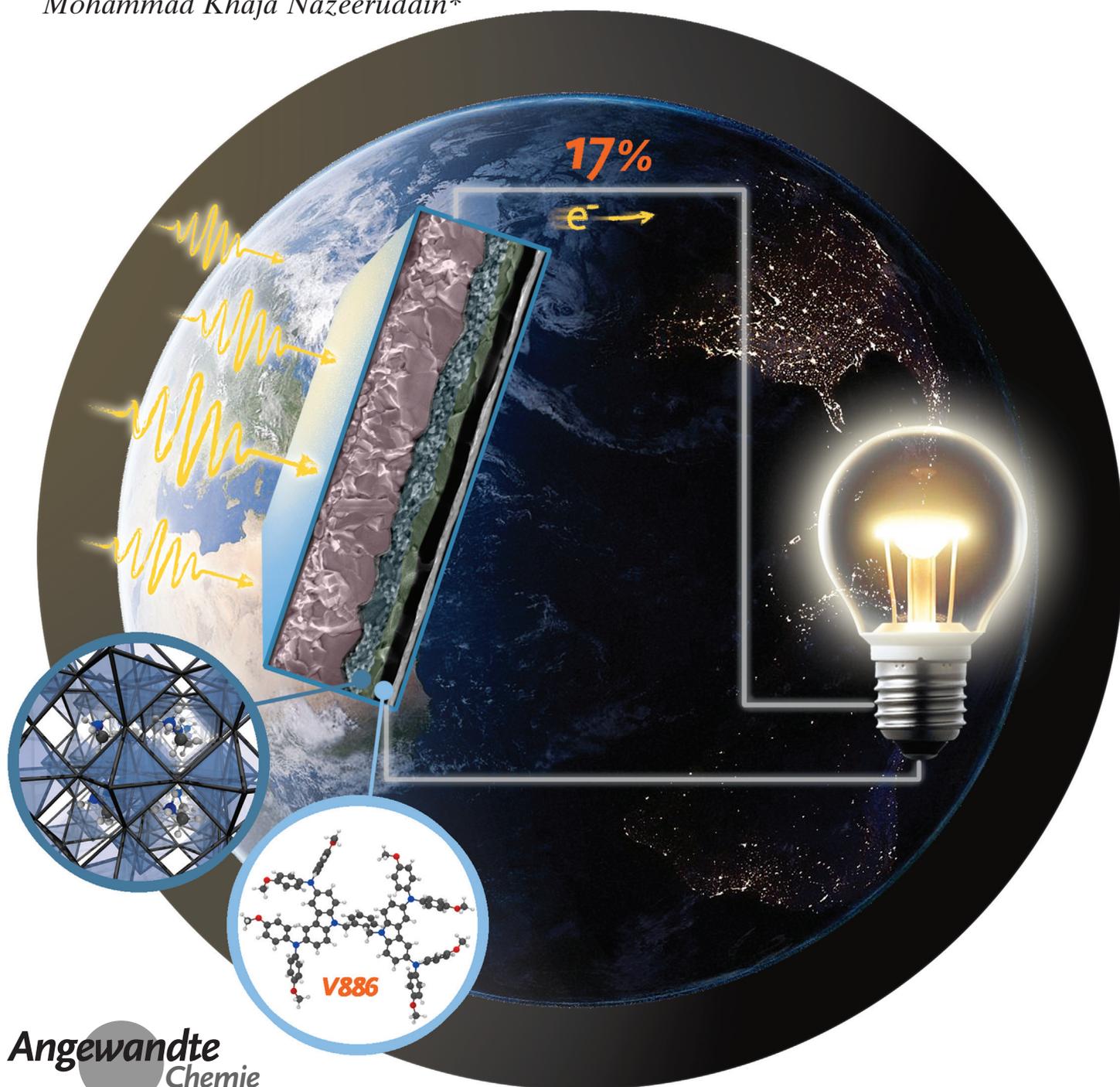


Methoxydiphenylamin-substituiertes Carbazol-Zwillingderivat: ein effizienter organischer Lochleiter für Perowskit-Solarzellen**

Paul Gratia, Artiom Magomedov, Tadas Malinauskas, Maryte Daskeviciene, Antonio Abate, Shahzada Ahmad, Michael Grätzel, Vytautas Getautis* und Mohammad Khaja Nazeeruddin*



Abstract: Wir präsentieren einen neuen organischen Lochleiter basierend auf der Struktur von Methoxydiphenylamin-substituiertem Carbazol, der sehr gute Wirkungsgrade (bis zu 16.91 %) in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Perowskitesolarzellen aufweist. Für ein kleines Molekül ist dies, gleich nach dem gängigen Lochleiter Spiro-OMeTAD, der bisher höchste gemessene Wirkungsgrad. Anders als bei Spiro-OMeTAD ist die Synthese dieses Lochleiters (V886) unkompliziert, weil zweistufig und aufbauend auf relativ billigen kommerziell verfügbaren Edukten. Das Molekül wurde durch verschiedene elektrooptische Messungen (UV/Vis, IV, Dünnschicht-Leitfähigkeit, Lochbeweglichkeit, DSC, TGA und Ionisierungspotential) charakterisiert.

Die Halbleiter- und optoelektronischen Eigenschaften des Metallhalogenidperowskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ wurden ausführlich von Mitzi et al. untersucht.^[1] Wegen der Absorptionseigenschaften und des hohen Extinktionskoeffizienten von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ verwendeten Miyasaka et al. die Verbindung als Sensibilisator in Kombination mit Iod/Iodid-Flüssigelektrolyt in Farbstoffsolarzellen (DSSC).^[2] Da organisch-anorganische Perowskite jedoch gut löslich in den meisten polaren und protonierten Lösungsmitteln sind, erwies sich der Wirkungsgrad dieser DSSC als niedrig und die Zellen als instabil. Um diesem Problem entgegenzukommen, wurde das Perowskit anschließend in der Festkörper-DSSC-Konfiguration in Kombination mit Spiro-OMeTAD untersucht.^[3–5]

Die Synthese von Spiro-OMeTAD ist jedoch kostenintensiv, da sie kompliziert ist und auf mehreren Etappen beruht. Der Syntheseweg greift sowohl auf niedrige Temperaturen (-78°C) als auch auf sensible (*n*-Butyllithium oder Grignard-Edukte) und aggressive Edukte (Br_2) zurück. Darüber hinaus wird Spiro-OMeTAD mehrfach sublimiert, um

die benötigte Reinheit für leistungsfähige Solarzellen zu erreichen.

Es gab große Bemühungen, um alternative Moleküle zu entwickeln, die eine ähnliche Leistung wie Spiro-OMeTAD erbringen. Die meisten dieser neu entwickelten Moleküle erfüllen diese Anforderung jedoch nicht.^[6–12] Der einzige uns bekannte Lochleiter, der einen Wirkungsgrad von annähernd 15 % erreicht, benötigt Bromsäuren als Ausgangsstoffe für weitere Syntheseschritte.^[13]

Hier beschreiben wir ein kostengünstiges lochleitendes Zwillingsmolekül (V886), das auf Methoxydiphenylamin-substituiertem Carbazol aufbaut und einen ähnlichen Wirkungsgrad wie Spiro-OMeTAD hat. Darüber hinaus beinhaltet die Herstellung keinen umfangreichen und teuren Syntheseweg.

Die gute Löslichkeit von V886 in organischen Lösungsmitteln (z. B. $>1000 \text{ mg mL}^{-1}$ in Chlorbenzol) macht dieses Molekül interessant für kostengünstige Anwendungen, die auf Lösungsverarbeitung zurückgreifen. Perowskit-Solarzellen mit V886 als Lochleiter weisen einen Wirkungsgrad von bis zu 16.91 % auf, was, nach bestem Wissen, einer der höchsten Werte für ein kleines Lochleitermolekül darstellt. Des Weiteren sind der einfache, zweistufige Syntheseweg und die Verfügbarkeit der Edukte fördernd für kommerzielle Aussichten von Perowskit-Solarzellen.

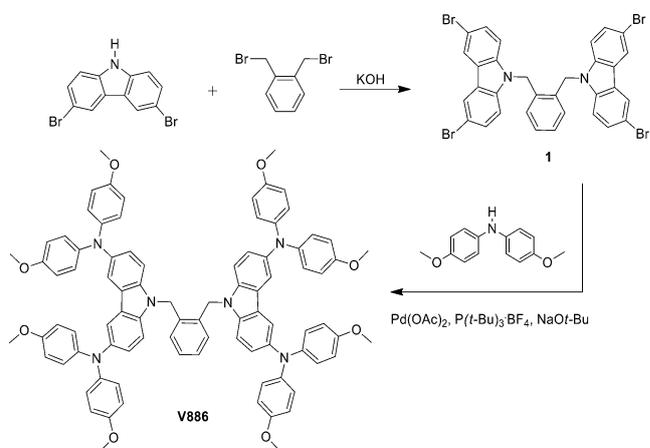
Der Syntheseweg von V886 ($1345.61 \text{ g mol}^{-1}$) beinhaltet die Klick-Reaktion von 1,2-Bis(brommethyl)benzol mit 3,6-Dibromcarbazol, gefolgt von der Palladium-katalysierten C-N-Kreuzkupplung mit 4,4'-Dimethoxydiphenylamin (Schema 1). Ausführlichere Angaben zum Syntheseweg befinden sich in den Hintergrundinformationen (SI).

Die Leistung von V886 wurde in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -basierten Solarzellen, welche eine mesoporöse TiO_2 -Photoanode und eine Goldkathode besitzen, geprüft. Das Herstellungsverfahren der Solarzellen beruht auf dem Antisolvensverfahren, das von Seok et al. entwickelt wurde (siehe SI).^[14] Die V886-Perowskit-Solarzelle weist einen maximalen Wirkungsgrad von 16.91 % unter AM1.5G-Beleuchtung auf. Der Füllfaktor beläuft sich auf 0.73, die Stromdichte (J_{sc}) auf 21.38 mA cm^{-2} und die Leerlaufspannung ist 1.085 V (Abbildung 1). Die beste Spiro-OMeTAD-Solarzelle, die aus demselben Batch

[*] P. Gratia, Dr. A. Abate, Prof. Dr. M. Grätzel, Prof. Dr. M. K. Nazeeruddin
Group for Molecular Engineering of Functional Materials, and Laboratory for Photonics and Interfaces
École Polytechnique Fédérale de Lausanne
1015 Lausanne (Schweiz)
E-Mail: mdkhaja.nazeeruddin@epfl.ch
A. Magomedov, Dr. T. Malinauskas, Dr. M. Daskeviciene, Prof. V. Getautis
Department of Organic Chemistry, Kaunas University of Technology
Radvilenu pl. 19, 50254 Kaunas (Litauen)
E-Mail: vytautas.getautis@ktu.lt
Dr. S. Ahmad
Department Abengoa Research, C/Energía Solar
n°1, Campus Palmas Altas, 41014 Sevilla (Spanien)
Prof. Dr. M. K. Nazeeruddin
Center of Excellence for Advanced Materials Research (CEAMR)
King Abdulaziz University, Jeddah (Saudi-Arabien)

[**] Wir danken dem European Union Seventh Framework Programme FP7/2007-2013 (Grant 604032), ENERGY.2012.10.2.1, NANOMATCELL (Grant 308997) sowie Dr. V. Gaidelis und Dr. V. Janauskas für Hilfe bei den Ionisierungspotential- und Xerographic-TOF-Messungen und Sadig Aghazada für Hilfe bei den CV-Messungen. A.A. erhielt Fördermittel des European Union Seventh Framework Programme, Grant 291771.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201504666> zu finden.



Schema 1. Syntheseweg zum Lochleiter V886.

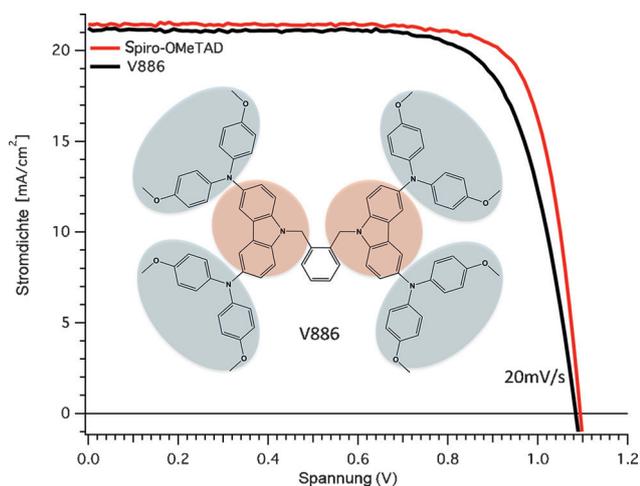


Abbildung 1. Strom-Spannungs-Kennlinie einer Perowskit-Solarzelle mit unterschiedlichen Lochleitern: Spiro-OMeTAD (rot) im Vergleich mit V886 (schwarz). Der Wirkungsgrad der V886-Perowskit-Solarzelle liegt bei 16.91%, die Leerlaufspannung beträgt $V_{oc} = 1.085$ V, der Füllfaktor $FF = 0.734$ und die Kurzschlussstromdichte $J_{sc} = 21.38$ mAcm^{-2} . Der Wirkungsgrad der Spiro-OMeTAD-Perowskit-Solarzelle liegt bei 18.36%.

entstammt, weist einen Wirkungsgrad von 18.36% auf (Abbildung 1).

Abbildung 2 zeigt den Querschnitt der V886-Solarzelle unter einem Rasterelektronenmikroskop. Eine etwa 100 nm dicke V886-Schicht erzielt den besten Wirkungsgrad.

Die hier beschriebenen Perowskit-Solarzellen weisen Hysterese in der Strom-Spannungs-Kennlinie auf, allerdings führen langsame Scangeschwindigkeiten, gemäß einer Arbeit von Unger et al., generell zu hysteresefreien Stromkennlinien.^[15] Auch in den hier beschriebenen V886-Solarzellen führen langsamere Strom-Spannungs-Scans zu immer weniger Hysterese (Abbildung S2, SI). Schnelle Scans (> 20 mVs^{-1}) zeigen signifikante Hysterese.

Abbildung 3 zeigt den Absorptionsunterschied zwischen einer Chlorbenzol-Lösung des V886 vor und nach dem Hinzufügen eines oxidierendem Cobalt(III)-Komplexes,

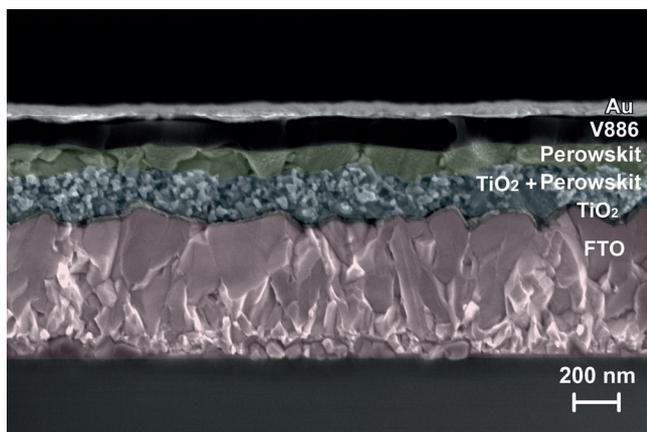


Abbildung 2. Querschnitt einer V886-Perowskit-Solarzelle (Rasterelektronenmikroskop). Eine etwa 100 nm dicke V886-Schicht erzielt den höchsten Wirkungsgrad.

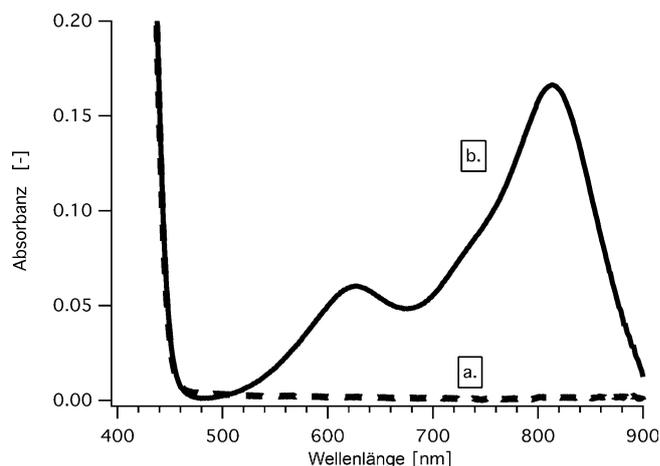


Abbildung 3. a) UV/Vis-Spektrum der Chlorbenzol-Lösung von V886. b) Chemisch oxidiertes V886 (durch Hinzufügen von 10 Mol-% des Cobalt(III)-Komplexes FK209). Zwei Peaks (628 nm und 814 nm) sind charakteristisch für das oxidierte V886.

FK209.^[16] In seiner ursprünglichen Form absorbiert V886 nur in der UV-Region, welche unter 450 nm liegt, während das chemisch oxidierte V886 deutlich erkennbare Absorptionsbanden bei 628 nm und 814 nm aufweist und somit die Bildung von oxidiertem V886 beweist. Da die Absorption des $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Perowskits bei 780 nm abbricht, steht die Absorption des oxidierten V886 bei 814 nm nicht in Konkurrenz zur Perowskit-Absorption. Hinzu kommt, dass das oxidierte V886 nicht im infraroten Bereich des Spektrums absorbiert (siehe Abbildung S3), wodurch der Lochleiter V886 interessant ist für semi-transparente Solarzellen, die Teil einer Tandem-Architektur sind.^[17] Des weiteren zeigen Löslichkeitstests, dass V886 sehr gut in organischen Lösungsmitteln wie THF und Chlorbenzol (> 1000 mg mL^{-1}) löslich ist.

Die laterale Leitfähigkeit dünner V886- und Spiro-OMeTAD-Schichten wurde mithilfe von OFET-Substraten gemessen (Tabelle 1). Dabei wird die Chlorbenzol-Lösung von oxidiertem V886 und Spiro-OMeTAD (durch 10 Mol-% FK209) mit dem Spin-Coater auf das Substrat aufgetragen. Im Gegensatz zu den reduzierten Molekülen können sowohl bei oxidiertem Spiro-OMeTAD und oxidiertem V886 ohmsche Kontakte zu den Goldelektroden des Substrats hergestellt werden. Die Leitfähigkeit wird durch den linearen Ausgleich der Strom-Spannungs-Linie bestimmt (Ohmsches

Tabelle 1: Vergleich der elektronischen Eigenschaften von Spiro-OMeTAD und V886.

Material	Spiro-OMeTAD	V886
I_p [eV] ^[a]	5.00	5.04
I_p^{CV} [eV vs. Vakuum]	5.12	5.27
TOF-Beweglichkeit μ_0 [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$] ^[b]	4×10^{-5}	2×10^{-5}
TOF-Beweglichkeit μ [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$] ^[c]	5×10^{-4}	6×10^{-4}
Laterale Leitfähigkeit (10 Mol-% FK209) [Scm^{-1}]	4.7×10^{-4}	4.2×10^{-5}

[a] Das Ionisierungspotential wurde mit PESA gemessen. [b] Beweglichkeit bei nicht vorhandener elektrischer Feldstärke (Flugzeitmessung). [c] Beweglichkeit bei einer Feldstärke von 6.4×10^5 Vcm^{-1} (Flugzeitmessung).

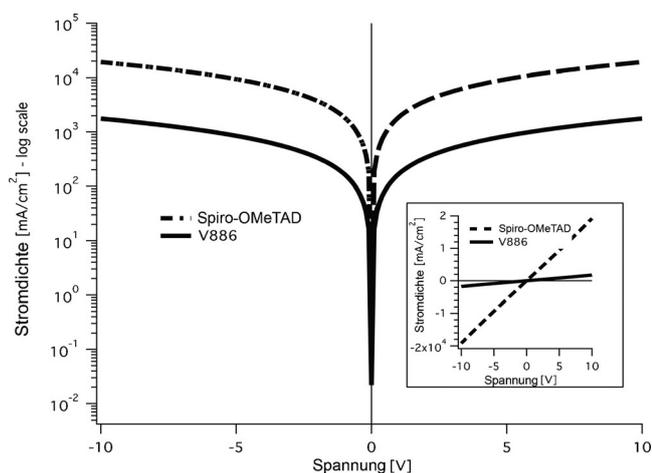


Abbildung 4. Dünnschicht-Leitfähigkeit von dotiertem V886 und Spiro-OMeTAD (10 Mol-% FK209). Die Auftragungen Plots demonstrieren ohmische Kontakte zwischen V886/Spiro-OMeTAD und den Goldkontakten des Substrats. Die Leitfähigkeit von Spiro-OMeTAD beträgt $4.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ und die von V886 $4.2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$.

Gesetz). Die Leitfähigkeit der oxidierten V886-Schicht beträgt $4.2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ (Abbildung 4), was zeigt dass die chemische Oxidation von V886 tatsächlich zur Dotierung, d. h. einer gesteigerten Ladungsträgerdichte führt. Die Leitfähigkeit von V886 ist ungefähr eine Größenordnung niedriger als die von Spiro-OMeTAD ($4.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$).

Die Lochbeweglichkeit von V886-Schichten (Tabelle 1) wird hier durch xerographische Flugzeit(XTOF)-Messungen bestimmt. Wir zeigen, dass die Lochbeweglichkeit von V886 $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei schwachem elektrischem Feld und $6.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei einer Feldstärke von $6.4 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$ beträgt. Die gemessene Lochbeweglichkeit von Spiro-OMeTAD befindet sich in der gleichen Größenordnung wie diejenige von V886, und die Werte stimmen mit anderen Berichten überein.^[18]

Bei optoelektronischer Anwendung von organischen Molekülen ist es wichtig, ein gutes Verständnis des entsprechenden Ionisierungspotentials (I_p) zu haben, sowohl in Schichtform (Festkörper) als auch in Lösung. Das Festkörper-Ionisierungspotential von V886 wird hier mithilfe von Photoelektronenspektroskopie in Luft (PESA) gemessen und mit dem Ionisierungspotential von V886 in Lösung, das durch Cyclovoltmetrie (CV) bestimmt wird, verglichen.

Die Differenz zwischen der gemessenen Energie in Schicht (5.04 eV) und Lösung (5.27 eV) kann durch die unterschiedlichen Messverfahren (PESA bzw. CV) erklärt werden. Die CV-Messung zeigt, dass der Lochleiter eine reversible Ein-Elektronen-Oxidation erfährt und dass es einen zweiten Oxidationspeak bei 5.43 eV gibt (Abbildung S4).

Differentialrasterkalorimetrie (DSC) und thermogravimetrische Analyse (TGA) ergeben, dass die V886-Schichten amorph sind und gute thermische Stabilität aufweisen. Das Material beginnt sich bei Temperaturen um 390°C zu zersetzen (Abbildung 5). Die DSC-Scans von V886 verweisen auf eine Glasübergangstemperatur (T_g) von 141°C und einen komplett amorphen Zustand (Abbildung 6). Die Glasübergangstemperatur von V886 ist höher als die von Spiro-

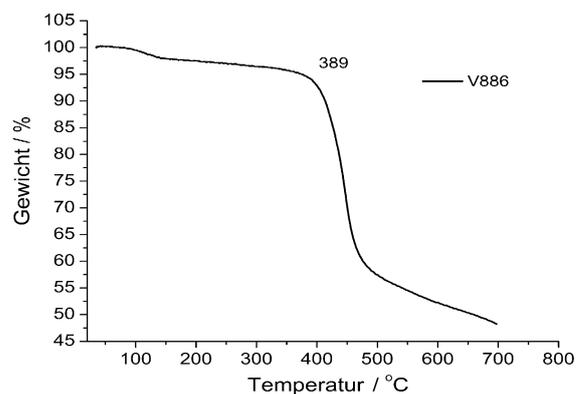


Abbildung 5. Thermogravimetrische Heizkurve von V-886 (Heizrate $10^\circ\text{C min}^{-1}$)

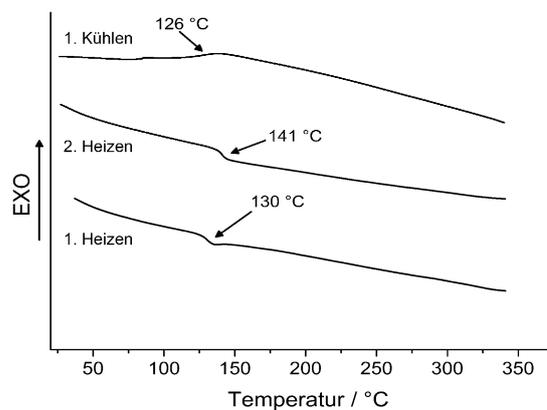


Abbildung 6. Differentialrasterkalorimetrie: erste und zweite Heizkurve von V886 (Heizrate $10^\circ\text{C min}^{-1}$).

OMeTAD (125°C),^[18] was auf einen stabileren amorphen Zustand schließen lässt. Aufgrund des amorphen Zustands von V886 ist es naheliegend, die laterale Leitfähigkeit mit der vertikalen gleichzusetzen, welche ein realistischer Parameter für die Charakterisierung einer Solarzelle (vertikale Architektur) darstellt.

Schlussfolgernd haben wir einen organischen Lochleiter in Form eines kleinen Moleküls (V886) hergestellt, der eine hohe Kurzschlussstromdichte ($> 21 \text{ mA cm}^{-2}$) und einen Wirkungsgrad von annähernd 17% in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -basierten Solarzellen aufweist. Im direkten Vergleich mit den Spiro-Lochleitern ist V886 weniger kostspielig und kann in zwei Stufen aus einfachen Edukten hergestellt werden. Das Molekül bietet somit kommerzielle Aussichten für Perowskit-Solarzellen. Die gute Löslichkeit und schichtformenden Eigenschaften erlauben dickere Schichten von hoher Qualität. Wir glauben, dass V886 ideal für optoelektronische Anwendungen wie OLED, ssDSC usw. sein könnte.

Stichwörter: Carbazole · Dünnschichtleitfähigkeit · Organische Lochleiter · Perowskit-Solarzellen · Wirkungsgrad

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11409–11413
Angew. Chem. **2015**, *127*, 11408–11575

-
- [1] D. B. Mitzi, *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, *55*, 1–121.
- [2] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050–6051.
- [3] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science* **2012**, *338*, 643–647.
- [4] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature* **2013**, *499*, 316–319.
- [5] S. Kazim, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. Ahmad, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2812–2824; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2854–2867.
- [6] J. Liu, Y. Wu, C. Qin, X. Yang, T. Yasuda, A. Islam, K. Zhang, W. Peng, W. Chen, L. Han, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2963–2967.
- [7] N. J. Jeon, J. Lee, J. H. Noh, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. I. Seok, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19087–19090.
- [8] A. Krishna, D. Sabba, H. Li, J. Yin, P. P. Boix, C. Soci, S. G. Mhaisalkar, A. C. Grimsdale, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2702–2709.
- [9] H. Choi, S. Park, S. Paek, P. Ekanayake, M. K. Nazeeruddin, J. Ko, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 19136–19140.
- [10] H. Li, K. Fu, A. Hagfeldt, M. Grätzel, S. G. Mhaisalkar, A. C. Grimsdale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4085–4088; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4169–4172.
- [11] P. Qin, S. Paek, M. I. Dar, N. Pellet, J. Ko, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8516–8519.
- [12] B. Xu, E. Sheibani, P. Liu, J. Zhang, H. Tian, N. Vlachopoulos, G. Boschloo, L. Kloo, A. Hagfeldt, L. Sun, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6629–6634.
- [13] H. Li, K. Fu, P. P. Boix, L. H. Wong, A. Hagfeldt, M. Grätzel, S. G. Mhaisalkar, A. C. Grimsdale, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 3420–3425.
- [14] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, S. I. Seok, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 897.
- [15] E. Unger, E. Hoke, C. Bailie, W. Nguyen, A. Bowring, T. Heumüller, M. Christoforo, M. McGehee, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3690–3698.
- [16] J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N.-L. Cevey-Ha, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18042–18045.
- [17] Z. M. Beiley, M. G. Christoforo, P. Gratia, A. R. Bowring, P. Eberspacher, G. Y. Margulis, C. Cabanetos, P. M. Beaujuge, A. Sallero, M. D. McGehee, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 7020–7026.
- [18] T. Leijtens, I.-K. Ding, T. Giovenzana, J. T. Bloking, M. D. McGehee, A. Sellinger, *ACS Nano* **2012**, *6*, 1455–1462.

Eingegangen am 26. Mai 2015

Online veröffentlicht am 16. Juli 2015