einem D-A-Mischungsverhältnis von 1:2 lieferten eine PCE von 1.7% mit einem hohen V_{OC} -Wert von 0.97 V (Tabelle 8). Eine Untersuchung des D-A-Verhältnisses deutet darauf hin, dass ein Wert von fünf bis sechs Thiopheneinheiten pro Akzeptormolekül für höhere Effizienzen ideal ist.

Auch das Dendrimer **152** ($R = SiMe_3$) wurde als Donor in BHJ-Solarzellen eingesetzt. Bei einem Mischungsverhältnis von 1:4 mit dem Akzeptor **160** ergaben sich eine Effizienz von 0.4% und ein V_{OC} -Wert von 0.81 V.^[194] Unter ähnlichen Bedingungen lieferte das Dendrimer **151** mit $R = SiMe_3$ wegen höherer J_{SC} - und V_{OC} -Werte eine höhere Effizienz von 1.0%. Der niedrigere J_{SC} -Wert für die auf dem ethindiylierten Dendrimer **152** basierende Zelle könnte die Folge einer unzureichenden Ladungsträgermobilität sein, die sich auch in einer geringeren EQE für **152** (17%) im Vergleich zu **151** (45%) niederschlägt. Zellen mit der unsubstituierten Verbindung **152** ($R = H$) lieferten nur eine geringe Effizienz von 0.22%.

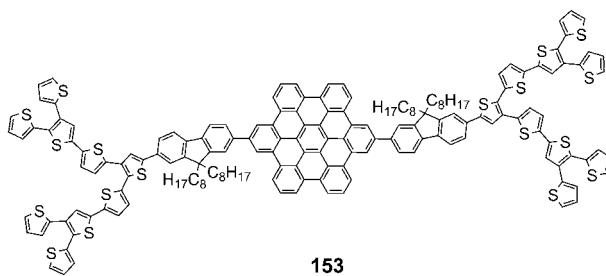
Wong et al. synthetisierten eine Reihe von Hexa-benzocoronen-Derivaten mit Dioctylfluorenylsubstituenten, die wiederum mit Oligothiophen-Dendronen endfunktionalisiert waren, und setzten diese als Donormaterialien in der aktiven Schicht von BHJ-Solarzellen ein.^[195] Diese Verbindungen zeigten sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine Selbstorganisation zu geordneten Strukturen. BHJ-Solarzellen mit dem HBC-Derivat **153** als Elektronendonator und **160** als Akzeptor (1:2) erzielten Effizienzen bis zu 1.5% (Tabelle 8). Die höhere Effizienz mit **153** gegenüber dem zugrun-



154

hat eine kleinere Bandlücke (1.7 eV) als das Thiophendendrimer **151** ($R = SiMe_3$). Die Verwendung von **154** als Donor und von **160** als Akzeptor lieferte BHJ-Solarzellen mit Effizienzen bis zu 1.3%, was mehr ist als mit **151** ($R = SiMe_3$) erzielt wurde (Tabelle 8).^[193] Dies belegt, dass die längstwellige CT-Bande zum EQE-Spektrum, das dadurch bis 750 nm erweitert wurde, und somit zum Photostrom beiträgt.

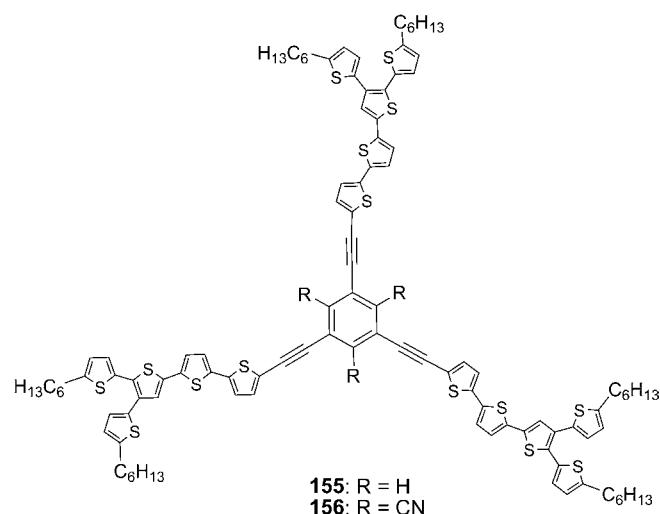
Kopidakis et al. haben die beiden sternförmigen Moleküle **155** und **156** entworfen, um zu untersuchen, wie eine gezielte Modifizierung der Kerneinheit die Eigenschaften von der Molekül- zur Solarzellenebene verändern kann.^[197,198] Das



153

deliegenden Oligothiophen-Dendron wurde einer Zunahme von J_{SC} (von 1.42 auf 3.3 mA cm $^{-2}$) und dem FF (von 0.31 auf 0.44) zugeschrieben. Mit dieser Untersuchung wurde der positive Einfluss von molekularer Selbstorganisation auf die Leistung einer Zelle deutlich demonstriert. Die Leistung der auf **153** basierenden Zellen konnte durch Verwendung von **172** weiter auf einen Wert von 2.5% erhöht werden, eine Folge des höheren J_{SC} -Werts von 6.4 mA cm $^{-2}$.

Um den Absorptionsbereich der DOTs zu erweitern, führten Bäuerle et al. einen elektronenziehenden Pyrazino-[2,3-g]chinoxalin-Kern in die dendritische Struktur ein.^[196] Das Dendrimer **154** absorbiert zwischen 300 und 700 nm und

155: $R = H$
156: $R = CN$

Oligomer **155** hat ein Absorptionsmaximum bei 424 nm, das wegen der *meta*-Verknüpfung einem Übergang innerhalb der einzelnen Dendronen zugeordnet wurde. Das Einführen von elektronenarmen Cyanogruppen (\rightarrow **156**) hat eine zusätzliche CT-Bande bei 511 nm zur Folge. In dünnen Filmen war das Spektrum von **156** gegenüber dem von **155** stark rotverschoben und verbreitert, was auf eine bessere Ordnung von **156** im festen Zustand hindeutet. Die berechnete optische Bandlücke

cke betrug in dünnen Filmen für **156** 1.8 eV und für **155** 2.4 eV. Die geringere Bandlücke von **156** wurde dem Absenken des LUMO-Energieniveaus ($\Delta_{\text{LUMO}} = -0.5$ eV) zugeschrieben, während die HOMO-Energien für beide Oligomere ähnlich sind. In BHJ-Solarzellen zeigte das Oligomer **156** eine sehr viel höhere PCE als **155** (1.1 gegenüber 0.4%). Aufgrund des großen Bandlückenunterschieds könnte man für **156** einen größeren J_{SC} -Wert als für **155** erwarten, dies wurde jedoch nicht beobachtet. Als Grund hierfür wurde angegeben, dass die Elektronen im Cyanobenzolkern „gefangen“ sind und somit ein effizienter Transfer zum Akzeptor **160** verhindert wird.

Unsere Arbeitsgruppe entwickelte einige andere kernfunktionalisierte DOTs mit Methylpyridinium-Akzeptoreinheiten zur Anwendung in Solarzellen. Der Einbau des Pyridiniumteils hatte eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande dieser Oligomere gegenüber denen unfunktionalisierter DOTs zur Folge. Dies lässt sich auf einen intramolekularen CT-Prozess zurückführen. Dendron **157** zeigte eine moderate PCE von fast 0.5% in BHJ-Solarzellen mit **160** als Akzeptor (Tabelle 8).^[199] Die Gruppen um Bäu-

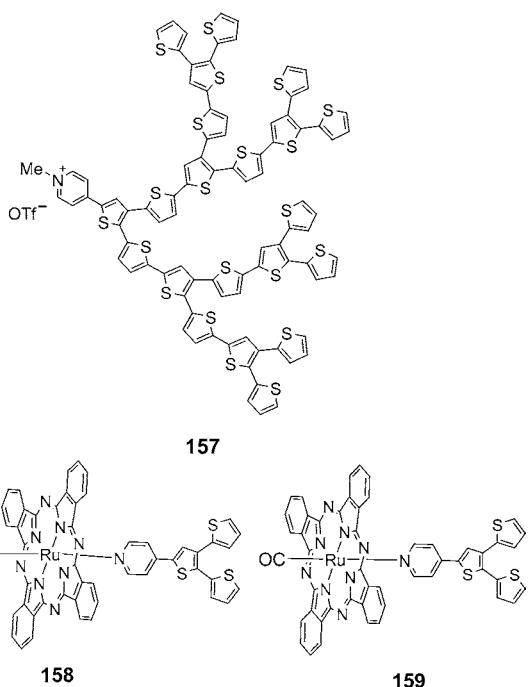
trugen 7.1 bzw. 8.3 mA cm⁻². Diese Werte gehören zu den besten Werten für Phthalocyanin-BHJ-Solarzellen, die aus Lösung hergestellt wurden.

Eine große Vielfalt an p-halbleitenden niedermolekularen Verbindungen/Oligomeren wurde in lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen als Donormaterialien getestet, meist verblendet mit den löslichen Fullerenderivaten **160** oder **172** als Akzeptor. Obwohl die mit Oligomeren erreichten Effizienzen noch nicht so hoch sind wie die mit Polymeren, haben niedermolekulare Verbindungen einige wesentliche Vorteile gegenüber Polymeren, z.B. die leichtere Reinigung und vor allem die Reproduzierbarkeit der Solarzellenleistung aufgrund einer definierten Molekülstruktur. Üblicherweise sind die photoaktiven Farbstoffe vom Typ D-A oder D-A-D und wurden in zahlreichen Molekülformen, wie linear, sternförmig oder dendritisch, entworfen. Squarain- und Diketopyrrolopyrrol-Farbstoffe, über die Forrest et al. bzw. Nguyen et al. berichteten, gehören wegen ihrer Rekordeffizienzen von 5.2% für das Squarain **47** und 4.4% für das DPP **65** zu erfolgversprechendsten Komponentenklassen.^[118]

Bei den vakuumprozessierten Materialien gehören Oligothiophene zu den sehr effizienten Verbindungen mit 4.3% für das sternförmige Oligothiophen **143**^[185] und 3.7% für das lineare Septithiophen **55**.^[107] Azo-, Chinoxalin- und Cyaninfarbstoffe scheinen ebenfalls günstige Strukturen zu sein, da sie zu Effizienzen von 3.6% (**89** + **90**), 3.2% (**86**) bzw. 2.6% (**137**) führen. Obwohl die D-A-Merocyaninfarbstoffe, über die kürzlich Würthner et al. berichteten, einen stark dipolaren Charakter haben, während die anderen Farbstoffe normalerweise symmetrisch und quadrupolar sind, lieferten sie aufgrund ihrer hohen molaren Extinktionskoeffizienten, ihres starken Aggregationsverhaltens und ihrer guten Filmmorphologie in Blends gute Effizienzen von nahezu 2.6% (**137**). Acen- und HBC-Materialien wiederum, die wegen ihrer gut geordneten Struktur normalerweise hohe Ladungsträgermobilitäten aufweisen, führen in organischen Solarzellen zu verbesserten J_{SC} -Werten und zu Effizienzen im Bereich von 2%.

5. Vergleich von vakuum- und lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen

Die Arbeitsgruppen Würthner und Meerholz haben auch einige der Merocyaninfarbstoffe **134**–**138** (siehe Abschnitt 3) in vakuumprozessierten BHJ-Solarzellen getestet und mit lösungsprozessierten Solarzellen verglichen, indem sie ähnliche Solarzellenstrukturen verwendeten.^[181] Der Solarzellenaufbau war immer ITO/PEDOT:PSS/Merocyanin:Fulleren (1:1)/**18**/Ag. Die aktive Schicht bestand aus einem Blend aus dem Merocyanin-Donor und dem Fullerene-Akzeptor, der bei der vakuumprozessierten Solarzelle **C**₆₀ (**6**) und bei der lösungsprozessierten **160** war. Bei einer Beleuchtungsintensität von 88 mW cm⁻² wurde mit einer vakuumprozessierten Solarzelle aus dem Merocyanin **137** und **C**₆₀ die höchste und hervorragende PCE von 4.9% erhalten, die fast doppelt so hoch ist wie die mit den lösungsprozessierten Solarzellen erhaltene (2.5%). Dieser Anstieg der Effizienz ist auf den höheren J_{SC} -Wert (ca. 11.5 mA cm⁻²) und den höheren FF (ca.



erle und Torres haben außerdem eine Serie von neuen DOT-funktionalisierten Ruthenium(II)-Phthalocyanin(RuPc)-Komplexen hergestellt und diese als aktive Materialien in BHJ-Solarzellen eingebaut.^[200] Die axial koordinierten, Pyridin-funktionalisierten dendritischen Oligothiophene erschweren die RuPc-Aggregation und verbessern das Lichtsammelvermögen, indem sie einen breiten Spektralbereich von 300 bis 700 nm abdecken. BHJ-Solarzellen bestehend aus **158** oder **159** und **160** (1:2) wiesen PCEs von 1.0% unter standardisierter Beleuchtung auf (Tabelle 8). Wenn die Donormaterialien mit **172** verblendet waren, stiegen die Zelleffizienzen weiter auf 1.5 bzw. 1.6% an, und die J_{sc} -Werte be-

0.47) der vakuumprozessierten Solarzelle zurückzuführen. Der V_{OC} -Wert hingegen war 0.14 V niedriger als der der lösungsprozessierten Solarzelle (Tabelle 7), was mit dem niedrigeren LUMO-Energieniveau von C_{60} (−4.08 eV) gegenüber **160** (−4.01 eV) zu erklären ist. Die elektronischen Energieniveaus können auch durch das Ausmaß der Aggregation beeinflusst werden, das bei Vakuumabscheidung höher ist, weshalb der V_{OC} -Wert bei Lösungsprozessierung geringer ist. Der Anstieg von J_{SC} für die vakuumprozessierten Solarzellen wurde zusätzlich mit der besseren EQE erklärt, die bei der lösungsprozessierten Solarzelle 56 %, bei der vakuumprozessierten dagegen ein Maximum von 73 % bei 600 nm erreicht. Dies weist auf eine effiziente Ladungsträgererzeugung und/oder geringere Rekombination in Solarzellen mit aufgedampften aktiven Schichten hin. Die OFET-Lochmobilheit der aktiven Schichten betrug unabhängig von der Herstellungsweise $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Autoren vermuteten, dass die stark dipolaren Merocyaninfarbstoffe als punktsymmetrische Dimere betrachtet werden können, die auf supramolekularer Ebene einen quadrupolaren und nicht einen dipolaren Charakter haben und darum Homoaggregation durch ausgeprägte elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Molekülen bevorzugen. Dieser Effekt könnte zu einer effizienten Phasentrennung von Farbstoff und Fullerenderivat führen.^[201] Diese vergleichenden Studien zwischen vakuum- und lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen, die Merocyanin-Donoren und Fulleren-Akzeptoren verwenden, verdeutlichen, dass in Bezug auf die Energieumwandlungseffizienz im Falle der Merocyanine die Vakuumtechnologie den Lösungstechniken vorzuziehen ist.

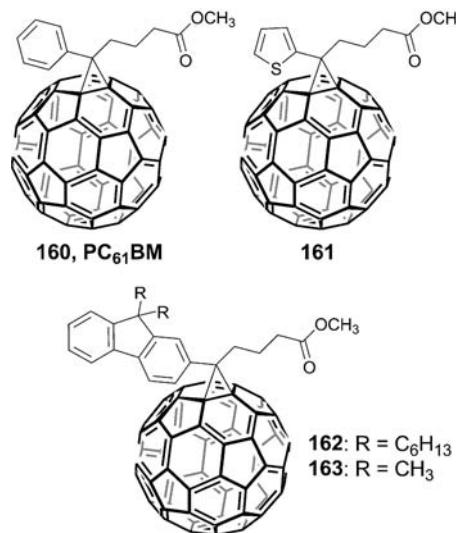
Forrest et al. haben gezeigt, dass die Effizienz von durch eine Kombination aus Lösungs- und Vakuumprozessierung hergestellten Solarzellen durch anschließende thermische und Lösungstemperprozesse über die ähnlichen Solarzellenstrukturen, die nur durch Vakuumtechnik hergestellt wurden, hinaus verbessert werden kann: Die vakuumprozessierte Zellarchitektur ITO/**47**(6.5 nm)/ C_{60} (40 nm)/**12**(10 nm)/Al wies PCEs bis 3.2 % auf. Doppelschichtsolarzellen jedoch, die durch Rotationsbeschichtung mit **47**, Temvern und nachfolgende Vakuumabscheidung von C_{60} mit einer Zellzusammensetzung ITO/MoO₃(8 nm)/**47**(6.2 nm)/ C_{60} (40 nm)/**12**(10 nm)/Al erzeugt wurden, ergaben höhere PCEs von 4.6 %. Die PCE von BHJ-Strukturen mit **47** und **172** wurde nochmals auf 5.2 % verbessert, indem die Donorschicht durch Lösungsmitteldampf getempert wurde (siehe Abschnitt 3).^[173]

Es wurde gezeigt, dass Lösungsprozessierung zu einer weniger geeigneten Morphologie der aktiven Schicht führt, während Schichten mit höherer Ordnung durch Vakuumabscheidung oder durch thermisches oder Lösungstempern der aktiven Schicht(en) erreicht werden können. Die Vakuumprozessierung ist jedoch kostspieliger, da hierfür hochentwickelte Ausrüstung nötig ist. Daher scheint es lohnenswert, die Materialien in lösungsprozessierten Solarzellen zu testen und die erfolgversprechendsten Derivate in vakuumprozessierten Solarzellen einzusetzen, um deren Leistung zu erhöhen. Allerdings sind die wichtigsten Bedingungen für geeignete Materialien, dass sie verdampfbar und während der Sublimation thermisch stabil sind, was die Auswahl an geeigneten Molekülstrukturen eingrenzt.

6. Niedermolekulare Halbleiter als n-leitende Materialien in OSCs

Während bereits eine große Auswahl an organischen Halbleitern mit einem effektiven Lochtransportverhalten (p-Typ) verfügbar ist, sind noch kaum effiziente Elektronentransportmaterialien (n-Typ) bekannt. Vor kurzem wurde gezeigt, dass π -konjugierte Systeme, die mit elektronenziehenden Substituenten versehen sind, üblicherweise geringere LUMO-Energieniveaus aufweisen und somit die Elektroneninjektion vereinfachen, was zu einem höheren n-Charakter führt.

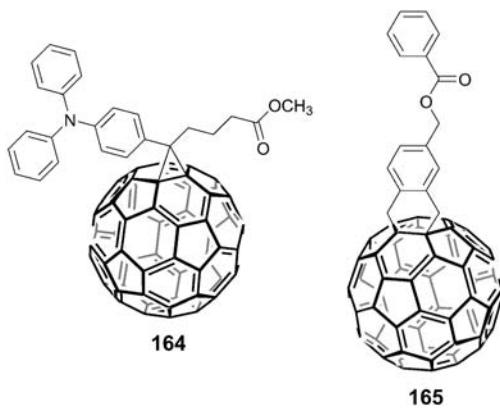
Die vielversprechendsten Akzeptormaterialien (n-Typ), die in organischen Solarzellen eingesetzt werden, sind aufgrund ihrer kugelförmigen Struktur und ihrer hohen Ladungsträgermobilität C_{60} und **160/172**, wobei erstere durch Vakuumabscheidung, zweitere aus Lösung aufgebracht werden. Über die Synthese von **160** wurde zuerst von Wudl et al. 1995 berichtet.^[202] Das Einführen der Phenyl- und der Buttersäuremethylester-Einheit verbesserte die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Toluol und *o*-Dichlorbenzol. Der Hauptnachteil von **160** ist die wegen seiner hohen Symmetrie schwache Absorption im sichtbaren Bereich. Später haben Janssen et al. das C_{70} -Derivat **172** entwickelt, das als Mischung dreier chiraler Isomere im Verhältnis 7:8:8 isoliert wurde.^[203] **172** zeigt infolge seiner unsymmetrischen Form eine stärkere Absorption im sichtbaren Bereich zwischen 400 und 700 nm.



Die Elektronenmobilität in rein epitaktisch gewachsenen Filmen aus sublimiertem C_{60} beträgt in OFETs $6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[204] Derivatisierung von C_{60} verringert die Elektronenmobilität, was wegen der Desymmetrisierung des Moleküls auch zu erwarten war. Die mithilfe der SCLC-Methode bestimmte Elektronenmobilität von lösungsprozessierbarem **160** ist $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[37] Anthopoulos et al. haben über relativ hohe Elektronenmobilitäten in der Größenordnung von 0.21 und $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei der Verwendung von **160** bzw. **172** in OFETs berichtet.^[205] Diese Fullerender-

rivate wurden damit wegen ihrer hohen Elektronenaffinität, effizienten Elektronentransporteigenschaft, verringerten Rekombination und optimalen Phasentrennung (abhängig von der Art des eingesetzten Donormaterials) zu den am häufigsten verwendeten Akzeptormaterialien in OPVs. Allerdings beschränkt das tiefliegende LUMO-Energieniveau der beiden PCBM (ca. 4 eV) die maximale (Photo)spannung V_{OC} der Solarzellen. In den letzten Jahren wurden einige neue Akzeptoren wie die Fullerenderivate **161** und **162** entwickelt. Der Einsatz dieser neuen Akzeptoren in BHJ-Solarzellen in Verbindung mit π -konjugierten Polymeren als Donormaterialien führte zu einer höheren Leistung, weil der Ersatz von Benzol in **160** durch Thiophen in **161**^[206–208] oder Fluoren in **162**^[209] die Leerlaufspannung durch eine Anhebung der LUMO-Energien der Akzeptoren verbesserte. Die neuesten Übersichten von Wudl et al.,^[46] Martin et al.^[210] und Li und He^[211] beschreiben die Entwicklung von auf Fullerene basierenden organischen Halbleitern als n-leitende Materialien in lösungsprozessierten OSCs.

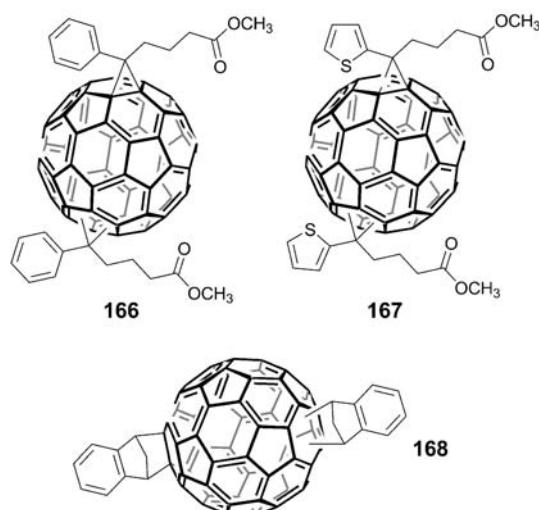
Jen et al. berichteten von einer einfachen und effektiven Methode, die thermische Stabilität von BHJ-Solarzellen durch Einführen neuer amorpher Fullerenderivate als Elektronenakzeptoren zu verbessern.^[212] In diesen Strukturen ist der Benzolring von **160** durch den sterisch anspruchsvolleren Dimethylfluoren- (\rightarrow **163**) oder Triphenylaminrest (\rightarrow **164**) ersetzt worden, um die Kristallisation der Verbindungen in der Festkörperschicht zu unterdrücken. BHJ-Solarzellen mit



einem Blend aus P3HT und einem PCBM (1:0.7) wurden unter Verwendung der umgekehrten Zellarchitektur (ITO/ZnO/C₆₀-SAM/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag) angefertigt.^[213] Die Solarzellen mit den Akzeptoren **163** und **164** ergeben PCEs von 3.8 bzw. 4.0 %, was der Effizienz der Solarzelle mit **160** (4.2 %) ähnelt. Die geringfügig niedrigeren PCEs mit den neuen Akzeptoren lassen sich der geringeren Elektronenmobilität zuschreiben, die sich in niedrigeren J_{SC} -Werten von 9.9 bzw. 9.8 mA cm⁻² gegenüber 10.4 mA cm⁻² für Solarzellen aus **160** zeigt. Am bedeutendsten ist jedoch, dass die thermische Stabilität der Solarzellen mit **163** und **164** beachtlich gesteigert werden konnte, weil die amorphe Natur und die hohen Glasübergangstemperaturen der Akzeptoren das Unterbinden der Phasentrennung zwischen Polymer und Fullerene ermöglichte.

Fréchet et al. haben über eine neue Familie löslicher Fullerenderivate mit einer Dihydronaphthalineinheit berichtet. Das Fullerene **165** (45 Gew.-%) erzeugte in Polymersolarzellen mit P3HT als Donor eine PCE bis zu 4.5 %, die dem mit der Solarzelle aus **160** (40 Gew.-%) erhaltenen Wert 4.4 % ähnlich ist.^[214]

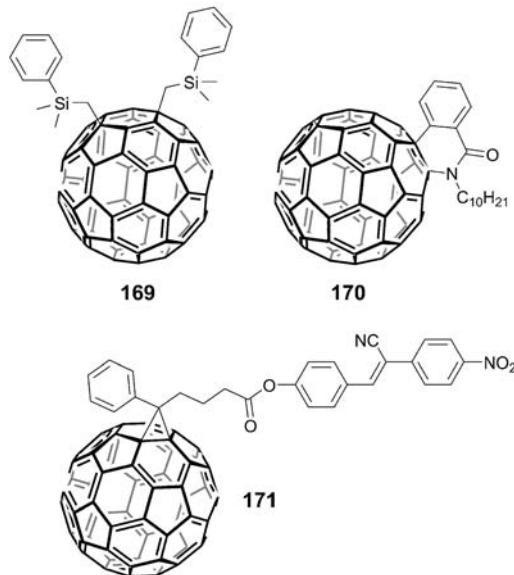
Die Fullerenebisaddukte **166**–**168** wurden vor kurzem synthetisiert und in BHJ-Solarzellen getestet. Ihre LUMO-Energieniveaus liegen etwa 0.1 eV höher als die der Mono-



addukte. Solarzellen mit **166** und P3HT zeigten höhere PCEs als **160**:P3HT-Solarzellen (4.5 gegenüber 3.8 %), wofür der um 0.15 V höhere V_{OC} -Wert der **166**:P3HT-Zelle als Erklärung genannt wurde.^[215] BHJ-Solarzellen mit P3HT als Donor und dem Fullerene **167** als Akzeptor ergaben $J_{SC} = 5.9 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC} = 0.72 \text{ V}$, einen FF von 0.41 und eine PCE von 1.72 %. Mit dem entsprechenden Monoaddukt **161** wurden $J_{SC} = 10.9 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC} = 0.60 \text{ V}$, ein FF von 0.61 und eine PCE von 3.97 % erhalten.^[208] Der größere V_{OC} -Wert mit dem Bisaddukt ließ sich auf dessen höherliegendes LUMO-Energieniveau zurückführen. P3HT:**160**-Solarzellen mit ähnlichem Zellaufbau und P3HT:**161**-Solarzellen ergaben ähnliche Effizienzen von etwa 4.18 %. Der geringere J_{SC} -Wert beim Bisaddukt **167** wurde der schlechteren Blend-Morphologie zugeschrieben, die im Allgemeinen die gesamte Photovoltaikleistung beeinflusst.

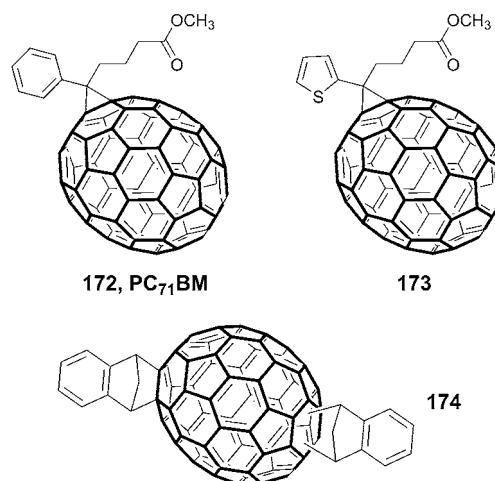
Das Inden-C₆₀-Bisaddukt **168** wurde von Li et al. hergestellt und zeigt eine bemerkenswerte Leistung in BHJ-Solarzellen mit Thiophenderivaten als Donor.^[216] Das LUMO-Energieniveau von **168** liegt etwa 0.17 eV höher als das von **160**. P3HT:**168**-BHJ-Solarzellen (1:1) erzielten einen V_{OC} -Wert von 0.84 V und eine PCE von 5.44 %, während P3HT:**160**-Solarzellen unter vergleichbaren Bedingungen $V_{OC} = 0.58 \text{ V}$ und eine Gesamteffizienz von nur 3.88 % ergaben. Vor kurzem wurde über die Verbesserung der PCE der P3HT:**168**-Solarzelle auf 6.5 % durch Tempern bei 150 °C und anschließendes Lösungstempern berichtet.^[217] Durch diese Behandlung wurde J_{SC} von 9.67 auf 10.6 mA cm⁻² und der FF von 0.67 auf 0.73 erhöht.

Das Fulleroisochinolinon **170** wurde durch palladiumkatalysierte Anellierung von *N*-Decylbenzamid an C_{60} hergestellt.^[218] BHJ-Solarzellen mit **170** als Akzeptor und P3HT als Donor lieferten eine PCE von 1.0%, $J_{SC} = 4.3 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC} = 0.45 \text{ V}$ und einen FF von 0.53. Die PCE wurde durch Temperiern der aktiven Schicht bei 180°C, wodurch J_{SC} auf 7.0 mA cm^{-2} , V_{OC} auf 0.51 V und FF auf 0.65 stieg, auf 2.3% verbessert.



Mikroyannidis et al. haben das Fullerenderivat **171** ausgehend von **160** hergestellt.^[219] Dabei wurde **160** zuerst zur Carbonsäure hydrolysiert und danach in das Säurechlorid überführt. Dieses wurde mit 4'-Hydroxy-4-nitro- α -cyanostilben in einer Kondensationsreaktion zum Produkt **171** umgesetzt. Das LUMO-Energieniveau von **171** liegt etwa 0.2 eV höher als das von **160**. Aus Chloroform hergestellte P3HT:**171**-BHJ-Solarzellen (1:1) lieferten PCEs von 4.2 % und V_{OC} -Werte von 0.86 V. Unter vergleichbaren Bedingungen erzielten P3HT:**160**-Solarzellen eine PCE von 2.9 %, und der V_{OC} -Wert war nur 0.68 V. Die PCE der P3HT:**171**-Solarzellen stieg auf 5.25 %, wenn die Blend-Schicht durch Rotationsbeschichten aus einer Chloroform/Aceton-Mischung und anschließendes Tempern bei 120°C erzeugt wurde. Die J_{SC} - und V_{OC} -Werte sowie der FF der entsprechenden Solarzelle betrugen 10.3 mA cm⁻², 0.81 V bzw. 0.63. Dieser Anstieg ließ sich einer verbesserten Donorkristallinität und -morphologie im Nanobereich zuschreiben, die zu einem ausgewogenen Ladungstransport in der BHJ-Struktur führen.

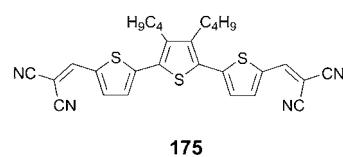
Die schwache Absorption von **160** im sichtbaren Bereich hat zur Entwicklung des unsymmetrischen C₇₀-Derivats **172** geführt, das zurzeit einer der besten Akzeptoren in OSCs ist. Solarzellen aus Polymeren mit kleiner Bandlücke und **172** weisen sehr hohe verifizierte Effizienzen mit internen Quantenausbeuten von nahezu 100 % auf. Dies bedeutet, dass im Wesentlichen jedes absorbierte Photon ein getrenntes Ladungsträgerpaar ergibt und dass alle photogenerierten Ladungsträger an den Elektroden gesammelt werden.^[220] Mit



173, dem Thiophenanalogon von **172**, wurde eine PCE von 3.8% in P3HT-Solarzellen erreicht.^[207] Erst kürzlich wurde das Inden-C₇₀-Bisaddukt **174** hergestellt, dessen LUMO-Energieniveau 0.19 eV höher liegt als das von **172**. Eine P3HT:**174**-Solarzelle ergab $V_{OC} = 0.84$ V und eine PCE von 5.64%, während mit P3HT:**172**-Solarzellen $V_{OC} = 0.58$ V und eine PCE von 3.96% erhalten wurden.^[221]

Solarzellen mit funktionalisierten Fullerenen haben wegen deren tiefliegenden LUMO-Energieniveaus relativ niedrige V_{OC} -Werte. Darüber hinaus führt die mäßige Löslichkeit der Fullerenderivate zu aufwendigen Reinschritten. Das Ziel muss sein, die optischen Eigenschaften und Energieniveaus zu optimieren, indem neue Akzeptormaterialien entworfen werden, die eine starke Absorption im sichtbaren Bereich und hochliegende LUMO-Energieniveaus aufweisen, um einen effizienten Ladungstransport sowie hohe V_{OC} -Werte zu gewährleisten. Jedoch ist die Zahl an niedermolekularen n-leitenden Materialien, die nicht auf Fullerenen basieren, zur Zeit ziemlich begrenzt.^[222, 223]

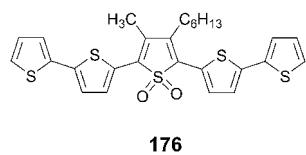
Pfeiffer, Leo, Bäuerle et al. haben über das DCV-terminierte Terthiophen **175** mit kleiner Bandlücke und tiefliegendem HOMO-Energieniveau (-6.1 eV gegenüber Vakuum) berichtet, das für die Verwendung in vakuumprozessierten Doppelschicht-BHJ-Solarzellen vom m-i-p-Typ entworfen und als Akzeptor in Verbindung mit Donormaterialien wie dem Metallophthalocyanin **3**, dem Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzidin **16** und 4,4'-Bis(*N,N*-diphenylamino)quaterphenyl (**25**) eingesetzt wurde.^[78] Alle Solarzellen



ergaben Effizienzen im Bereich von 1.06 bis 1.63 %. Die **3:175**-BHJ-Solarzelle erreichte unter standardisierter Beleuchtung mit 127 mW cm^{-2} $V_{OC} = 0.71 \text{ V}$, $J_{SC} = 5.1 \text{ mA cm}^{-2}$ und einen FF von 0.40 mit einer Effizienz von 1.13 %. Unter

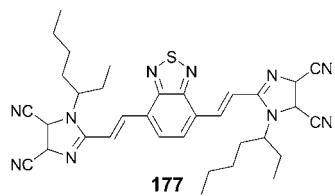
vergleichbaren Bedingungen erbrachte die Zelle mit **16** als Donor $V_{OC} = 0.83$ V, $J_{SC} = 4.0$ mA cm $^{-2}$, einen FF von 0.41 und eine Effizienz von 1.06 %. Der relativ geringe FF beider Solarzellen war bedingt durch die S-förmige Strom-Spannungs-Kennlinie, die auf einen höheren Lochtransportwiderstand an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche und Elektroneninjektionswiderstand zwischen ITO und dem Akzeptor **175** hinweist. Die Zelle mit **25** als Donor hatte eine bessere Effizienz von 1.63 %, einen V_{OC} -Wert von nahezu 1.0 V, einen J_{SC} -Wert von 3.8 mA cm $^{-2}$ und einen hohen FF von 0.57. Die relativ niedrigen J_{SC} -Werte der Zellen mit **16** und **25** wurden damit erklärt, dass die optischen Bandlücken dieser Donoren bei ungefähr 3.0 eV ($\lambda_{max} \approx 340$ nm) liegen, weshalb ausschließlich die Absorption von **175** zum Strom beiträgt. Der höhere J_{SC} -Wert der **3:175**-Solarzelle ist auf den Beitrag der starken Absorption von **3** im Nah-IR-Bereich zurückzuführen.

Camaioni et al. berichteten über das Oligothiophen-*S,S*-dioxid **176** als Elektronenakzeptor in lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen. Obwohl die P3HT:**176**-Solarzelle (1:1)



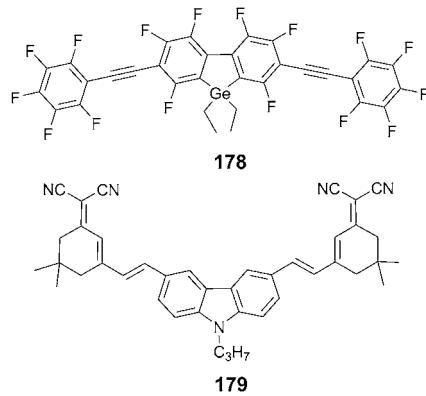
einen hohen V_{OC} -Wert von 0.93 V ergab, war die PCE nur 0.06 %, was sich mit der weniger einheitlichen Blend-Morphologie erklären lässt.^[224]

Sellinger et al. haben fullerenfreie Akzeptoren entwickelt, die aus 4,5-Dicyano-2-vinylimidazolen mit LUMO-Energien von -2.84 bis -3.5 eV bestehen.^[225-227] Unter ihnen wurde das Imidazol **177** als Akzeptor mit P3HT oder Poly(2,7-carbazol) (PCz) als Donormaterial getestet. P3HT-Solarzel-



len ergaben einen V_{OC} -Wert von 0.67 V und eine PCE von 0.45 %, während PCz-Solarzellen einen sehr hohen V_{OC} -Wert von 1.36 V und eine PCE von 0.75 % erbrachten. Zudem deutet der gute FF von 0.5 der Solarzellen, die PCz als Donor enthalten, auf relativ geringe Energieverluste hin.

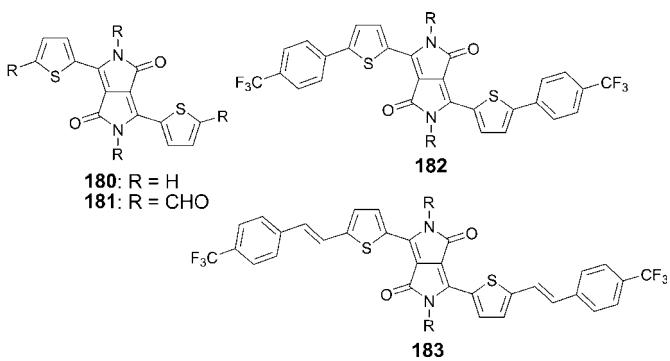
Tilley et al. berichteten über ein Photovoltaikbauelement mit P3HT als Donor und dem Bis(pentafluorphenylethinyll)-hexafluorgermanofluoren **178** als Akzeptor ($LUMO \approx -3.5$ eV), dessen hoher V_{OC} -Wert von 0.90 V auf das höherliegende LUMO-Energieniveau des Akzeptors zurückzuführen ist. Allerdings war die PCE der Solarzelle mit 0.035 % sehr gering.^[228] Tian et al. haben die D-A-Verbindung **179**



hergestellt und mit Poly[5-(2-ethylhexyloxy)-2-methoxy-*p*-phenylenvinyl] (MEH-PPV) oder P3HT als Donor verblendet als Akzeptor eingesetzt. Die Zellen lieferten hohe V_{OC} -Werte bis 1.14 V mit ziemlich niedrigen PCEs im Bereich von 0.13–0.2%.^[229] Diese niedrigen Effizienzen wurden der bei **179** geringeren Elektronenmobilität als bei **160** zugeschrieben (1.15×10^{-5} gegenüber $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$).

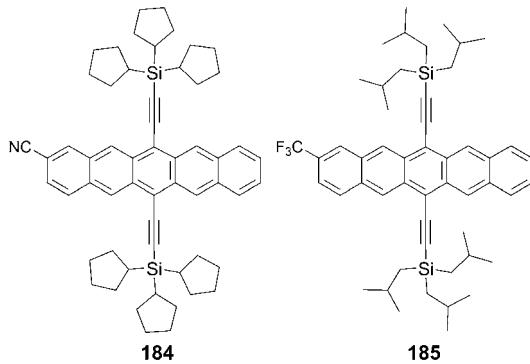
Janssen et al. haben einige Diketopyrrolopyrrole als Akzeptoren in BHJ-Solarzellen mit P3HT als Donor getestet.^[230] Solarzellen aus den Derivaten **180** und **181** zeigten PCEs von 0.17 bzw. 0.31 % und V_{OC} -Werte von 0.85 bzw. 0.52 V. Die eher geringe Leistung war das Resultat der ziemlich niedrigen FFs und Photoströme infolge der schlechten Blend-Morphologie.

Chen et al. haben die Diketopyrrolopyrrole **182** und **183** entworfen.^[231] Diese Verbindungen weisen eine intensive Absorption von 300 bis 700 nm auf. Die Ethylenbrücken in **183** haben eine Bandlücke zur Folge, die 0.11 eV kleiner ist als in **182**. Aus Toluol prozessierte Solarzellen mit **182** als Akzeptor und P3HT als Donor waren durch $V_{OC} = 0.81$ V,



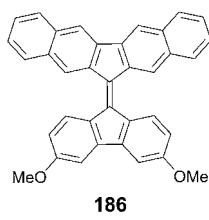
$J_{SC} = 2.36 \text{ mA cm}^{-2}$ und einen FF von 0.52 gekennzeichnet, woraus sich eine PCE von 1.0% ergab. Die Solarzellen aus **183** hingegen erzielten nur eine PCE von 0.58% mit $V_{OC} = 0.64 \text{ V}$, $J_{SC} = 1.7 \text{ mA cm}^{-2}$ und einem FF von 0.53. Der niedrigere V_{OC} -Wert für die letztgenannte Solarzelle lässt sich dem niedrigeren LUMO-Energieniveau von **183** zuschreiben.

In Abschnitt 2 wurden mehrere Pentacenderivate als p-Typ-Materialien präsentiert. Vor kurzem nun haben Anthony et al. über Pentacene berichtet, die Elektronenakzeptoreinheiten enthalten wie Cyano- (**184**) oder Trifluormethylgruppen (**185**), und diese zusammen mit P3HT als Donor als n-Typ-Materialien in BHJ-Solarzellen eingesetzt.^[232] Die für die



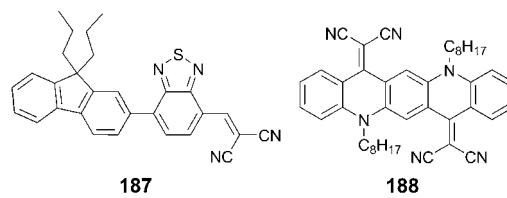
Solarzellenherstellung am besten geeignete Lösungsmittel-mischung war Toluol/Dichlorbenzol (10:3, v/v). Eine P3HT:**184**-Solarzelle (1:1) lieferte $V_{OC} = 0.84$ V, $J_{SC} = 3.56$ mA cm $^{-2}$, einen FF von 0.42 und eine PCE von 1.3 %. Die analoge P3HT:**185**-Solarzelle ergab $V_{OC} = 0.80$ V, $J_{SC} = 3.17$ mA cm $^{-2}$, einen FF von 0.50 und eine PCE von nahezu 1.3 %. Die Autoren schlossen daraus, dass die Anordnung der Pentacenmoleküle im Kristall in einer „Sandwich-Fischgrat-Form“ einer der wichtigen Faktoren für bessere Solarzellenleistung ist.

Wudl et al. berichteten über das Potenzial des Bifluorenylidenderivats **186** als Akzeptormaterial der neuen Ge-



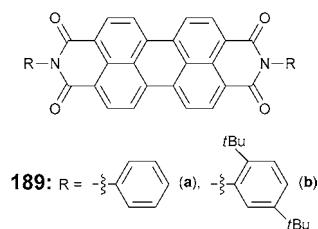
neration. Die Reduktion der C9-C9'-Bindung in **186** durch Addition eines Elektrons baute die sterische Spannung entlang der Doppelbindung ab, und so erreichte das System 14π -Elektronen-Aromatizität. Die Solarzelle der Zusammensetzung ITO/PEDOT:PSS/P3HT:**186**/Ba/Al lieferte $V_{OC} = 1.1$ V, $J_{SC} \approx 4$ mA cm $^{-2}$, einen FF von 0.40 und eine PCE von ungefähr 1.7 %.^[233]

Das DCV-substituierte Fluoren-Benzothiadiazol-Oligomer **187** wurde ebenfalls als n-leitendes Material in OSCs eingesetzt.^[234] Durch das Anbringen der DCV-Einheit wird die Elektronenaffinität der Verbindung erhöht. P3HT:**187**-BHJ-Solarzellen (1:1) zeigten eine PCE von 0.58% nach Tempern bei 65 °C. BHJ-Solarzellen mit einem optimierten Akzeptoranteil von 67 Gew.-% (das entspricht einem D:A-Verhältnis von 1:2) wiesen eine Gesamteffizienz von 0.73% mit $J_{SC} = 2.4 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC} = 0.62 \text{ V}$ und einem FF von 0.49 auf. Wegen der niedrigen Glasübergangstemperatur des Oligomers **187** ($T_g = 62 \text{ }^\circ\text{C}$) führte das Tempern der Solarzelle bei 65 °C zu einer Erhöhung der Molekülordnung in der Akzeptorphase.



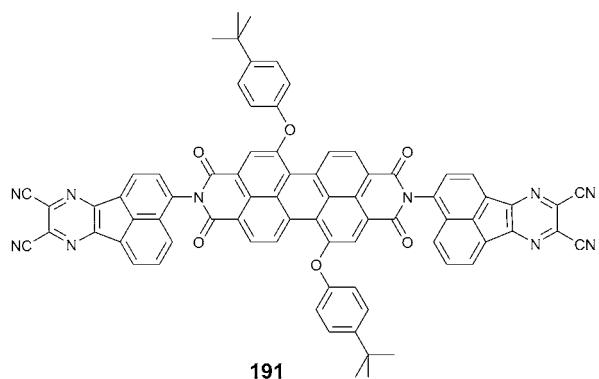
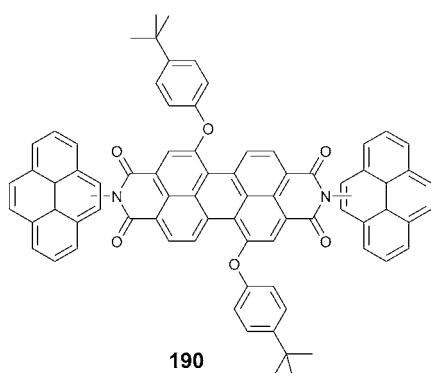
Wang et al. verwendeten das DCV-substituierte Chinacridon-derivat **188** als n-Typ-Material in BHJ-Solarzellen und P3HT als Donor.^[235] Das Chinacridon absorbiert stark von 550 bis 700 nm, ein Bereich, in dem die Absorptionen von P3HT und PCBM schwach sind. Das durch UPS bestimmte HOMO-Energieniveau von **188** liegt bei -5.9 eV. Das LUMO-Energieniveau (-4.1 eV) wurde aus dem HOMO-Energieniveau und der optischen Bandlücke in dünnen Filmen berechnet. Wegen der schlechten Löslichkeit von **188** in *o*-Dichlorbenzol wurde der Blend-Film für die Solarzellenfabrikation aus einer Chloroform/*o*-Dichlorbenzol-Mischung hergestellt. BHJ-Solarzellen mit der Schichtfolge ITO/PEDOT:PSS/P3HT:**188**/LiF/Al zeigten eine PCE von 1.57% ($J_{SC} = 5.7 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC} = 0.48 \text{ V}$, FF: 0.57).

Bei der Suche nach Akzeptormaterialien, die nicht auf Fullerenen basieren, wurden auch Peryleniimide hergestellt und wegen ihres n-Typ-Charakters und ihrer breiten Absorption im sichtbaren Bereich in OSCs getestet. Jabbour et al. haben Solarzellen unter Verwendung der Perylene **10** und **189** als Akzeptoren und mit PdPc als Donor gebaut.^[236]



Wegen der panchromatischen Absorption des Blends deckte das EQE-Spektrum der Zelle die Region von 400 bis 800 nm, mit einem Maximum von ungefähr 40 % bei 600 nm, ab. Mit **10** als Akzeptor erreichte die Zelle einen PCE von 2.0 %, während mit **189a** und **189b** nur 1.0 bzw. 1.1 % erhalten wurde. Die **10** und **189a** enthaltenden Zellen erzeugen ähnliche J_{SC} -Werte von 5 mA cm^{-2} , während der J_{SC} -Wert von **189b**-basierten Zellen geringer ist (3 mA cm^{-2}). Die geringere PCE der auf **189a** basierenden Zelle war eine Folge ihres geringeren FF (40 % gegenüber 63 % bei der auf **10** basierenden Zelle). Gründe für diesen Unterschied in der photovoltaischen Leistungsfähigkeit könnten eine stärkere Rekombination an der Grenzfläche und/oder ein schlechtes intermolekulares Packungsverhalten sowie eine niedrigere Ladungsträgermobilität sein.

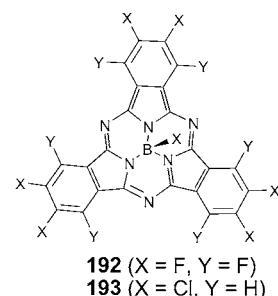
Vor kurzem haben Sharma et al. die Perylendiimide **190** und **191** synthetisiert und diese in Verbindung mit unterschiedlichen niedermolekularen Donormaterialien in BHJ-Solarzellen getestet.^[237,238] Das terminal mit (4-Nitrophenyl)-



cyanovinylen-Gruppen substituierte *p*-Phenylenvinylene-Oligomer **84** und das Dithienylbenzosenelenadiazol-Oligomer **83** wurden als Donoren eingesetzt. Eine Solarzelle der Zusammensetzung ITO/PEDOT/**84:190** (1:3.5)/Al erbrachte eine PCE von 1.87 % mit einem hohen V_{OC} -Wert von 0.98 V. Das Einfügen einer dünnen ZnO-Schicht zwischen den Blend und die Al-Kathode erhöhte die Effizienz der Solarzelle weiter auf 2.46 %, was sich auf eine bessere Lichtabsorption durch die aktive Schicht wegen der optischen Interferenz zwischen dem einfallenden Licht und dem von der Al-Kathode reflektierten Licht zurückführen ließ.^[237] Die PCE wurde durch Tempern weiter auf 3.17 % verbessert; die anderen Kenngrößen waren dann $J_{SC} = 6.3 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC} = 0.95 \text{ V}$ und ein FF von 0.53. **83:191**-BHJ-Solarzellen (1:1) ergaben eine PCE von 1.28 %, die auf 3.88 % stieg, wenn der Blend 20 min bei 100°C getempert wurde. Diese Verbesserung folgte aus einer Erhöhung von J_{SC} von 2.9 auf 8.3 mA cm^{-2} und des FF von 0.43 auf 0.52.^[238]

Torres et al. testeten das perfluorierte Bor(SubPc) **192** als Elektronenakzeptor in vakuumprozessierten Doppelschicht-solarzellen mit der Zellarchitektur ITO/SubNc oder SubPc/**192:12**/Al.^[162] Die mit dem SubNc **117** oder dem SubPc **118** als Donoren hergestellten Solarzellen ergaben PCEs von 0.63 bzw. 0.96 %. Die geringere Leistung der SubNc-Solarzelle war hauptsächlich den niedrigeren V_{OC} -Werten und FFs zuzuschreiben.

Über einen anderen niedermolekularen Akzeptor berichteten Jones et al., die das chlorierte SubPc **193** als Akzeptor und das SubPc **118** als Donor einsetzen.^[239] Die HOMO/LUMO-Energieniveaus von **193** liegen bei -5.8 bzw. -3.7 eV und damit 0.3 eV tiefer als die Energieniveaus des



Donors **118**. Vakuumprozessierte BHJ-Solarzellen der Zusammensetzung ITO/MoO_x/**118/193/12**/Al wiesen eine hohe PCE von 2.68 % mit einem FF von 0.58 und einem J_{SC} -Wert von 3.53 mA cm^{-2} auf, was auf ausreichende HOMO-LUMO-Abstände in der Grenzschicht für eine effektive Excitonendissoziation hindeutet. Zudem erhielt man mit der Solarzelle wegen des maximalen Abstands zwischen dem HOMO-Energieniveau des Donors und dem LUMO-Energieniveau des Akzeptors ($I_G = 1.8 \text{ eV}$) einen V_{OC} -Wert von 1.31 V, deutlich mehr als mit dem vollständig fluorierten Derivat **192** (0.94 V). Diese Differenz lässt sich mit der großen Verschiebung der Grenzorbitalenergien von **192** gegenüber **193** erklären. Die MoO_x-Schicht wurde eingesetzt, um die Locheextraktion an der ITO-Elektrode zu vereinfachen, und **12** wurde als Excitonensperrschicht an der Al-Elektrode verwendet.

Unter den molekularen n-Halbleitern sind C₆₀ und seine Derivate wie **160** oder **172** die meistverwendeten Akzeptoren in vakuum- oder lösungsprozessierten OSCs. In den letzten Jahren konnten die Leistungen verbessert werden, indem Bisaddukte wie die Indenderivate **168** und **174** mit höheren V_{OC} -Werten statt der entsprechenden Monoaddukte eingesetzt wurden. Erst vor kurzem berichtete die Holmes-Gruppe über eine einfache Synthese von PCBM- und Indenofulleren-Derivaten mit einem Durchflussverfahren. Durch Variieren der Zuflusszeit, der Temperatur und der Eduktverhältnisse wurden die Ausbeuten und Reaktionszeiten im Vergleich zu konventionellen Batch-Verfahren bedeutend verbessert.^[240] Die dreidimensionale Form und die ausgezeichneten Elektronentransporteigenschaften der Fullerenderivate führen zu einer enormen Leistungssteigerung in BHJ-Solarzellen gegenüber zweidimensionalen Systemen wie den Perylenen oder eindimensionalen π -konjugierten Molekülen mit tiefliegenden LUMO-Energieniveaus.

7. Neueste Entwicklungen

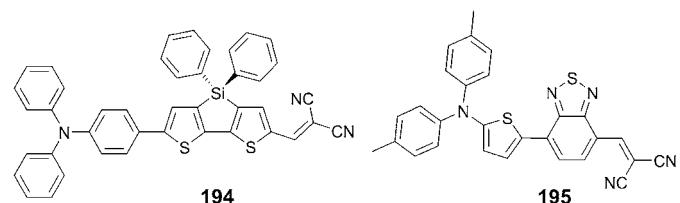
Im Folgenden möchten wir kurz die Fortschritte auf dem Gebiet organischer Solarzellen, die auf niedermolekularen Verbindungen basieren, vorstellen, über die seit dem ersten Einreichen dieser Übersicht berichtet wurde.

Bei den vakuumprozessierten OSCs konnte die Gruppe um Würthner und Meerholz die Effizienz für den Merocyaninfarbstoff **137** von (4.5 ± 0.4) auf $(5.8 \pm 0.3)\%$ steigern, indem sie im Vakuum aufgedampftes MoO₃ anstelle von PEDOT:PSS als Lochleiterschicht verwendete (Tabelle 9).^[241] Dadurch erhöhte sich auch der V_{OC} -Wert von 0.77 auf 0.96 V.

Dieses Ergebnis zeigt deutlich den Einfluss der Austrittsarbeit der Anode auf die Zelleistung (die Austrittsarbeit von MoO_3 ist -5.3 eV, die von PEDOT:PSS -5.1 eV). Das tiefliegende Valenzband von MoO_3 verbessert die Lochsammelleigenschaften des Donors, während das hochliegende Leitungsband als Elektronenbarriere fungiert. Überraschenderweise verringerte sich die Effizienz bei der Verwendung von C_{70} anstelle von C_{60} aus unbekannten Gründen auf 1.4% .

Wong et al. berichteten über die zwei D-A-Farbstoffe **194** und **195**, die in dünnen Filmen Absorptionsmaxima bei 542 bzw. 684 nm aufweisen.^[242,243] Die rotverschobene Absorption von **195** ist eine Folge des stark elektronenziehenden Charakters des DCV-substituierten 2,1,3-Benzothiadiazolrests. In einer gemischten P/B-HJ-Zelle erzielte das Oligomer **194** eine Effizienz von 2.7% , die durch Verwendung von C_{70} als Akzeptor auf 3.8% erhöht werden konnte (Tabelle 9).^[242] Bei

einer ähnlichen Zellarchitektur erzielte der Farbstoff **195** mit C_{60} als Akzeptor eine Effizienz von 4.4% . Diese konnte durch C_{70} als Elektronenakzeptor auf bemerkenswerte 5.8% ge-



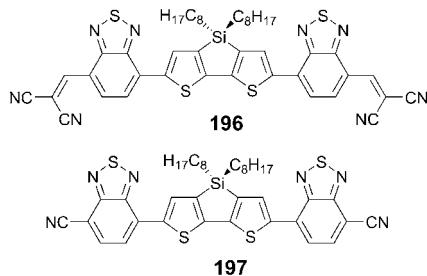
steigert werden.^[243] Die ähnlichen FFs für alle Zellen wurden ähnlichen Blend-Morphologien und Ladungsträgerperkolationsnetzwerken zugeschrieben, und die höheren J_{SC} -Werte

Tabelle 9: Photovoltaikparameter von vakuum- und lösungsprozessierten OSCs auf Basis niedermolekularer Verbindungen.

Zellarchitektur	Zelltyp	J_{SC} [mA cm $^{-2}$]	V_{OC} [V]	FF	η [%]	Lichtintensität [mW cm $^{-2}$]	Lit.
ITO/MoO ₃ (20 nm)/ 137:6 (1:1)/ 18 (6 nm)/Ag	BHJ	12.6	0.97	0.48	5.8	100	[241]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 137:C₆₀ (1:1)/ 18 (6 nm)/Ag	BHJ	12.5	0.80	0.45	4.5	100	[241]
ITO/MoO ₃ (30 nm)/ 194 (3 nm)/ 194:6 (1:1, 35 nm)/ 6 (20 nm)/ 12 (10 nm)/Ag	P/B-HJ	6.6	0.88	0.46	2.7	100	[242]
ITO/MoO ₃ (30 nm)/ 194 (3 nm)/ 194:C₇₀ (1:1, 35 nm)/ C₇₀ (10 nm)/ 12 (10 nm)/Ag	P/B-HJ	9.5	0.83	0.48	3.8	100	[242]
ITO/MoO ₃ (30 nm)/ 195 (7 nm)/ 195:6 (1:1, 40 nm)/ C₆₀ (20 nm)/ 12 (10 nm)/Ag	P/B-HJ	11.4	0.80	0.48	4.4	100	[243]
ITO/MoO ₃ (30 nm)/ 195 (7 nm)/ 195:C₇₀ (1:1, 40 nm)/ C₇₀ (7 nm)/ 12 (10 nm)/Ag	P/B-HJ	14.7	0.79	0.50	5.8	100	[243]
ITO/MoO ₃ (5 nm)/ 196 (10 nm)/ 6 (35 nm)/ 12 (10 nm)/Ag	PHJ	0.7	0.43	0.24	0.1	100	[244]
ITO/MoO ₃ (5 nm)/ 197 (10 nm)/ 6 (35 nm)/ 12 (10 nm)/Ag	PHJ	4.2	1.02	0.54	2.3	100	[244]
ITO/MoO ₃ (5 nm)/ 197 (7 nm)/ 197:6 (40 nm)/ C₆₀ (20 nm)/ 12 (10 nm)/Ag	P/B-HJ	5.8	1.05	0.38	2.3	100	[244]
ITO/MoO ₃ (5 nm)/ 197 (7 nm)/ 197:C₇₀ (40 nm)/ C₇₀ (7 nm)/ 12 (10 nm)/Ag	P/B-HJ	7.8	1.03	0.34	2.8	100	[244]
ITO/ 6 (15 nm)/ 27:6 (20 nm)/ 22 (5 nm)/ 22:NDP9 (50 nm)/NDP9 (1 nm)/Au	BHJ	7.9	1.02	0.43	3.5	99	[245]
ITO/ 6 (15 nm)/ 198:6 (20 nm)/ 22 (5 nm)/ 22:NDP9 (50 nm)/NDP9 (1 nm)/Au	BHJ	6.5	0.99	0.48	3.1	92	[245]
ITO/ C₆₀ (15 nm)/ 199:6 (20 nm)/ 22 (5 nm)/ 22:NDP9 (50 nm)/NDP9 (1 nm)/Au	BHJ	7.5	1.0	0.39	2.9	101	[245]
ITO/ 6 (15 nm)/ 200:6 (20 nm)/ 22 (5 nm)/ 22:NDP9 (50 nm)/NDP9 (1 nm)/Au	BHJ	5.8	0.95	0.46	2.5	105	[245]
ITO/PEDOT:PSS/ 201 (20 nm)/ 6 (50 nm)/ 12 (10 nm)/Al	PHJ	5.8	0.92	0.72	3.9	100	[246]
ITO/PEDOT:PSS/ 52 (10 nm)/ 201 (10 nm)/ 6 (50 nm)/ 12 (10 nm)/Al	PHJ	7.2	0.93	0.74	5.0	100	[246]
ITO/ 47 (8.5 nm)/ 6 (40 nm)/ 12 (10 nm)/Al	PHJ	5.6	0.59	0.51	1.8	100	[247]
ITO/ 202 (8.5 nm)/ 6 (40 nm)/ 12 (10 nm)/Al	PHJ	6.7	0.82	0.59	3.2	100	[247]
ITO/ 203 (8.5 nm)/ 6 (40 nm)/ 12 (10 nm)/Al	PHJ	5.1	0.86	0.57	2.5	100	[247]
ITO/MoO ₃ (8 nm, bei 90°C getempert)/ 203 (20 nm)/ 6 (40 nm)/ 12 (10 nm)/Ag	PHJ	10.0	0.90	0.64	5.7	100	[248]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 204:160 (50-60 nm)/Al	BHJ	5.8	0.96	0.41	2.3	100	[249]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 205:160 (50-60 nm)/Al	BHJ	8.3	0.94	0.38	3.0	100	[249]
ITO/MoO ₃ (20 nm)/ 205:172 /Ba/Ag	BHJ	10.2	1.0	0.44	4.5	100	[249]
ITO/HIL/ 206:172 (3:2, 85 nm)/Al	BHJ (nicht nachbearbeitet)	3.7	0.74	0.27	0.7	100	[250]
ITO/HIL/ 206:172 (3:2, 85 nm)/Al	BHJ (getempert)	10.9	0.70	0.42	3.2	100	[250]
ITO/PEDOT:PSS/ 207:160 (1.5:1, 75 nm)/LiF (1 nm)/Al	BHJ	11.3	0.84	0.42	4.0	100	[251]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 208:160 (1:0.5)/Ca/Al	BHJ	9.9	0.88	0.51	4.5	100	[252]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 209:160 (1:0.5)/Ca/Al	BHJ	10.7	0.86	0.55	5.1	100	[252]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 210:160 (1:0.5)/Ca (20 nm)/Al	BHJ	9.9	0.93	0.49	4.5	100	[252]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 211:160 (1:0.8, 130 nm)/LiF (0.8 nm)/Al	BHJ	11.5	0.80	0.64	5.8	100	[253]

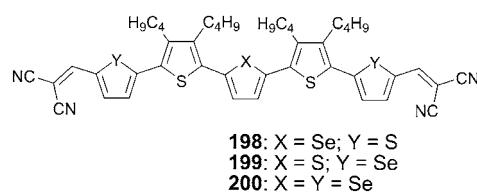
für die Zellen mit **195** wurden mit dessen gegenüber **194** rotverschobener Absorption begründet.

Die Farbstoffe **196** und **197** vom A-D-A-Typ, die endständige DCV- bzw. Cyanogruppen enthalten, die wiederum an eine elektronenziehende 2,1,3-Benzothiadiazoleinheit gebunden sind, wurden ebenfalls in vakuumprozessierten OSCs eingesetzt.^[244] Die mittels UPS-Messungen bestimmten HOMO-Energien dieser Farbstoffe betrugen -5.8 bzw. -5.4 eV. Vakuumprozessierte Doppelschichtzellen mit **196**



oder **197** lieferten Effizienzen von 0.1 bzw. 2.3% (Tabelle 9). Der Hauptgrund für die geringere PCE von **196** war sein niedrigliegendes LUMO (-3.92 eV), woraus ein ineffizienter Elektronentransfer vom LUMO des Donors zum LUMO von C_{60} resultierte. Die Verwendung von C_{70} in Doppelschichtzellen mit **197** verbesserte die Zelleistung nicht (PCE: 1.9%). Dies ist hauptsächlich dem niedrigeren FF von C_{70} geschuldet (0.41 gegenüber 0.54 für C_{60}), der mit der geringeren Elektronenbeweglichkeit in C_{70} erklärt wurde. Mit dem Farbstoff **197** wurden auch P/B-HJ-Zellen hergestellt, die Effizienzen von 2.3% mit C_{60} bzw. 2.8% mit C_{70} als Akzeptor ergaben (Tabelle 9). Die J_{SC} -Werte wurden durch die EQE-Spektren bestätigt. In einer optimierten Zelle mit einem höheren C_{70} -Gehalt (**197**: C_{70} , $1:1.5$) konnte die Effizienz auf 3.7% verbessert werden.

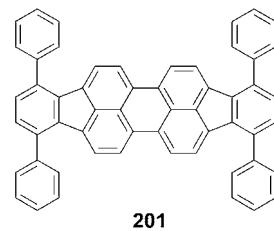
Wir haben eine Reihe neuer DCV-substituierter Quinquechalcogenophene hergestellt (**198**–**200**) und als Donormaterialien in vakuumprozessierten OSCs verwendet.^[245] Der



Ersatz von Thiophen- durch Selenopheneinheiten führte zu einer bathochromen Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande. Die HOMO/LUMO-Energieniveaus wurden durch elektrochemische Messungen bestimmt und liegen im Bereich von -5.6 bzw. -3.8 eV. Trotz breiterer und intensiver Absorption der selenophenhaltigen Farbstoffe zeigten vakuumprozessierte BHJ-Solarzellen mit ihnen als Donoren und C_{60} als Akzeptor etwas geringere Effizienzen als die mit der Thiophen-Referenzverbindung **27** (3.5%); sie lagen aber immer noch in einem guten Bereich von 2.5 – 3.1% (Tabelle 9). Interessanterweise sinkt die Effizienz mit steigendem

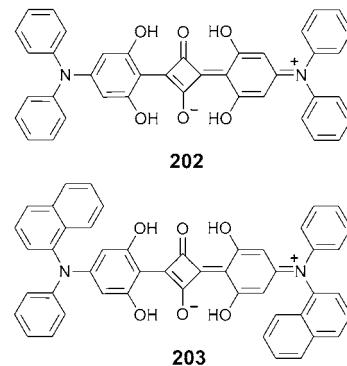
Selenophengehalt im Cooligomer. Photolumineszenzuntersuchungen der Blend-Schichten deuteten auf eine bei den Oligomeren **198**–**200** weniger ausgeprägte Donor-Akzeptor-Phasentrennung als bei der Referenzverbindung **27** hin.

Hirade und Adachi berichteten über eine PCE von 3.9% unter Verwendung des Tetraphenyldiindenoperylens **201** als Elektronendonator mit C_{60} als Elektronenakzeptor und PEDOT:PSS als anodischer Pufferschicht. Um die Excitonfängereigenschaft von PEDOT:PSS zu unterdrücken,



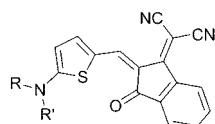
führten die Autoren eine 10 nm dicke Schicht der Verbindung **52** an der Donor/PEDOT:PSS-Grenzfläche ein. Durch eine Kombination von Excitonensperrschichten sowohl an der Anode als auch an der Kathode konnte die Zelleffizienz auf $(5.04 \pm 0.2)\%$ gesteigert werden (Tabelle 9).^[246]

Forrest et al. entwickelten die Squarainfarbstoffe **202** und **203** für lösungsprozessierte OSCs.^[247] In beiden ist die Absorption gegenüber der des Squarains **47**, das *N*-Alkylgrup-



pen enthält, breiter und rotverschoben ($\Delta_{abs} = 12$ – 22 nm). OSCs mit **202** oder **203** als Donoren und C_{60} als Akzeptor zeigten sowohl signifikant höhere V_{OC} -Werte als auch einen besseren Ladungsträgertransport als die mit dem Squarain **47**. Die höheren V_{OC} -Werte (0.23 – 0.27 V) folgen aus dem Absinken des HOMO-Energieniveaus um 0.2 eV . Die PCEs für Zellen mit **202**, **203** und **47** sind 3.2 , 2.5 bzw. 1.8% (Tabelle 9). Die Zellarchitektur wurde für den Farbstoff **203** durch eine MoO_3 -Pufferschicht und eine Silberkathode weiter optimiert.^[248] Die frisch hergestellte Zelle lieferte $J_{SC} = 8.7\text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC} = 0.84\text{ V}$, einen FF von 0.64 und somit eine PCE von 4.6% . Die Effizienz wurde auf 5.7% verbessert, indem die Donorschicht unter Stickstoff 10 min bei 90°C getempert wurde. Anschließend wurden C_{60} , **12** und die Silberkathode aufgedampft.

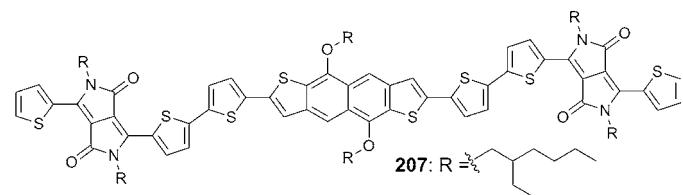
Würthner, Meerholz et al. erhielten mit den hochgradig dipolaren D-A-Merocyaninfarbstoffen **204** und **205** Effizienzen von 2.3 bzw. 3.0%.^[249] Der Grund für die höhere Effizienz



204: $R = R' = C_4H_9$
205: $R = C_2H_5, R' = C_4H_9$

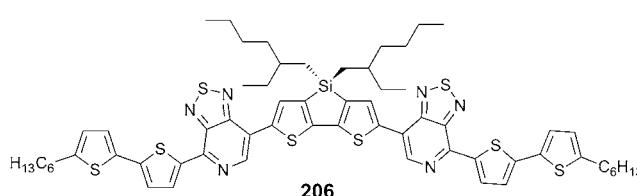
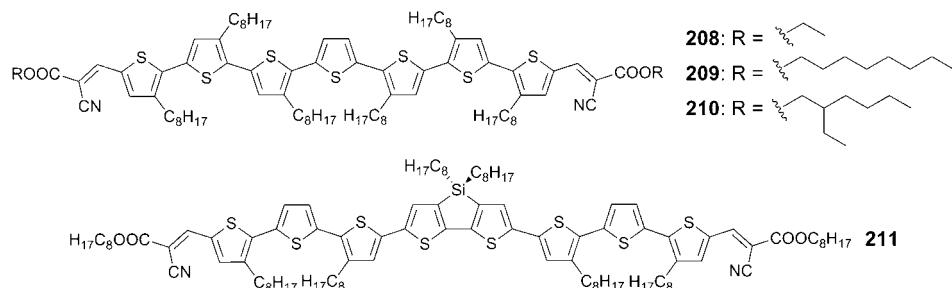
mit **205** ist ein starker Anstieg des Photostroms. Wurde **160** durch **172** ersetzt und MoO_3 als Pufferschicht verwendet, stieg die PCE mit **205** auf 4.5%, was belegt, dass dipolare Farbstoffe durchaus zu effizienten OSCs führen können (Tabelle 9). Eine Einkristallstrukturanalyse offenbarte zentrosymmetrische dimere Einheiten, woraus eine Auslöschung der Dipolmomente resultiert. Dieses spezielle Beispiel supramolekularer Organisation erklärt die hervorragenden Effizienzen von Merocyaninfarbstoffen in organischen Solarzellen. Dieses aktuelle Ergebnis zeigt, dass die Organisation in anti-parallele Aggregate sehr wichtig ist, um die große energetische Unordnung, die durch die Dipolarität der Merocyaninfarbstoffe verursacht wird, zu vermeiden.

Von Bazan et al. wurde das Donor-Oligomer **206** synthetisiert, in dem ein Dithienosilolkern an den α -Positionen mit Hexylbithienylthiadiazolopyridin-Einheiten funktionalisiert ist.^[250] Der Farbstoff hat sein Absorptionsmaximum in Lösung bei 625 nm und in dünnen Filmen bei 720 nm, woraus eine



Filme wurde der Bildung von notwendigen BHJ-Domänen und der hohen optischen Absorbanz des Moleküls zugeschrieben.^[251]

Es wurden auch octylsubstituierte Septithiophene mit endständigen Alkylcyanoacrylat-Gruppen (**208–210**) hergestellt und in BHJ-Zellen getestet, um die Auswirkungen der terminalen Alkylketten zu untersuchen.^[252] Die Farbstoffe **208** und **210** mit Ethyl- bzw. Ethylhexylketten erreichten PCEs um 4.5%, während die Effizienz des Oligomers **209** mit *n*-Octylketten bei 5.1% lag (Tabelle 9). Dieses Ergebnis wurde mit einem sich besser durchdringenden Netzwerk, ausgeglichenen Ladungstransport und effizientem Grenzflächenkontakt zwischen aktiver Schicht und Ca/Al-Kathode begründet. Mit einer LiF/Al-Kathode dagegen lieferten die **209:160**-Zellen (1:0.5) eine geringere Effizienz von 3.9%, mit



optische Bandlücke von 1.51 eV resultiert. Mit **172** als Akzeptor erreichte die ungetemperte Zelle eine Effizienz von 0.7%. Durch zweiminütiges Temperiern bei 110°C konnte diese auf 3.2% verbessert werden (Tabelle 9). Leitende und photoleitende Rasterkraftmikroskopie, dynamische Sekundäärionenmassenspektrometrie und Röntgenweitwinkelstreuung unter streifendem Einfall zeigten, dass das Temperiern zu erhöhter molekularer Ordnung in der Donorphase und verbesserten elektronischen Eigenschaften führte.

Marks et al. synthetisierten das Naphthodithiophen-Diketopyrrolopyrrol-Donormaterial **207**, das in Kombination mit **160** nach zehnminütigem Temperiern bei 110°C Effizienzen von 4% lieferte, während die PCE der ungetemperten Zelle nur bei 1% lag. Die verbesserte Effizienz der getemperten

einem FF von 0.49 sowie $V_{OC} = 0.84$ V und $J_{SC} = 9.4$ mA cm⁻². Ein Grund hierfür könnten Kontaktprobleme an der Grenzfläche zwischen aktiver Schicht und Elektrode sein. Die Gruppe um Chen erzielte eine Effizienz von 5.8% mit dem Oligothiophen-Donor **211**, der einen Dithienosilolkern enthält.^[253] Das optimierte Massenverhältnis von **211** zu **160** betrug 1:0.8. Das Ergebnis wurde einer guten Filmqualität zugeschrieben, wodurch sich ein ideales nanoskaliges sich durchdringendes Netzwerk für den Ladungstransport zu den Elektroden ergab. Alle Moleküle liegen in dünnen Filmen in Form wohlorganisierter Strukturen vor, wie durch Röntgenbeugung gezeigt wurde.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben hier eine systematische Übersicht über die neuesten Fortschritte beim Design und bei der Entwicklung von niedermolekularen/oligomeren organischen Halbleitern und über ihre Anwendung in organischen Solarzellen, die mittels Vakuum- oder Lösungsprozessierung oder einer Kombination aus beiden hergestellt wurden, vorgelegt. Die

bemerkenswerte Leistung, die mit diesen strukturell definierten Materialien erreicht wurde, hat zur schnellen Entwicklung von OSCs beigetragen. Aufgrund ihres monodispersen Charakters bieten organische niedermolekulare Verbindungen im wahrsten Sinne des Wortes unbegrenzte strukturelle Möglichkeiten, die große Auswahl an Eigenschaften wie molekulare Funktionalität, Starrheit, Stapelung, starke intermolekulare (π - π) Wechselwirkungen zu verbessern und – am wichtigsten – eine eindeutig definierte Struktur und hohe Reinheit zu erreichen. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Materialien können leicht durch Veränderung ihrer chemischen Strukturen und Funktionalitäten fein abgestimmt werden.

In Tabelle 10 sind zusammenfassend die Photovoltaikleistungen ($\geq 5\%$) der „Sieger“-Oligomere/Farbstoffe aufgelistet, die in optimierten vakuum- und lösungsprozessierten OSCs verwendet wurden. Das Gebiet entwickelt sich derart dynamisch, dass 6 von 12 Beispielen erst in den letzten 3–4 Monaten publiziert wurden und es noch vor einem Jahr sehr wenige Beispiele für Effizienzen über 5 % gab. Obwohl es unmöglich ist, eine präzise Beziehung zwischen der Molekülstruktur und der Solarzellenleistung zu gewinnen – was vor allem Chemiker gerne sehen würden –, haben wir versucht, Trends abzuleiten, die als grobe Richtlinie für die vernünftige Entwicklung von neuen und besseren Materialien für SMSCs herangezogen werden können.

Bevor die Frage der geeigneten Strukturen diskutiert werden kann, muss das günstigste Solarzellendesign klar sein. Am besten eignet sich eine Tandemarchitektur, die aus mehreren Schichten besteht und am besten mittels Vakuumtechnik aufgebaut werden kann. Das Mischen von p- und n-Halbleitern in Bulk-Heteroübergängen (BHJs) bietet ebenfalls nachvollziehbare Vorteile gegenüber planaren Heteroübergängen (PHJs), da größere p-n-Grenzflächen erreicht werden und eine höhere Chance zur Excitonenbildung und -trennung gegeben ist. Unter den Prozessierungsmöglichkeiten – im Vakuum oder aus Lösung – scheint die Herstellung im Vakuum wegen ihrer definierteren Bedingungen erfolgreicher zu sein (siehe Abschnitt 5). Aber vor kurzem zeigten hervorragend lösungsprozessierte und kombiniert lösungs-/vakuumprozessierte Solarzellen ebenfalls exzellente Leistungen. Auch wenn Lösungsprozessierung aufgrund des geringeren Zeitaufwands und der geringen Prozessierungskosten vorteilhafter scheint, bietet nur die Abscheidung aus dem Vakuum die Möglichkeit, Multischichtsolarzellenstrukturen mit hoher struktureller Ordnung herzustellen. Dagegen ist die Herstellung von Multischichtsolarzellenstrukturen im Falle der lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen noch immer eine große Herausforderung. Jedoch scheinen sich die beiden Konzepte nicht gegenseitig auszuschließen, da sich beide Varianten schon gut etabliert haben. Es scheint, dass in naher Zukunft beide Technologien mit ihren spezifischen Vorteilen und Problemen nebeneinander bestehen werden. Obwohl Effizienz und Lebensdauer sowohl der lösungs- als auch der vakuumprozessierten Solarzellen im Hinblick auf High-End-Anwendungen noch weiter verbessert werden können und müssen, werden diese Hindernisse bald überwunden sein, wenn die momentane Geschwindigkeit, mit der Fortschritte gelingen, anhält.

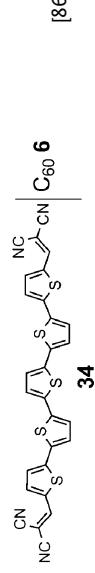
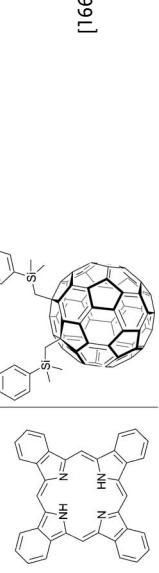
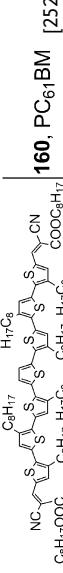
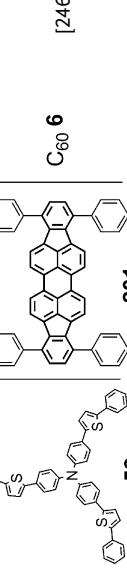
Wenn man die neueste, aber noch nicht in einer wissenschaftlichen Zeitschrift veröffentlichte Heliatek-Rekordzelle mit einer PCE von 9.8 %^[27] außer Acht lässt, ist der derzeitige Rekordhalter eine ähnlich konstruierte, von der Leo-Arbeitsgruppe, Heliatek und BASF hergestellte Tandemzelle aus Einzelübergangs-Solarzellen, die aus fluoriertem F4-ZnPc (**212**) und C₆₀ (**6**) bestehen, mit einer zertifizierten Effizienz von (6.07 \pm 0.24) % auf einer Fläche von ungefähr 2 cm² (Tabelle 10).^[254] Diese Tandemzelle zeichnet sich durch die komplementäre Absorption der Farbstoffe aus, die zur Abdeckung des gesamten sichtbaren Bereichs des Sonnenspektrums (350–800 nm) führt. Tatsächlich wurden in dieser Tandemzelle die optimierten Einzelschichtzellen **212/6** (3.9 %) und **32/6** (4.3 %) kombiniert, und p-dotiertes **19** und n-dotiertes **6** wurden als Rekombinationskontakt aufeinander aufgedampft. Hieraus resultierten eine beinahe vollständige Addition der V_{OC}-Werte der Einzelzellen und ein hoher FF für die Tandemzelle. Der hohe FF, der mit dem Einzelübergang und mit der Tandemsolarzelle erreicht wurde, deutet darauf hin, dass die Rekombinationskontakte an der Grenzfläche zwischen den beiden Einzelzellen und unter der Al-Elektrode ein ideales ohmsches Verhalten zeigen. Bisher wurde in anderen vakuumprozessierten Tandemzellen für gewöhnlich dieselbe Farbstoff in beiden Einzelzellen verwendet,^[61,62,255,256] während lösungsprozessierte Solarzellen, die aus einer Kombination von zwei BHJ-Einzelzellen bestehen, Polymere mit großer und mit geringer Bandlücke enthalten.^[257,258] 2004 haben Forrest et al. über eine auf den niedermolekularen Verbindungen CuPc (**2**) und C₆₀ basierende Tandemzelle berichtet, die durch das Verknüpfen von zwei sehr effizienten (5 %) CuPc/C₆₀-Einzelzellen^[58] hergestellt wurde. Die PCE konnte somit zwar auf 5.7 %^[17] verbessert werden, aber da in beiden Einzelzellen der gleiche Absorber eingesetzt wurde, war der PCE-Anstieg nicht immens.

Die Analyse der Farbstoffstrukturen zeigt, dass sie in vier Klassen eingeteilt werden können: Neben ausgedehnten und von Natur aus stark absorbierenden π -Systemen wie den Phthalocyaninen **2** und **3**, dem Benzophorphyrin **123** und den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen **54** und **201** sind A-D-A-, D-A-D- und D-A-Systeme von Bedeutung. Generell führt die Verwendung von D-A-Konzepten zu stärkerer Absorption im sichtbaren und Nah-IR-Bereich (und zu kleinerer Bandlücke). Akzeptorsubstituierte Oligothiophene (A-D-A-Typ, **32**, **34**, **209**, **211**) gehören hier zu den vielversprechendsten Systemen, ebenso Squaraine wie **47**, der D-A-Farbstoff **195** und das polycyclische Diindenoperylen **201**. Überraschenderweise zeigen die unsymmetrischen und dipolaren Merocyanine (D-A-Typ, **137**) ebenfalls exzellente Leistungen in SMSCs.

Alle in Tabelle 10 aufgeführten „Sieger“-Systeme sind durch hervorragende Werte für die Parameter J_{SC}, V_{OC} und FF, die zur Gesamt-PCE beitragen, charakterisiert, aber trotzdem hat jedes System seine Schwachstellen und bietet Raum für Verbesserungen. Im Falle der Phthalocyanine sind die eher moderaten V_{OC}-Werte ein Rückschlag, während in den meisten anderen Systemen der Füllfaktor FF nur mäßig ist. Im ersten Fall könnte eine bessere Anpassung der HOMO/LUMO-Energieniveaus an die Energieniveaus der

Tabelle 10: Photovoltaikparameter einiger „Sieger“-Farbstoffe, mit denen vakuum- oder lösungsmittelprozessierte Solarzellen PCEs $\geq 4\%$ liefern.

Tabelle 10: (Fortsetzung)

Solarzellenarchitektur	λ_{abs} lsg [nm]	Donor Film [nm]	HOMO	LUMO	Zelltyp ^[a]	J_{sc} [mAcm ⁻²]	V_{oc} [V]	FF	η [%]	Lichtintensität [mWcm ⁻²]	Verbindungsklasse	Lit.
ITO/6:NDN1 (2 Gew.-%, 5 nm)/ 6 (15 nm)/ 34:6 (2:1) (40 nm)/ 22 (5 nm)/ 22 :NDP9 (10 Gew.-%, 10 nm)/spiro- NPB:NDP9 (10 Gew.-%, 30 nm)/NDP9 (1 nm)/Al	530	570	-5.62	-3.73	Vak, BH	11.1	0.97	0.49	5.2	102		[86]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 47:172 (1:6) (78 nm)/ 6 (4 nm)/ 12 (1 nm)/LiF (0.8 nm)/Al	650	700	-5.30	-3.40	Lsg/Vak, BH	12.0	0.92	0.50	5.2	100		[173]
ITO/PEDOT:PSS/123/123:169/169/ Nbphen/Al	—	670	—	—	Lsg, BH	10.5	0.75	0.65	5.2	100		[166]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 209:160 (1:0.5)/Ca/Al	492	580	-5.43 ^[d]	-3.59 ^[d]	Lsg, BH	10.7	0.86	0.55	5.1	100		[169]
ITO/ 2 (15 nm)/ 246 (1:1) (10 nm)/ 6 (35 nm)/ 12 (10 nm)/Ag	600, 680	630, 700	-5.20 ^[b]	-3.50 ^[c]	Vak, BH	18.0	0.54	0.61	5.0	120		[209]
ITO/PEDOT:PSS/ 52 (10 nm)/ 201 (10 nm)/ 6 (50 nm)/ 12 (10 nm)/Al	—	550	-5.50	-3.50	Vak, PH	7.2	0.93	0.74	5.0	100		[246]
												201

[a] Vak = Vakuum; Lsg = Lösung; BH = Bulk-Heteroübergang; PH = Planar-Heteroübergang; P/B-H = gemischter Planar/Bulk-Heteroübergang. [b] Die HOMO-Energie wurde durch UV-Elektronenspektroskopie erhalten. [c] Die LUMO-Energie wurde als Differenz zwischen der HOMO-Energie und der optischen Bandlücke berechnet. [d] Die Werte wurden mithilfe des Fc/Fc^+ -Wert von -5.1 eV (im Vakuum) berechnet.

Elektroden und des Fulleren-Akzeptors eine Option sein, um die Gesamtleistung zu verbessern. In den anderen Fällen hingegen sollte die molekulare Packung in der Bulkschicht, also die Ordnung und Morphologie, optimiert werden, die sich bei der Lösungsprozessierung äußerst schwer steuern lässt. In diesem Fall hängt die Morphologie merklich von der Zusammensetzung der Materialien, der Lösungsmittelart, den Bedingungen des Temperns mit Lösungsmitteldämpfen oder des thermischen Temperns und von der Verwendung von Additiven ab. Bei der Vakuumprozessierung hingegen spielen die Substrattemperatur und die Aufdampfgeschwindigkeit eine wichtige Rolle, um eine bessere Ordnung zu erhalten. Obwohl die beschriebenen Molekülsysteme schon starke Absorption aufweisen, was z. B. ein Vorteil gegenüber anorganischen Halbleitern ist, wird erwartet, dass die Solarzellenleistung durch das Entwickeln und Auswählen von Oligomeren/Farbstoffen weiter verbessert werden kann, die eine breitere Absorptionsabdeckung und geringere Bandlücke haben, um so mehr Sonnenenergie zu nutzen.

Wir haben in dieser Übersicht (oligomere) Materialien und Solarzellenkonzepte vorgestellt, die in den letzten Jahren entwickelt wurden, um die Zuverlässigkeit und Effizienz der organischen Photovoltaik zu steigern. Ein besonderes Augenmerk wurde auf aktuelle Bemühungen gelegt, die Prozessierbarkeit und die Feinjustierung von organischen Materialien zu verbessern. Für eine Verbesserung der Solarzellenleistung ist dabei von größter Wichtigkeit, die Grundlagen des Farbstoffdesigns zu überdenken. Die weitere Erforschung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen im Hinblick auf die Effizienz und Langzeitstabilität von Solarzellen würde mit Sicherheit eine weitere Verbreitung dieser Technologie fördern. Die Aufklärung des Zusammenhangs zwischen der Molekülstruktur, intermolekularen Wechselwirkungen, der Packung, der Dünnschichtmorphologie und den photophysikalischen und Photovoltaikeigenschaften des Farbstoffs wäre eine Grundvoraussetzung für weitere Fortschritte. Materialwissenschaftler haben in den letzten Jahren eine große Vielfalt an geeigneten Halbleitermaterialien entworfen und synthetisiert. Nur einige wenige darunter wurden gründlich untersucht. Möglicherweise sind die besten Materialien noch unbekannt, oder das Potenzial von bereits vorhandenen Materialien muss noch erkannt werden. Diese Übersicht sollte hilfreich sein, die Anforderungen an die Molekülstrukturen niedermolekularer Halbleiter zu beurteilen und zu formulieren sowie diese in organischen Solarzellen zu untersuchen. Es wird interessant, die weitere Entwicklung dieses Forschungsfeldes in den kommenden Jahren zu beobachten.

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Förderung unserer Arbeiten an Materialien für organische Solarzellen im Rahmen des OPEG-2010-Projekts. Wir bedanken uns zudem für die kontinuierliche, hervorragende Zusammenarbeit mit Dr. M. Pfeiffer und seinen Mitarbeitern bei der Heliatek GmbH, Dresden/Ulm, sowie mit Prof. Leo und seiner Gruppe am IAPP, Dresden. Außerdem ist es uns eine große Freude, uns bei den Mitarbeitern unseres Instituts zu bedanken, die fortlaufend zur Entwicklung von neuen Materialien für Solarzellen beitragen. Ein besonderer Dank gilt Roland Fitzner, Stefan Haid, Han-

nelore Kast und Mirjam Löbert für die Übersetzung dieser Übersicht.

Eingegangen am 4. April 2011,
veränderte Fassung am 27. Oktober 2011

- [1] A. E. Becquerel, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1839**, 561.
- [2] B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4688.
- [3] P. Mario, C. Rosaria, P. Giovanni, *ChemSusChem* **2008**, 1, 880.
- [4] J.-M. Nunzi, *C. R. Phys.* **2002**, 3, 523.
- [5] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldau, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789.
- [6] G. Dennler, M. C. Scharber, T. Ameri, P. Denk, K. Forberich, C. Waldau, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 579.
- [7] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2. Aufl., Oxford University Press, New York, **1999**.
- [8] *Organic Field-Effect Transistors* (Hrsg.: Z. Bao, J. Locklin), CRC, New York, **2007**.
- [9] *Handbook of Conducting Polymers* (Hrsg.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds), CRC, New York, **2007**.
- [10] *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies* (Hrsg.: C. Brabec, V. Dyakonov, U. Scherf), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [11] *Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics* (Hrsg.: I. F. Perepichka, D. F. Perepichka), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [12] *New Concepts in Solar Cells* (Hrsg.: P. R. Somani, M. Umeno), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [13] G. A. Chamberlain, *Solar Cells* **1983**, 8, 47.
- [14] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183.
- [15] D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 129.
- [16] P. Peumans, S. Uchida, S. R. Forrest, *Nature* **2003**, 425, 158.
- [17] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 5757.
- [18] P. R. Barry, G. Jan, H. Paul, P. Jef, *Prog. Photovoltaics* **2007**, 15, 659.
- [19] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, *Science* **2007**, 317, 222.
- [20] H. Spanggaard, F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 83, 125.
- [21] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324.
- [22] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5868.
- [23] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 864.
- [24] H.-Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, G. Li, *Nat. Photonics* **2009**, 3, 649.
- [25] L. Huo, J. Hou, S. Zhang, H.-Y. Chen, Y. Yang, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1500.
- [26] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Adv. Mater.* **2010**, 22, E135.
- [27] <http://www.heliatek.com>.
- [28] <http://www.konarka.com>.
- [29] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt Res. Appl.* **2011**, 19, 84.
- [30] H. Kiess, W. Rehwald, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, 38, 45.
- [31] W. J. Potsavage, A. Sharma, B. Kippelen, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1758.
- [32] K. Maturová, S. S. van Bavel, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, M. Kemerink, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 261.
- [33] J. J. M. Halls, J. Cornil, D. A. dos Santos, R. Silbey, D. H. Hwang, A. B. Holmes, J. L. Bredas, R. H. Friend, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 5721.

- [34] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374.
- [35] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature* **1999**, *401*, 685.
- [36] D. Braun, *Mater. Today* **2002**, *5*, 32.
- [37] V. D. Mihailescu, J. K. J. van Duren, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, J. M. Kroon, M. T. Rispens, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 43.
- [38] V. D. Mihailescu, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom, C. Melzer, B. de Boer, J. K. J. van Duren, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 795.
- [39] P. B. Miranda, D. Moses, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 081201.
- [40] *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices* (Hrsg.: S.-S. Sun, N. S. Sariciftci), CRC, New York, **2005**.
- [41] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15.
- [42] K. Walzer, B. Männig, M. Pfeiffer, K. Leo, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1233.
- [43] E. Bundgaard, F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 954.
- [44] G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1323.
- [45] B. Kippelen, J.-L. Brédas, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 251.
- [46] F. G. Brunetti, R. Kumar, F. Wudl, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2934.
- [47] C. Li, M. Liu, N. G. Pschirer, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6817.
- [48] A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, B. A. Gregg, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6689.
- [49] B. Walker, C. Kim, T.-Q. Nguyen, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 470.
- [50] C. W. Tang, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2139.
- [51] A. K. Ghosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 5982.
- [52] D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. Feng, E. L. Stogryn, P. E. Purwin, R. F. Shaw, C. Fishman, *Appl. Phys. Lett.* **1978**, *32*, 495.
- [53] L. Onsager, *Phys. Rev.* **1938**, *54*, 554.
- [54] G. Bottari, G. de La Torre, D. M. Guldin, T. Torres, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6768.
- [55] A. Yakimov, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1667.
- [56] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3013.
- [57] S. Uchida, J. Xue, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 4218.
- [58] J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 66.
- [59] D. Gebeyehu, B. Männig, J. Drechsel, K. Leo, M. Pfeiffer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *79*, 81.
- [60] J. Drechsel, B. Männig, F. Kozlowski, D. Gebeyehu, A. Werner, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, *Thin Solid Films* **2004**, *451*–452, 515.
- [61] B. Männig, J. Drechsel, D. Gebeyehu, P. Simon, F. Kozlowski, A. Werner, F. Li, S. Grundmann, S. Sonntag, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, H. Hoppe, D. Meissner, N. S. Sariciftci, I. Riedel, V. Dyakonov, J. Parisi, *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 1.
- [62] J. Drechsel, B. Männig, F. Kozlowski, M. Pfeiffer, K. Leo, H. Hoppe, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 244102.
- [63] J. Drechsel, B. Männig, D. Gebeyehu, M. Pfeiffer, K. Leo, H. Hoppe, *Org. Electron.* **2004**, *5*, 175.
- [64] B. Yu, L. Huang, H. Wang, D. Yan, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1017.
- [65] I. Kim, H. M. Haverinen, J. Li, G. E. Jabbari, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 1390.
- [66] C.-W. Chu, Y. Shao, V. Shrotriya, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 243506.
- [67] A. C. Mayer, M. T. Lloyd, D. J. Herman, T. G. Kasen, G. G. Malliaras, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 6272.
- [68] S. Yoo, B. Domercq, B. Kippelen, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5427.
- [69] A. K. Pandey, K. N. N. Unni, J.-M. Nunzi, *Thin Solid Films* **2006**, *511*–512, 529.
- [70] J. Sakai, T. Taima, T. Yamanari, Y. Yoshida, A. Fujii, M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2010**, *49*, 032301.
- [71] *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [72] *Handbook of Oligo- and Polythiophenes* (Hrsg.: D. Fichou), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [73] A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141.
- [74] G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, F. Garnier, *Solid State Commun.* **1989**, *72*, 381.
- [75] J. Sakai, T. Taima, K. Saito, *Org. Electron.* **2008**, *9*, 582.
- [76] K. Schulze, C. Uhrich, R. Schüppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2872.
- [77] K. Schulze, C. Uhrich, R. Schüppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **2006**, *6192*, 61920C.
- [78] C. Uhrich, R. Schueppel, A. Petrich, M. Pfeiffer, K. Leo, E. Brier, P. Kilickiran, P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2991.
- [79] R. Schueppel, K. Schmidt, C. Uhrich, K. Schulze, D. Wynands, J. L. Bredas, B. Männig, M. Pfeiffer, K. Leo, E. Brier, E. Reinold, H.-B. Bu, P. Bäuerle, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **2007**, *6656*, 66560G.
- [80] K. Schulze, M. Riede, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, K. Leo, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 074511.
- [81] R. Schueppel, K. Schmidt, C. Uhrich, K. Schulze, D. Wynands, J. L. Bredas, E. Brier, E. Reinold, H.-B. Bu, P. Bäuerle, B. Männig, M. Pfeiffer, K. Leo, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 085311.
- [82] M. K. Riede, R. Schueppel, K. Schulze, D. Wynands, R. Timmreck, C. Uhrich, A. Petrich, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, K. Leo, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **2008**, *7002*, 70020G.
- [83] D. Wynands, B. Männig, M. Riede, K. Leo, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 054509.
- [84] D. Wynands, M. Levichkova, M. Riede, M. Pfeiffer, P. Bäuerle, R. Rentenberger, P. Denner, K. Leo, *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 014517.
- [85] D. Wynands, M. Levichkova, K. Leo, C. Uhrich, G. Schwartz, D. Hildebrandt, M. Pfeiffer, M. Riede, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 073503.
- [86] R. Fitzner, E. Reinold, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, H. Ziehle, C. Körner, K. Leo, M. Riede, M. Weil, O. Tsaryova, A. Weiß, C. Uhrich, M. Pfeiffer, P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 897.
- [87] A. Mishra, C. Uhrich, E. Reinold, M. Pfeiffer, P. Bäuerle, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 265.
- [88] S. Steinberger, A. Mishra, E. Reinold, C. M. Müller, C. Uhrich, M. Pfeiffer, P. Bäuerle, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 90.
- [89] S. Steinberger, A. Mishra, E. Reinold, J. Levichkova, C. Uhrich, M. Pfeiffer, P. Bäuerle, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1982.
- [90] P. F. Xia, X. J. Feng, J. Lu, S.-W. Tsang, R. Movileanu, Y. Tao, M. S. Wong, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4810.
- [91] P. F. Xia, X. J. Feng, J. Lu, R. Movileanu, Y. Tao, J.-M. Baribeau, M. S. Wong, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16714.
- [92] S. Wang, E. I. Mayo, M. D. Perez, L. Griffe, G. Wei, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 233304.
- [93] H. L. Wong, C. S. K. Mak, W. K. Chan, A. B. Djurišić, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 081107.
- [94] S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Alévêque, P. Frère, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3459.

- [95] A. Cravino, P. Leriche, O. Alévêque, S. Roquet, J. Roncali, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3033.
- [96] H. Kageyama, H. Ohishi, M. Tanaka, Y. Ohmori, Y. Shirota, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3948.
- [97] J. Meiss, M. Hummert, H. Ziehlke, K. Leo, M. Riede, *Phys. Status Solidi RRL* **2010**, *4*, 329.
- [98] J. Wagner, M. Gruber, A. Hinderhofer, A. Wilke, B. Bröker, J. Frisch, P. Amsalem, A. Vollmer, A. Opitz, N. Koch, F. Schreiber, W. Brüttling, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 4295.
- [99] J. Nelson, *Curr. Opinion Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 87.
- [100] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789.
- [101] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **1995**, *376*, 498.
- [102] H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgen, A. Hinsch, D. Meissner, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 1005.
- [103] S. D. Oosterhout, M. M. Wienk, S. S. van Bavel, R. Thiedmann, L. J. A. Koster, J. Gilot, J. Loos, V. Schmidt, R. A. J. Janssen, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 818.
- [104] S. S. van Bavel, M. Bärenkla, G. de With, H. Hoppe, J. Loos, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1458.
- [105] R. Giridharagopal, D. S. Ginger, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1160.
- [106] Y. Liu, J. Zhou, X. Wan, Y. Chen, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 5209.
- [107] B. Yin, L. Yang, Y. Liu, Y. Chen, Q. Qi, F. Zhang, S. Yin, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 023303.
- [108] W. Zhang, S. C. Tse, J. Lu, Y. Tao, M. S. Wong, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2182.
- [109] J. Kwon, W. Lee, J.-y. Kim, S. Noh, C. Lee, J.-I. Hong, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 744.
- [110] J. Cremer, P. Bäuerle, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3715.
- [111] E. Fron, M. Lor, R. Pilot, G. Schweitzer, H. Dincalp, S. De Feyter, J. Cremer, P. Bäuerle, K. Müllen, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 61.
- [112] J. Cremer, E. Mena-Osteritz, N. G. Pschierer, K. Müllen, P. Bäuerle, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 985.
- [113] H. Choi, S. Paek, J. Song, C. Kim, N. Cho, J. Ko, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5509.
- [114] Z. Hao, A. Iqbal, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 203.
- [115] A. B. Tamayo, B. Walker, T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11545.
- [116] A. Tamayo, T. Kent, M. Tantitiwat, M. A. Dante, J. Rogers, T.-Q. Nguyen, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1180.
- [117] A. B. Tamayo, X.-D. Dang, B. Walker, J. Seo, T. Kent, T.-Q. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 103301.
- [118] B. Walker, A. B. Tamayo, X.-D. Dang, P. Zalar, J. H. Seo, A. Garcia, M. Tantitiwat, T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3063.
- [119] J. Peet, A. B. Tamayo, X. D. Dang, J. H. Seo, T. Q. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 163306.
- [120] J. Mei, K. R. Graham, R. Stalder, J. R. Reynolds, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 660.
- [121] F. Lincker, N. Delbosc, S. Bailly, R. D. Bettignies, M. Billon, A. Pron, R. Demadrille, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3444.
- [122] W. Porzio, S. Destri, M. Pasini, U. Giovanella, M. Ragazzi, G. Scavia, D. Kotowski, G. Zotti, B. Vercelli, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1961.
- [123] Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1.
- [124] M. Sun, L. Wang, X. Zhu, B. Du, R. Liu, W. Yang, Y. Cao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 1681.
- [125] M. Velusamy, J.-H. Huang, Y.-C. Hsu, H.-H. Chou, K.-C. Ho, P.-L. Wu, W.-H. Chang, J. T. Lin, C.-W. Chu, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4898.
- [126] J.-H. Huang, M. Velusamy, K.-C. Ho, J.-T. Lin, C.-W. Chu, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2820.
- [127] M. Sun, L. Wang, B. Du, Y. Xiong, R. Liu, Y. Cao, *Synth. Met.* **2008**, *158*, 125.
- [128] M. Sun, L. Wang, Y. Cao, *Synth. Met.* **2009**, *159*, 556.
- [129] C. He, Q. He, Y. He, Y. Li, F. Bai, C. Yang, Y. Ding, L. Wang, J. Ye, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 1815.
- [130] Q. He, C. He, Y. Sun, H. Wu, Y. Li, F. Bai, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 5935.
- [131] W. Li, C. Du, F. Li, Y. Zhou, M. Fahlman, Z. Bo, F. Zhang, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5327.
- [132] H. Shang, H. Fan, Q. Shi, S. Li, Y. Li, X. Zhan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 457.
- [133] Y. Yang, J. Zhang, Y. Zhou, G. Zhao, C. He, Y. Li, M. Andersson, O. Inganäs, F. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3701.
- [134] C. He, Q. He, X. Yang, G. Wu, C. Yang, F. Bai, Z. Shuai, L. Wang, Y. Li, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8661.
- [135] L. Xue, J. He, X. Gu, Z. Yang, B. Xu, W. Tian, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12911.
- [136] J. Zhang, G. Wu, C. He, D. Deng, Y. Li, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3768.
- [137] P. Suresh, P. Balraju, G. D. Sharma, J. A. Mikroyannidis, M. M. Stylianakis, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1370.
- [138] J. A. Mikroyannidis, P. Suresh, G. D. Sharma, *Org. Electron.* **2010**, *11*, 311.
- [139] J. A. Mikroyannidis, M. M. Stylianakis, P. Balraju, P. Suresh, G. D. Sharma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1711.
- [140] J. A. Mikroyannidis, A. N. Kabanakis, A. Kumar, S. S. Sharma, Y. K. Vijay, G. D. Sharma, *Langmuir* **2010**, *26*, 12909.
- [141] J. A. Mikroyannidis, D. V. Tsagkournos, S. S. Sharma, Y. K. Vijay, G. D. Sharma, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4679.
- [142] J. A. Mikroyannidis, D. V. Tsagkournos, S. S. Sharma, A. Kumar, Y. K. Vijay, G. D. Sharma, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 2318.
- [143] J. A. Mikroyannidis, A. N. Kabanakis, D. V. Tsagkournos, P. Balraju, G. D. Sharma, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6464.
- [144] A. Marrocchi, F. Silvestri, M. Seri, A. Facchetti, A. Taticchi, T. J. Marks, *Chem. Commun.* **2009**, 1380.
- [145] F. Silvestri, A. Marrocchi, M. Seri, C. Kim, T. J. Marks, A. Facchetti, A. Taticchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6108.
- [146] S. Colella, M. Mazzeo, R. Grisorio, E. Fabiano, G. Melcarne, S. Carallo, M. D. Angione, L. Torsi, G. P. Suranna, F. della Sala, P. Mastrorilli, G. Gigli, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6273.
- [147] M. T. Lloyd, A. C. Mayer, A. S. Tayi, A. M. Bowen, T. G. Kasen, D. J. Herman, D. A. Mourey, J. E. Anthony, G. G. Malliaras, *Org. Electron.* **2006**, *7*, 243.
- [148] M. T. Lloyd, A. C. Mayer, S. Subramanian, D. A. Mourey, D. J. Herman, A. V. Bapat, J. E. Anthony, G. G. Malliaras, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9144.
- [149] K. N. Winzenberg, P. Kemppinen, G. Fanchini, M. Bown, G. E. Collis, C. M. Forsyth, K. Hegedus, T. B. Singh, S. E. Watkins, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5701.
- [150] D. S. Chung, J. W. Park, W. M. Yun, H. Cha, Y.-H. Kim, S.-K. Kwon, C. E. Park, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 742.
- [151] C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 494.
- [152] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, *293*, 1119.
- [153] J. L. Li, M. Kastler, W. Pisula, J. W. F. Robertson, D. Wasserfallen, A. C. Grimsdale, J. S. Wu, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2528.
- [154] H. C. Hesse, J. Weickert, M. Al-Hussein, L. Dössel, X. Feng, K. Müllen, L. Schmidt-Mende, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 560.
- [155] W. W. H. Wong, T. B. Singh, D. Vak, W. Pisula, C. Yan, X. Feng, E. L. Williams, K. L. Chan, Q. Mao, D. J. Jones, C.-Q. Ma, K.

- Müllen, P. Bäuerle, A. B. Holmes, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 927.
- [156] A. A. Gorodetsky, C. Y. Chiu, T. Schiros, M. Palma, M. Cox, Z. Jia, W. Sattler, I. Kymmissis, M. Steigerwald, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8081; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7909.
- [157] A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891.
- [158] T. Rousseau, A. Cravino, T. Bura, G. Ulrich, R. Ziessel, J. Roncali, *Chem. Commun.* **2009**, 1673.
- [159] T. Rousseau, A. Cravino, T. Bura, G. Ulrich, R. Ziessel, J. Roncali, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2298.
- [160] T. Rousseau, A. Cravino, E. Ripaud, P. Leriche, S. Rihn, A. D. Nicola, R. Ziessel, J. Roncali, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5082.
- [161] B. Ma, C. H. Woo, Y. Miyamoto, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1413.
- [162] H. Gommans, T. Aernouts, B. Verreet, P. Heremans, A. Medina, C. G. Claessens, T. Torres, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3435.
- [163] C. E. Mauldin, C. Piliego, D. Poulsen, D. A. Unruh, C. Woo, B. Ma, J. L. Mynar, J. M. J. Fréchet, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 2833.
- [164] X. Zhao, C. Piliego, B. Kim, D. A. Poulsen, B. Ma, D. A. Unruh, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2325.
- [165] W.-Y. Wong, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 14.
- [166] Y. Matsuo, Y. Sato, T. Niinomi, I. Soga, H. Tanaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16048.
- [167] F. Silvestri, M. D. Irwin, L. Beverina, A. Facchetti, G. A. Pagani, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17640.
- [168] D. Bagnis, L. Beverina, H. Huang, F. Silvestri, Y. Yao, H. Yan, G. A. Pagani, T. J. Marks, A. Facchetti, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4074.
- [169] U. Mayerhöffer, K. Deing, K. Gruß, H. Braunschweig, K. Meerholz, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8776.
- [170] B. Fan, Y. Maniglio, M. Simeunovic, S. Kuster, T. Geiger, R. Hany, F. Nüesch, *Int. J. Photoenergy* **2009**, *2009*, Article ID 581068.
- [171] F. Silvestri, I. Lopez-Duarte, W. Seitz, L. Beverina, M. V. Martinez-Diaz, T. J. Marks, D. M. Guldi, G. A. Pagani, T. Torres, *Chem. Commun.* **2009**, 4500.
- [172] G. Wei, S. Wang, K. Renshaw, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1927.
- [173] G. Wei, S. Wang, K. Sun, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 184.
- [174] G. Wei, R. R. Lunt, K. Sun, S. Wang, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3555.
- [175] N. M. Kronenberg, M. Deppisch, F. Würthner, H. W. A. Lademann, K. Deing, K. Meerholz, *Chem. Commun.* **2008**, 6489.
- [176] H. Bürckstümmer, N. M. Kronenberg, M. Gsänger, M. Stolte, K. Meerholz, F. Würthner, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 240.
- [177] H. Bürckstümmer, N. M. Kronenberg, K. Meerholz, F. Würthner, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3666.
- [178] J. Nelson, J. Kirkpatrick, P. Ravirajan, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 035337.
- [179] B. Fan, F. A. de Castro, B. T.-T. Chu, J. Heier, D. Opris, R. Hany, F. Nüesch, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2952.
- [180] B. Fan, F. A. de Castro, J. Heier, R. Hany, F. Nüesch, *Org. Electron.* **2010**, *11*, 583.
- [181] N. M. Kronenberg, V. Steinmann, H. Bürckstümmer, J. Hwang, D. Hertel, F. Würthner, K. Meerholz, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4193.
- [182] J. Cremer, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 874.
- [183] A. Petrella, J. Cremer, L. De Cola, P. Bäuerle, R. M. Williams, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 11687.
- [184] A. Cravino, S. Roquet, O. Aleveque, P. Leriche, P. Frère, J. Roncali, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2584.
- [185] H. Shang, H. Fan, Y. Liu, W. Hu, Y. Li, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1554.
- [186] G. Wu, G. Zhao, C. He, J. Zhang, Q. He, X. Chen, Y. Li, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 108.
- [187] C. He, Q. He, Y. Yi, G. Wu, F. Bai, Z. Shuai, Y. Li, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4085.
- [188] J. Zhang, Y. Yang, C. He, Y. He, G. Zhao, Y. Li, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7619.
- [189] J. Zhang, D. Deng, C. He, Y. He, M. Zhang, Z.-G. Zhang, Z. Zhang, Y. Li, *Chem. Mater.* **2010**, *23*, 817.
- [190] S. Roquet, R. de Bettignies, P. Leriche, A. Cravino, J. Roncali, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3040.
- [191] N. Kopidakis, W. J. Mitchell, J. Van de Lagemaat, D. S. Ginley, G. Rumbles, S. E. Shaheen, W. L. Rance, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 103524.
- [192] C. Q. Ma, E. Mena-Osteritz, T. Debaerdemaeker, M. M. Wienk, R. A. Janssen, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1679.
- [193] C.-Q. Ma, M. Fonrodona, M. C. Schikora, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3323.
- [194] A. Mishra, C.-Q. Ma, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13521.
- [195] W. W. H. Wong, C.-Q. Ma, W. Pisula, C. Yan, X. Feng, D. J. Jones, K. Müllen, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, A. B. Holmes, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 457.
- [196] M. Mastalerz, V. Fischer, C.-Q. Ma, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4500.
- [197] B. L. Rupert, W. J. Mitchell, A. J. Ferguson, M. E. Kose, W. L. Rance, G. Rumbles, D. S. Ginley, S. E. Shaheen, N. Kopidakis, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5311.
- [198] W. L. Rance, B. L. Rupert, W. J. Mitchell, M. E. Kose, D. S. Ginley, S. E. Shaheen, G. Rumbles, N. Kopidakis, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 22269.
- [199] M. K. R. Fischer, C.-Q. Ma, R. A. J. Janssen, T. Debaerdemaeker, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4784.
- [200] M. K. R. Fischer, I. López-Duarte, M. M. Wienk, M. V. Martínez-Díaz, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8669.
- [201] F. Würthner, K. Meerholz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9366.
- [202] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532.
- [203] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3493; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3371.
- [204] T. D. Anthopoulos, B. Singh, N. Marjanovic, N. S. Sariciftci, A. M. Ramil, H. Sitter, M. Colle, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 213504.
- [205] P. H. Wöbkenberg, D. D. C. Bradley, D. Kronholm, J. C. Hummelen, D. M. de Leeuw, M. Cölle, T. D. Anthopoulos, *Synth. Met.* **2008**, *158*, 468.
- [206] P. A. Troshin, H. Hoppe, J. Renz, M. Egginger, J. Y. Mayorova, A. E. Goryachev, A. S. Peregudov, R. N. Lyubovskaya, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, V. F. Razumov, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 779.
- [207] P. A. Troshin, E. A. Khakina, M. Egginger, A. E. Goryachev, S. I. Troyanov, A. Fuchsbaer, A. S. Peregudov, R. N. Lyubovskaya, V. F. Razumov, N. S. Sariciftci, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 356.
- [208] J. H. Choi, K.-I. Son, T. Kim, K. Kim, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 475.
- [209] J.-C. Kuhlmann, P. de Bruyn, R. K. M. Bouwer, A. Meetsma, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7232.
- [210] J. L. Delgado, P.-A. Bouit, S. Filippone, M. A. Herranz, N. Martin, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4853.
- [211] Y. He, Y. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1970.
- [212] Y. Zhang, H.-L. Yip, O. Acton, S. K. Hau, F. Huang, A. K. Y. Jen, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2598.

- [213] S. K. Hau, H.-L. Yip, O. Acton, N. S. Baek, H. Ma, A. K. Y. Jen, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5113.
- [214] S. A. Backer, K. Sivula, D. F. Kavulak, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2927.
- [215] M. Lenes, G. J. A. H. Wetzel, F. B. Kooistra, S. C. Veenstra, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2116.
- [216] Y. He, H.-Y. Chen, J. Hou, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1377.
- [217] G. Zhao, Y. He, Y. Li, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4355.
- [218] C.-P. Chen, C. Luo, C. Ting, S.-C. Chuang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1845.
- [219] J. A. Mikroyannidis, A. N. Kabanakis, S. S. Sharma, G. D. Sharma, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 746.
- [220] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 297.
- [221] Y. He, G. Zhao, B. Peng, Y. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3383.
- [222] P. Sonar, J. P. F. Lim, K. L. Chan, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1558.
- [223] J. E. Anthony, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 583.
- [224] N. Camaiori, G. Ridolfi, V. Fattori, L. Favaretto, G. Barbarella, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1901.
- [225] R. Y. C. Shin, T. Kietzke, S. Sudhakar, A. Dodabalapur, Z.-K. Chen, A. Sellinger, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1892.
- [226] R. Y. C. Shin, P. Sonar, P. S. Siew, Z.-K. Chen, A. Sellinger, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3293.
- [227] Z. E. Ooi, T. L. Tam, R. Y. C. Shin, Z. K. Chen, T. Kietzke, A. Sellinger, M. Baumgarten, K. Müllen, J. C. deMello, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4619.
- [228] K. Geramita, J. McBee, Y. Tao, R. A. Segelman, T. D. Tilley, *Chem. Commun.* **2008**, 5107.
- [229] Y. Zhou, J. Pei, Q. Dong, X. Sun, Y. Liu, W. Tian, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7882.
- [230] B. P. Karsten, J. C. Bijleveld, R. A. J. Janssen, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1554.
- [231] P. Sonar, G.-M. Ng, T. T. Lin, A. Dodabalapur, Z.-K. Chen, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3626.
- [232] Y. Shu, Y.-F. Lim, Z. Li, B. Purushothaman, R. Hallani, J. E. Kim, S. R. Parkin, G. G. Malliaras, J. E. Anthony, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 363.
- [233] F. G. Brunetti, X. Gong, M. Tong, A. J. Heeger, F. Wudl, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 532.
- [234] P. E. Schwenn, K. Gui, A. M. Nardes, K. B. Krueger, K. H. Lee, K. Mutkins, H. Rubinstein-Dunlop, P. E. Shaw, N. Kopidakis, P. L. Burn, P. Meredith, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 73.
- [235] T. Zhou, T. Jia, B. Kang, F. Li, M. Fahlman, Y. Wang, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 431.
- [236] I. Kim, H. M. Haverinen, Z. Wang, S. Madakuni, J. Li, G. E. Jabbour, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 023305.
- [237] G. D. Sharma, P. Suresh, J. A. Mikroyannidis, M. M. Stylianakis, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 561.
- [238] J. A. Mikroyannidis, P. Suresh, G. D. Sharma, *Synth. Met.* **2010**, *160*, 932.
- [239] P. Sullivan, A. Duraud, I. Hancox, N. Beaumont, G. Mirri, J. H. R. Tucker, R. A. Hatton, M. Shipman, T. S. Jones, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 352.
- [240] H. Seyler, W. W. H. Wong, D. J. Jones, A. B. Holmes, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3551.
- [241] V. Steinmann, N. M. Kronenberg, M. R. Lenze, S. M. Graf, D. Hertel, K. Meerholz, H. Bürckstümmer, E. V. Tulyakova, F. Würthner, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 888.
- [242] H.-W. Lin, L.-Y. Lin, Y.-H. Chen, C.-W. Chen, Y.-T. Lin, S.-W. Chiu, K.-T. Wong, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7872.
- [243] L.-Y. Lin, Y.-H. Chen, Z.-Y. Huang, H.-W. Lin, S.-H. Chou, F. Lin, C.-W. Chen, Y.-H. Liu, K.-T. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15822.
- [244] L.-Y. Lin, C.-W. Lu, W.-C. Huang, Y.-H. Chen, H.-W. Lin, K.-T. Wong, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4962.
- [245] S. Haid, A. Mishra, C. Uhrich, M. Pfeiffer, P. Bäuerle, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4435.
- [246] M. Hirade, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 153302.
- [247] S. Wang, L. Hall, V. V. Diev, R. Haiges, G. Wei, X. Xiao, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4789.
- [248] G. Wei, X. Xiao, S. Wang, J. D. Zimmerman, K. Sun, V. V. Diev, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4261.
- [249] H. Bürckstümmer, E. V. Tulyakova, M. Deppisch, M. R. Lenze, N. M. Kronenberg, M. Gsänger, M. Stolte, K. Meerholz, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2010**, *123*, 11832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11628.
- [250] G. C. Welch, L. A. Perez, C. V. Hoven, Y. Zhang, X.-D. Dang, A. Sharenko, M. F. Toney, E. J. Kramer, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12700.
- [251] S. Loser, C. J. Bruns, H. Miyauchi, R. P. Ortiz, A. Facchetti, S. I. Stupp, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8142.
- [252] Y. Liu, X. Wan, F. Wang, J. Zhou, G. Long, J. Tian, J. You, Y. Yang, Y. Chen, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 771.
- [253] J. Zhou, X. Wan, Y. Liu, G. Long, F. Wang, Z. Li, Y. Zuo, C. Li, Y. Chen, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4666.
- [254] M. Riede, C. Uhrich, J. Widmer, R. Timmreck, D. Wynands, G. Schwartz, W.-M. Gnehr, D. Hildebrandt, A. Weiss, J. Hwang, S. Sudharka, P. Erk, M. Pfeiffer, K. Leo, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3019.
- [255] T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, C. J. Brabec, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 347.
- [256] R. Schueppel, R. Timmreck, N. Allinger, T. Mueller, M. Furno, C. Uhrich, K. Leo, M. Riede, *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 044503.
- [257] J. Gilot, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E67.
- [258] S. Sista, Z. Hong, L.-M. Chen, Y. Yang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1606.