

Zeitaufgelöste Elektronenspinresonanz-Spektroskopie an Triplet-Exzitonen deckt Ordnung von PCDTBT auf**

Till Biskup,* Michael Sommer, Stephan Rein, Deborah L. Meyer, Markus Kohlstädt, Uli Würfel und Stefan Weber

Abstract: Die zeitaufgelöste Elektronenspinresonanz-Spektroskopie („time-resolved electron paramagnetic resonance“, TREPR) ist sehr hilfreich, um Triplet-Exzitonen konjugierter Polymere zu charakterisieren. Die resultierenden Spektren sind hochgradig von der Orientierung der Moleküle abhängig. In dünnen Filmen, die auf PET-Folie aufgetragen wurden, kann so die Orientierung des Moleküls bezüglich der Folienebene bestimmt werden. Das liefert einen Zugang zur Probenmorphologie auf mikroskopischer Ebene. Erstaunlicherweise ist das hier untersuchte Polymer – ein vielversprechendes Material in der organischen Photovoltaik – selbst in Bulk-Proben geordnet. Orientierungseffekte können einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz von Solarzellen haben. Deshalb ist eine entsprechende Kontrolle der Probenmorphologie von grundlegender Bedeutung.

Triplet-Exzitonen spielen eine wichtige Rolle in der organischen Photovoltaik (OPV).^[1] Sie sind aussichtsreiche Kandidaten, um die Diffusionslängen von Exzitonen zu vergrößern und entsprechend die Effizienz der Solarzellen zu verbessern, da eine Rekombination aus dem Triplet-Zustand

spinverboten ist. Deshalb ist es von großer Bedeutung, Triplet-Exzitonen in konjugierten Materialien zu charakterisieren und ihre Herkunft zu bestimmen. Gleichzeitig ist es ein wichtiger Schritt hin zu einem breiteren Verständnis jener primären photophysikalischen und photochemischen Prozesse in organischen Solarzellen, die zur Ladungstrennung führen.^[2]

Die zeitaufgelöste Elektronenspinresonanz-Spektroskopie („time-resolved electron paramagnetic resonance“, TREPR) eignet sich hierfür besonders gut, da sie Triplet-Exzitonen direkt detektieren und identifizieren^[3] und eindeutig sowohl von Ladungstransfer-Zuständen („charge transfer“, CT)^[4] als auch von freien Polaronen^[5] unterscheiden kann. Die Form der TREPR-Spektren von Triplet-Exzitonen hängt direkt von den jeweiligen Populationen der drei Triplet-Niveaus ab und diese wiederum vom Entstehungsweg der Triplet-Zustände.^[6] Prozesse, durch die Triplet-Exzitonen entstehen können, sind die Interkombination („intersystem crossing“, ISC) ausgehend vom Singulett-Exziton, der Elektronenrücktransfer („back electron transfer“, BET) vom CT-Zustand, Triplet-Triplet-Energietransfer vom Akzeptor zum Donor und Singulettspaltung („singlet fission“).^[1a,7] Um die verschiedenen spektralen Beiträge der Signale der Triplet-Exzitonen unterschiedlicher Herkunft auseinanderhalten und trennen zu können, ist es von großer Bedeutung, so viele dieser Signale wie möglich einzeln gründlich zu charakterisieren. Deshalb ist die Untersuchung reiner Komponenten ein erster essenzieller Schritt, um die Details der Photophysik und Photochemie von Blends, die das hier untersuchte Polymer als eine Komponente enthalten, zu entschlüsseln – und in der Folge von Solarzellen, die aus diesen Blends aufgebaut sind.

Das hier untersuchte konjugierte Polymer, Poly[N-9-heptadecanyl-2,7-carbazol-*alt*-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)] (PCDTBT, Abbildung 1), ist ein vielversprechender Kandidat; es repräsentiert eine ganze Gruppe neu entwickelter Polymere, die auf Polycarbazolen basie-

[*] Dr. T. Biskup, S. Rein, D. L. Meyer, Prof. Dr. S. Weber

Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
E-Mail: Till.Biskup@physchem.uni-freiburg.de

Dr. T. Biskup, Prof. Dr. S. Weber
Freiburg Institute for Advanced Studies (FRIAS)
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Albertstraße 19, 79104 Freiburg (Deutschland)

Dr. M. Sommer
Institut für Makromolekulare Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Stefan-Meier-Straße 31, 79104 Freiburg (Deutschland)

Dr. M. Kohlstädt, Dr. U. Würfel
Freiburger Materialforschungszentrum (FMF)
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
und

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE)
Heidenhofstraße 2, 79110 Freiburg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SPP 1355 für M.S. und U.W.), den Fonds der Chemischen Industrie (für M.S.), und das Freiburg Institute for Advanced Studies (FRIAS, für T.B. und S.W.) unterstützt. T.B. dankt J. Popp für die Unterstützung bei Experimenten und fruchtbare Diskussionen. PCDTBT = Poly[N-9-heptadecanyl-2,7-carbazol-*alt*-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)].

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201502241> zu finden.

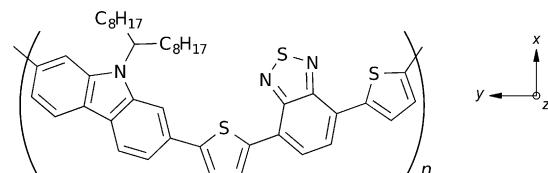


Abbildung 1. Molekülstruktur von PCDTBT. Die Achsen zeigen das molekulare Koordinatensystem: Die z-Achse zeigt zum Leser, und die x- und y-Achse liegen in der Papierebene mit beliebiger Orientierung innerhalb dieser Ebene.

ren.^[8] PCDTBT ist von besonderem Interesse, da es eine hohe Effizienz (> 7 %) in Verbindung mit [6,6]-Phenyl-C₇₁-buttersäuremethylester (PC₇₁BM) als Akzeptor aufweist^[9] und sehr stabil sogar unter Sauerstoffatmosphäre und bei erhöhten Temperaturen ist.^[10] Deshalb ersetzt PCDTBT zunehmend Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) als Referenzmaterial und ist für die Herstellung von Solarzellen-Modulen in (groß-)technischem Maßstab für reale Anwendungen im Gespräch.^[11]

In reinem PCDTBT können alle Entstehungswege für das Triplet-Exziton mit Ausnahme des ISC als Quelle für das beobachtete TREPR-Signal ausgeschlossen werden, da die Singulettspaltung eine eher spezielle Anordnung der Energieniveaus von Singulett- und Triplet-Zustand erforderte.^[7a] Das resultierende TREPR-Spektrum von PCDTBT ist in Abbildung 2 gemeinsam mit einer Simulation dargestellt, die

kurzer Reichweite zeigt,^[15] ganz im Gegensatz etwa zu P3HT, das semikristalline Domänen variabler Größe ausbildet.^[16] Interessanterweise können Spektren von P3HT, die unter identischen Bedingungen aufgenommen wurden, vollständig (einschließlich der Schultern) durch Simulationen beschrieben werden, die von einer einzigen Triplet-Spezies und einer komplett ungeordneten Probe ausgehen (vergleiche die Hintergrundinformationen für Details).

Um diesen Sachverhalt tiefergehend zu untersuchen und die Probenmorphologie besser zu kontrollieren, wurde PCDTBT als Film auf Polyethylenterephthalat-Folie (PET, HOSTAPHAN RNK) aufgetragen. Die Ergebnisse der Messungen bei verschiedenen Winkelpositionen der Folie relativ zur Richtung des externen Magnetfeldes sind in Abbildung 3 gemeinsam mit Simulationen dargestellt, die auf

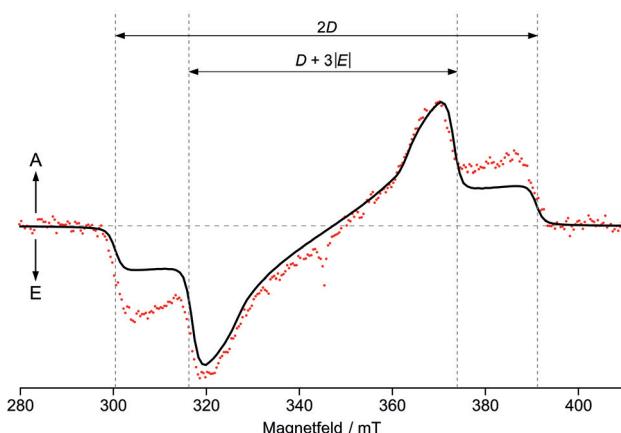


Abbildung 2. TREPR-Spektrum von PCDTBT (Bulk-Probe), aufgenommen 500 ns nach gepulster Laseranregung, zusammen mit einer Simulation (schwarze Linie). Aufgrund der spektralen Breite und Form kann das Signal eindeutig einem Triplet-Exziton zugeschrieben werden. Wegen der (in der TREPR-Spektroskopie üblichen) direkten Detektion ohne Modulationsverstärkung zeigt das Spektrum emissive (E) und verstärkt absorptive (A) Signale. Für die Simulationsparameter und experimentellen Details siehe die Hintergrundinformationen.

auf zwei Annahmen beruht: eine einzelne Triplet-Exzitonen-Spezies und keine intrinsische Orientierung der Probe (vollständige Pulvermittlung). Wie man deutlich sehen kann, wird die Spektrenform qualitativ durch die Simulation gut wiedergegeben – mit Ausnahme der äußeren „Schultern“ des Spektrums.^[12] Bereits dieses Spektrum und seine Simulation liefern Zugang zu den beiden wichtigen Parametern D und E , die den spurlosen Nullfeldaufspaltungstensor \mathbf{D} charakterisieren, der vom Triplet-Zustand herrührt^[13] und klar die Breite des Spektrums dominiert (siehe Abbildung 2). Darüber hinaus liefert die Simulation die Nullfeldpopulationen der drei Triplet-Energieniveaus mit recht hoher Genauigkeit (für Details vergleiche die Hintergrundinformationen).

Eine der naheliegendsten Ursachen für die Intensität der Schultern des Triplet-Spektrums von PCDTBT, die sich durch eine Simulation unter Berücksichtigung einer vollständigen Pulvermittlung nicht erklären lassen, ist partielle Orientierung. Das ist ziemlich überraschend, da PCDTBT als eher amorphes Material bekannt ist,^[14] das lediglich Ordnung

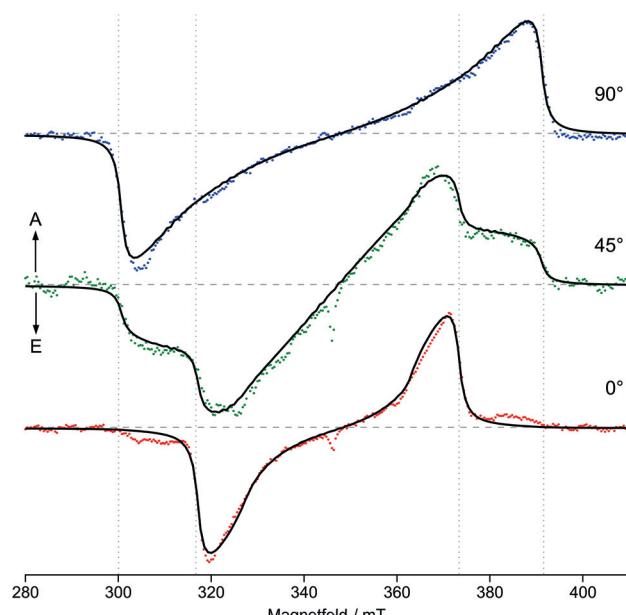


Abbildung 3. TREPR-Spektren von PCDTBT-Film auf PET-Folie für ausgewählte Winkel der PET-Folie relativ zum externen Magnetfeld \mathbf{B}_0 , zusammen mit Simulationen (schwarze Linien). Die Spektren wurden 500 ns nach gepulster Laseranregung aufgenommen; die Simulationen basieren auf einer globalen Anpassung. Für Details vergleiche die Hintergrundinformationen.

einer globalen Anpassung basieren, bei der alle Parameter festgehalten wurden und ein festes Verhältnis zwischen den unterschiedlichen Winkelpositionen angenommen wurde. Zur Berücksichtigung der partiellen Orientierung wurde eine Gauß-Verteilung – mit der Standardabweichung σ und zentriert um θ , einen der beiden Euler-Winkel (θ, ϕ) der Pulvermittlung – verwendet, um die Intensitäten entsprechend zu gewichten. Dieser Ansatz ermöglicht es, gleichzeitig die Vorzugsorientierung und den Grad der Ordnung der Probe für jede Winkelposition zum externen Magnetfeld zu bestimmen. Die Simulationen geben die experimentellen Daten sämtlicher Folienorientierungen sehr gut wieder, umso mehr, da alle Spektren global mit nur einem Satz von Parametern angepasst wurden.

Überraschenderweise zeigt der PCDTBT-Film auf PET-Folie eindeutig eine Orientierungsabhängigkeit (Abbildung 3). Ein vollständiger Satz an Spektren für Winkel zwischen 0 und 180° (vergleiche die Hintergrundinformationen) weist darüber hinaus klar eine C_{2v} -Symmetrie auf. Das bedeutet, dass die Rotationsachse der Probe senkrecht zu einer der Hauptachsen des die Spektren dominierenden dipolaren Kopplungstensors \mathbf{D} (des Triplett-Zustandes) liegt. Im vorliegenden Fall liegt die Rotationsachse in der Ebene der PET-Folie. Des Weiteren zeigen die Spektren eindeutig Extrema für die Orientierungen der PET-Folie parallel und senkrecht zur Achse des externen Magnetfeldes. Das schränkt die möglichen Orientierungen des \mathbf{D} -Tensors in der Probe zusätzlich ein: Er kann mit seiner ausgezeichneten Achse nur noch parallel oder senkrecht zur Folienebene orientiert sein. Unter der Annahme, dass die \mathbf{g} - und \mathbf{D} -Tensoren zueinander koaxial sind und die g_z -Achse senkrecht zur Ebene des aromatischen Systems des Moleküls steht,^[17] ergibt sich aus den Simulationen eine parallele Orientierung der x,y -Moleküle zur Folienoberfläche („face-on“-Orientierung). Während das Rückgrat keine Vorzugsorientierung in der x,y -Ebene aufweist, ist die Ausrichtung entlang der z -Achse recht stark: ca. 68% ($\pm 1\sigma$) aller Moleküle sind innerhalb $\pm 26^\circ$ zur Normale der PET-Folie orientiert (Abbildung 4). Das entspricht einem Ordnungsparameter $S = 0.75$ und damit einer substanziellem axialen Orientierung (vergleiche die Hintergrundinformationen für Details).

Sowohl die Ordnung der dünnen Filme von PCDTBT als auch die Molekülorientierung („face-on“) auf der Oberfläche sind von großem Interesse für die Anwendung in organischen Solarzellen, da deren aktive Schichten von vergleichbarer Dicke wie die hier untersuchten Filme sind.

Die vorliegende Studie ist unseres Wissens die erste Anwendung der TREPR-Spektroskopie zur Untersuchung der Ordnung und Orientierung konjugierter Polymere. Lediglich eine Arbeit verwendete optisch detektierte magnetische Resonanz (ODMR) bei sehr tiefen Temperaturen (2.5 K), um die Orientierung kleiner Moleküle in einer Polystyrol-Matrix

zu untersuchen.^[18] Da die Form der Triplett-Spektren schon gegenüber leichter Vorzugsorientierung der Moleküle sehr empfindlich und die Methode selbst verhältnismäßig einfach anwendbar ist, eröffnet die TREPR-Spektroskopie eine ganze Reihe neuer Möglichkeiten, um die lokale Morphologie zu untersuchen – und das nicht nur von reinen Polymeren, sondern insbesondere auch von Polymer-Blends, die auf die gleiche Weise hergestellt wurden wie jene in Solarzellen.

Hier konnte gezeigt werden, dass PCDTBT nach Anregung mit einem kurzen Lichtpuls Triplett-Zustände bildet, die zu charakteristischen Signaturen in der TREPR-Spektroskopie führen. Wird ein dünner PCDTBT-Film auf PET-Folie aufgetragen, führt das zu einer recht starken makroskopischen Ordnung in der Probe, die durch die Aufnahme von TREPR-Spektren bei unterschiedlichen Winkeln der Probe zum externen Magnetfeld aufgedeckt werden konnte. Durch Simulation der erhaltenen Spektren ließ sich eindeutig zeigen, dass die Ebene des aromatischen Systems von PCDTBT parallel („face-on“) zur PET-Oberfläche orientiert ist. Interessanterweise konnten sogar für Bulk-Proben nur Simulationen, die eine teilweise Orientierung der Probe berücksichtigen, die Form der experimentellen Daten vollständig beschreiben. Vor dem Hintergrund, dass die Morphologie bekanntermaßen eine große Rolle für die Effizienz von Solarzellen spielt,^[19] zeigen diese Ergebnisse klar: Eine sorgsame Kontrolle der Probenmorphologie ist von herausragender Bedeutung (nicht nur) für EPR-spektroskopische Untersuchungen von Polymeren, die in der organischen Photovoltaik Verwendung finden. Gleichzeitig demonstrieren diese Ergebnisse das große Potenzial der TREPR-Spektroskopie für die Untersuchung der (lokalen) Morphologie dieser Polymere sogar in Blends mit Fullerenen oder anderen Polymeren. Da Triplett-Exzitonen auf unterschiedlichen Wegen entstehen können und die resultierenden Spektren jeweils klar voneinander unterscheidbar sind, ist es darüber hinaus von großer Bedeutung, zunächst einzelne Komponenten zu charakterisieren, bevor man zu Blends übergeht. Nur so können die spektralen Beiträge der diversen Triplett-Kanäle voneinander unterschieden und Einblicke in die primäre Photophysik und Photochemie der untersuchten Blends erhalten werden.

Stichwörter: Ordnung · Organische Solarzellen · PCDTBT · TREPR · Triplett-Exziton

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7707–7710
Angew. Chem. **2015**, *127*, 7819–7822

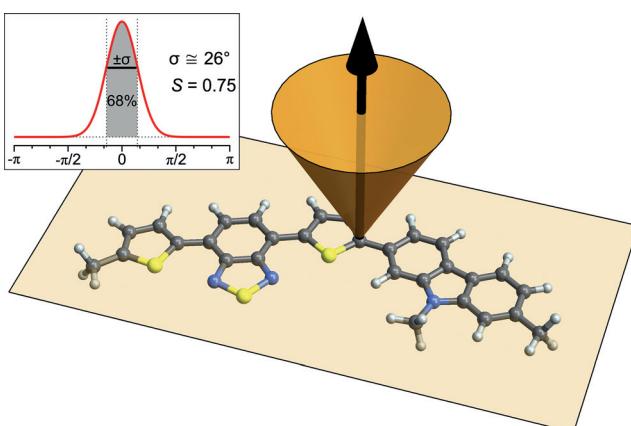


Abbildung 4. Ausrichtung von reinem PCDTBT auf PET-Folie („face-on“). Klar erkennbar ist die starke Orientierung, mit 68% ($\pm 1\sigma$) aller Moleküle in z -Richtung eingeschränkt auf $\pm 26^\circ$ (dargestellt durch den Kegel), entsprechend einem Ordnungsparameter $S = 0.75$. Kleines Bild: Gauß-Verteilung, die für die Gewichtung der Pulvermittlung in den Simulationen verwendet wurde.

- [1] a) A. Rao, P. C. Y. Chow, S. Gélinas, C. W. Schlenker, C.-Z. Li, H.-L. Yip, A. K.-Y. Jen, D. S. Ginger, R. H. Friend, *Nature* **2013**, *500*, 435–439; b) A. Köhler, H. Bässler, *Mater. Sci. Eng. R* **2009**, *66*, 71–109.
- [2] a) F. Gao, O. Inganäs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 20291–20304; b) S. Few, J. M. Frost, J. Nelson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 2311–2325.
- [3] R. M. Kowalczyk, E. Schleicher, R. Bittl, S. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11393–11399.
- [4] a) J. Behrends, A. Sperlich, A. Schnegg, T. Biskup, C. Teutloff, K. Lips, V. Dyakonov, R. Bittl, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 125206; b) Y. Kobori, R. Noji, S. Tsuganezawa, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*,

- 1589–1599; c) Y. Kobori, T. Miura, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 113–123.
- [5] a) V. I. Krinichnyi, E. I. Yudanova, N. G. Spitsina, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16756–16766; b) K. Marumoto, Y. Muramatsu, N. Takeuchi, S. Kuroda, *Synth. Met.* **2003**, *135*–*136*, 433–434; c) O. G. Poluektov, S. Filippone, N. Martín, A. Sperlich, C. Deibel, V. Dyakonov, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14426–14429; d) S. Sensfuss, A. Konkin, H.-K. Roth, M. Al-Ibrahim, U. Zho-khavets, G. Gobsch, V. I. Krinichnyi, G. A. Nazmutdinova, E. Klemm, *Synth. Met.* **2003**, *137*, 1433–1434; e) G. Zoriniants, V. Dyakonov, M. Scharber, C. J. Brabec, R. A. J. Janssen, J. C. Hummelen, N. S. Sariciftci, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1241–1242.
- [6] D. E. Budil, M. C. Thurnauer, *Biochim. Biophys. Acta* **1991**, *1057*, 1–41.
- [7] a) M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891–6936; b) B. Z. Tedlla, F. Zhu, M. Cox, J. Drijkoningen, J. Manca, B. Koopmans, E. Goovaerts, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401109.
- [8] a) N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletête, G. Durocher, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 732–742; b) 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*, 297–303.
- [9] Y. Sun, C. J. Takacs, S. R. Cowan, J. H. Seo, X. Gong, A. Roy, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2226–2230.
- [10] S. Cho, J. H. Seo, S. H. Park, S. Beaupré, M. Leclerc, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1253–1257.
- [11] J. W. Kingsley, P. P. Marchisio, H. Yi, A. Iraqi, C. J. Kinane, S. Langridge, R. L. Thompson, A. J. Cadby, A. J. Pearson, D. G. Lidzey, R. A. L. Jones, A. J. Parnell, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 5286.
- [12] Das schmale Signal bei ca. 345 mT gehört nicht zum Triplettsignal und wurde deshalb in den Simulationen nicht berücksichtigt.
- [13] N. Hirota, S. Yamauchi, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *4*, 109–124.
- [14] Z. M. Beiley, E. T. Hoke, R. Noriega, J. Dacuña, G. F. Burkhard, J. A. Bartelt, A. Salleo, M. F. Toney, M. D. McGehee, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 954–962.
- [15] X. Lu, H. Hlaing, D. S. Germack, J. Peet, W. H. Jo, D. Andrienko, K. Kremer, B. M. Ocko, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 795.
- [16] M. Brinkmann, *J. Polym. Sci. Part B* **2011**, *49*, 1218–1233.
- [17] A. J. Stone, *Mol. Phys.* **1964**, *7*, 311–316.
- [18] S. Cambré, J. De Ceuster, E. Goovaerts, A. Bouwen, H. Detert, *Appl. Magn. Reson.* **2007**, *31*, 343–355.
- [19] a) C. J. Brabec, M. Heaney, I. McCulloch, J. Nelson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1185–1199; b) N. E. Jackson, B. M. Savoie, T. J. Marks, L. X. Chen, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 77–84.

Eingegangen am 10. März 2015
Online veröffentlicht am 8. Mai 2015