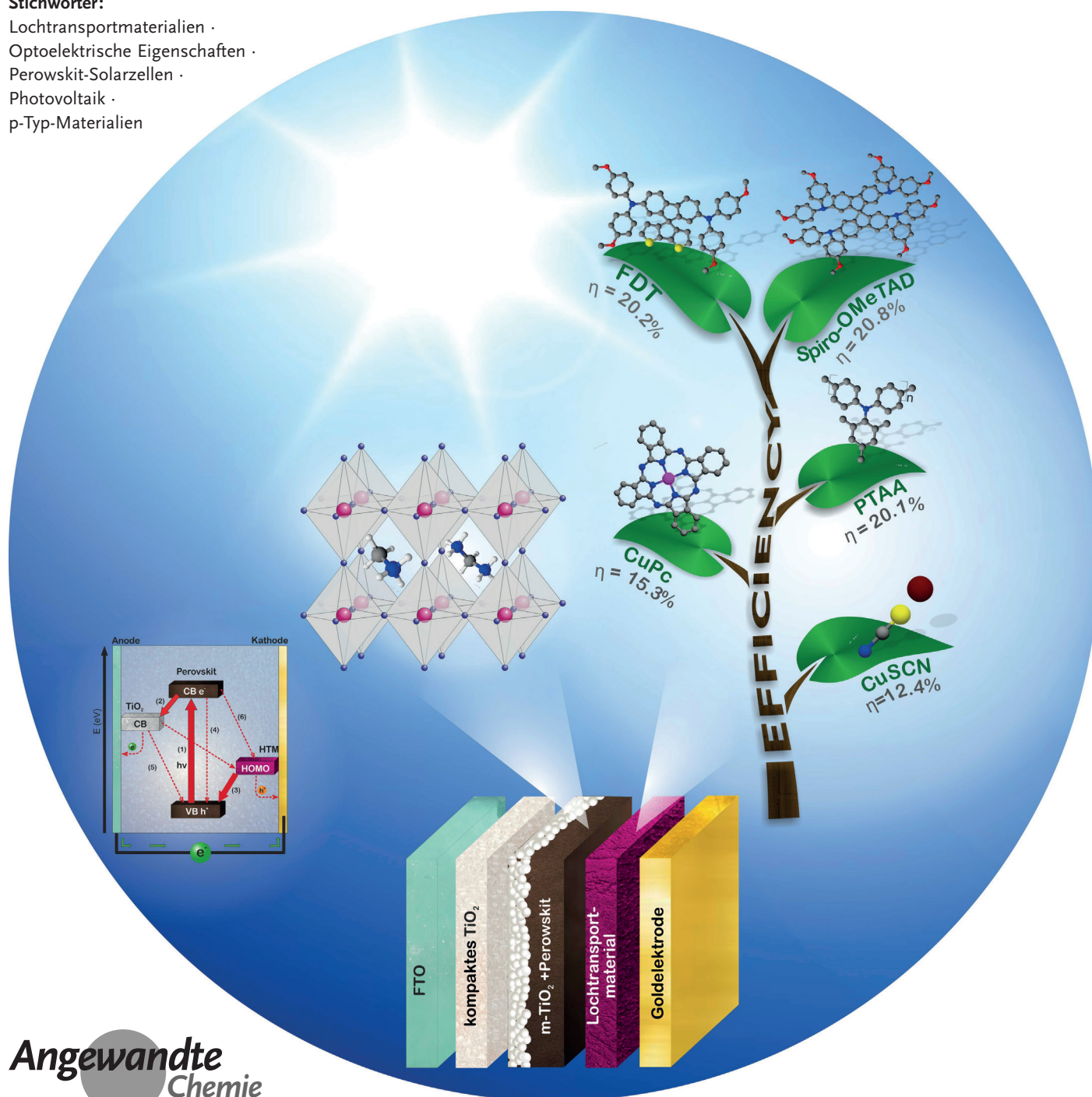


Lochtransportmaterialien für Perowskit-Solarzellen

Laura Calió, Samrana Kazim, Michael Grätzel und Shahzada Ahmad*

Stichwörter:

Lochtransportmaterialien ·
Optoelektrische Eigenschaften ·
Perowskit-Solarzellen ·
Photovoltaik ·
p-Typ-Materialien



In Anbetracht des riesigen Bedarfs an erneuerbaren Energien sind in den letzten Jahren die Forschungen in der Photovoltaik intensiviert worden. Ein großer Durchbruch war die Entdeckung, dass Perowskite als Lichtsammler eingesetzt werden können. Der Wirkungsgrad von Perowskit-Solarzellen liegt bereits in der Größenordnung etablierter Photovoltaiktechnologien (> 22%), die über Jahrzehnte erforscht und optimiert wurden. Eine bislang unverzichtbare Komponente von Perowskit-Solarzellen ist das Lochtransportmaterial (HTM). Perowskite leiten selbst ebenfalls Elektronenlöcher, da diese aber nur in geringen Mengen vorhanden sind, muss eine HTM-Schicht verwendet werden, um eine effiziente Ladungsextraktion zu gewährleisten. Wir bieten hier einen Überblick über die verschiedenen Arten von organischen und anorganischen HTMs und hoffen damit, die weitere Erforschung und Optimierung dieser Materialien zu unterstützen.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	14741
2. Fortschritte bei Perowskit-Solarzellen	14741
3. Zellarchitektur und Herstellung von Perowskit-Solarzellen	14743
4. Lochtransportmaterialien (HTMs)	14746
5. Zusammenfassung und Ausblick	14760

1. Einleitung

Vor Jahrzehnten, lange bevor die Klimaänderung ein Thema war, schrieb Mahatma Gandhi: „Es ist unsere moralische Verantwortung, zukünftigen Generationen einen gesunden Planeten zu hinterlassen.“ Auf der jüngsten UN-Klimakonferenz in Paris (COP21) beschlossen die 195 Teilnehmerstaaten, die Emission von Treibhausgasen soweit einzuschränken, dass die globale Erderwärmung statt den derzeit prognostizierten 2.7°C auf unter 2°C Celsius begrenzt wird. Dies kann nur erreicht werden, indem der Anteil an erneuerbaren Energien erhöht wird. In der EU werden aktuell noch 36% der Elektrizität aus Kohle und weitere 15% aus Gas erzeugt. Die Nutzbarmachung erneuerbarer Energiequellen wie Wasserkraft, Wind, Wellen, Biomasse, Erdwärme und Solarstrom ist daher Gegenstand zahlreicher Forschungsprogramme. Auf der Erde treffen jährlich allein 23000 TW Energie in Form von Sonnenstrahlung auf. Zur effizienten Nutzung der Sonnenenergie bedarf es einer ausgereiften Technologie, die zu einem konkurrenzfähigen Preis Strom liefert. Die Photovoltaik (PV) ist eine ideale Energiequelle, da sie einfach mithilfe eines Elektronendonormaterials (n-Typ) und eines Elektronenakzeptormaterials (p-Typ) Sonnenstrahlen in Elektrizität umwandelt. Photovoltaikanlagen benötigen eine einmalige Investition und sind nahezu wartungsfrei. Den Hauptanteil in der Photovoltaik bilden derzeit Anlagen auf Siliciumbasis (91%), die längst zu Massenprodukten gereift sind. Allerdings befeuert der wachsende Energiebedarf stetig die Suche nach energie- und kosteneffizienteren Materialien für die Umwandlung von Sonnenenergie. Dies führte zu neuartigen PV-Technologien wie farbstoffsensibilisierten Solarzellen (DSSCs), organischer Photovoltaik (OPV), Quantenpunktsolarzellen (QDSCs) und, als eine Technologie dritter Generation, Perowskit-Solarzellen (PSCs). PSCs sind preisgünstig herzustellen und erreichen hohe Wirkungsgrade und haben daher das Potenzial, die Silicium-Solarzelle abzulösen.

Metallhalogenid-Perowskite sind starke Lichtabsorber, außerdem können sie unter Lichteinstrahlung Ladungen generieren und transportieren. In den letzten Jahren haben

PSCs auf der Basis organisch-anorganischer Halogenide aufgrund ihrer außergewöhnlichen optoelektrischen Eigenschaften bemerkenswerte Erfolge erzielt. Von polykristallinem Silicium benötigt man eine 200 µm dicke Schicht, um einen Wirkungsgrad (PCE, power conversion efficiency) von 21.3% zu erreichen. Hingegen reicht eine nur 300 nm dünne Perowskitschicht für einen höheren Wirkungsgrad von 22.1% aus. PSCs kommen daher mit extrem geringen Materialmengen aus. Perowskit-Solarzellen haben in den letzten Jahren für großes Aufsehen in der Forschung gesorgt, und die Wirkungsgrade der Bauelemente konnten ausgehend von einem Wert von 3.7% innerhalb von nur 5 Jahren versechsfacht werden.^[1] Einen solchen Durchbruch gab es bei noch keiner PV-Technologie.

2. Fortschritte bei Perowskit-Solarzellen

Perowskit ist ein erstaunlicher Stoff, der seit einigen Jahren das Gebiet der Photovoltaik revolutioniert. Es ist keineswegs ein neues Material, man kennt Perowskite seit über einem Jahrhundert in natürlicher und synthetischer Form. Der deutsche Mineraloge Gustav Rose entdeckte das erste natürliche Perowskit 1839 im Ural und benannte es nach seinem russischen Kollegen Lev Perowsky. Eine breite Auswahl von Perowskiten mit unterschiedlichen Leitungseigenschaften – von leitfähig bis isolierend – ist verfügbar. Die in Solarzellen verwendeten Vertreter sind halbleitende organisch-anorganische Perowskite. Sie haben eine direkte Bandlücke und verfügen über starke Lichtabsorptionseigen-

[*] L. Calió, Dr. S. Kazim, Dr. S. Ahmad
Abengoa Research, Abengoa, C/ Energía Solar no. 1, Campus Palmas Altas-41014, Sevilla (Spanien)
E-Mail: shahzada.ahmad@abengoa.com
Prof. M. Grätzel
Laboratory of Photonics and Interfaces, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Swiss Federal Institute of Technology Station 6, CH-1015 Lausanne (Schweiz)

schaften, hohe Ladungsträgermobilitäten und eine kleine Exzitonenbindungsenergie.^[2]

Perowskit kann durch die allgemeine Formel ABX_3 dargestellt werden und hat in dieser Konfiguration die gleiche Kristallstruktur wie $CaTiO_3$. A und B sind Kationen mit unterschiedlichen Atomradien (A ist größer als B), X ist ein Anion. Idealerweise haben sie eine kubische Kristallstruktur aus eckenverknüpften BX_6 -Oktaedern. Das A-Kation befindet sich in der Lücke zwischen den acht benachbarten Oktaedern (Abbildung 1). Ist das Kation zu groß, kann die Kristallstruktur verzerrt sein. Die optischen und elektronischen Eigenschaften von ABX_3 -Perowskit können durch Austausch der A-, B- und X-Ionen gezielt abgestimmt werden.^[3]

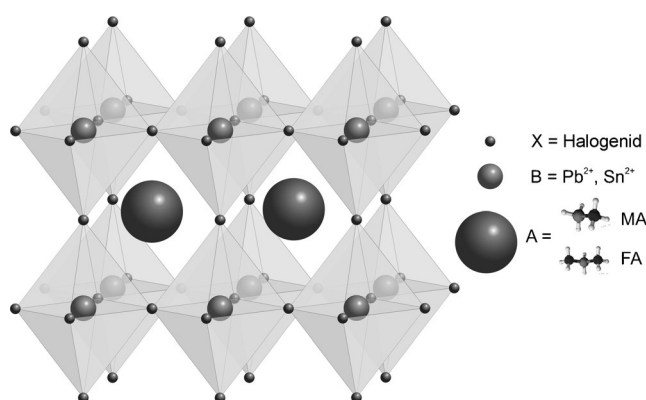


Abbildung 1. Kristallstruktur von Perowskit.

In Organobleihalogenid-Perowskiten, wie sie üblicherweise in Solarzellen verwendet werden, ist A ein einwertiges organisches Kation (typisch sind Methylammonium (MA, $CH_3NH_3^+$) oder Formamidinium (FA, $(NH_2)_2CH^+$)) oder Cs^+ oder Rb^+ . X ist ein Halogenidion (Cl^- , Br^- oder I^-), B ist ein metallisches Kation (Pb^{2+} oder Sn^{2+}) der Gruppe IVa (Abbildung 1). Die Kristallstruktur hängt von der Ionengröße ab und kann von der kubischen Struktur abweichen. Bei tieferen Temperaturen können Perowskite aufgrund der Verzerrung der BX_6 -Oktaeder weniger symmetrische Strukturen wie tetragonale oder orthorhombische Strukturen annehmen, die bei höheren Temperaturen einem Phasenübergang in die kubische Struktur unterliegen. Die klassische Verbindung, Methylammoniumbleitriiodid ($CH_3NH_3PbI_3$), ist das am häufigsten studierte Material. Es zeigt gute Eigenschaften in Solarzellen und weist exzellente optoelektrische Eigenschaften auf, zum Beispiel ein breites Absorptionsspektrum bis 800 nm, einen Absorptionskoeffizienten von $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ bei 550 nm,^[4] eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit ($66 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), eine niedrige Exzitonenbindungsenergie ($< 10 \text{ meV}$)^[5] und lange Elektronen- und Lochdiffusionslängen (bis zu $1 \mu\text{m}$).^[6]

Die Bandlücke von hybriden Organobleihalogenid-Perowskiten kann durch geeignete Wahl des organischen Kations und des Halogenids gezielt eingestellt werden.^[7] Vor kurzem wurde gefunden, dass Solarzellen aus gemischten Blei-Perowskiten mit MA- und FA-Kationen sowie Cl^- - und Br^- -Anionen die besten Wirkungsgrade und Stabilitäten aufweisen.

Die Geschichte der Verwendung von Perowskiten in Solarzellen begann 2006, als $CH_3NH_3PbBr_3$ als Sensibilisator in



Laura Calì wurde im italienischen Montauro geboren. Sie erhielt ihren Bachelor an der Universität von Kalabrien im Rahmen eines ERASMUS-Austauschprogramms mit der Universität Zaragoza (Spanien) und absolvierte anschließend ihren Master of Science in Organischer Chemie an der Universität Bologna. In ihrem Masterstudium befasste sie sich mit der Peptid- und Nanopartikelsynthese für Anwendungen in der Nanomedizin. Seit 2014 promoviert sie bei Abengoa Research (Marie Curie Ph.D. Fellow) über neue Lochtransportmaterialien für Perowskitsolarzellen.



Samrana Kazim ist Senior Scientist bei Abengoa Research in Sevilla. Nach ihrer Promotion 2008 in Materialchemie wechselte sie mit einem IUPAC/UNESCO-Stipendium an das Institute of Macromolecular Chemistry (IMC) in Prag und danach zu Abengoa Research. Ihre Forschungsinteressen gelten der Synthese von Metallnanopartikeln und leitfähigen Polymeren, nanostrukturierten Materialien, organisch-anorganischen Solarzellen, organischen Halbleitern und SERS.



Michael Grätzel leitet das Laboratory of Photonics and Interfaces an der EPFL. Aus seinem Labor stammen bahnbrechende Arbeiten über Energieumwandlungssysteme, insbesondere Photovoltaikzellen, Lithiumionenbatterien und photoelektrochemische Elemente für die Wasserspaltung durch Sonnenlicht. Er entwickelte eine neue Art von Solarzelle basierend auf farbstoffsensibilisierten nanokristallinen Oxidfilmen, aus der wiederum die Perowskitsolarzelle hervorgegangen ist.



Shahzada Ahmad ist Principal Scientist bei Abengoa Research und leitet die Forschungsgruppe für Energiespeicherung und -umwandlung. Nach seiner Promotion 2006 wechselte er als Alexander von Humboldt-Stipendiat an das Max-Planck-Institut für Polymerforschung in die Gruppe von Prof. H.-J. Butt (Elektroabscheidung in ionischen Flüssigkeiten). Er war Gastwissenschaftler in Prof. Michael Grätzels Gruppe an der EPFL, wo er nanoporöse Filme für die metallfreie Elektrokatalyse entwickelte. Seine Forschungsinteressen gelten Materialien für die Umwandlung, Konservierung und Speicherung von Energie.

Flüssig-DSSCs eingesetzt wurde, wobei allerdings nur ein Wirkungsgrad von 2.2 % resultierte.^[8] 2009 berichtete die gleiche Arbeitsgruppe über verbesserte Wirkungsgrade von 3.8 % und 3.1 % mit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ bzw. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ als Sensibilisatoren in Verbindung mit einem Iod-basierten flüssigen Elektrolyten. Allerdings waren die Solarzellen nicht stabil und hielten nur ein paar Minuten, da sich die Perowskite in den flüssigen Elektrolyten auflösten.^[4] 2011 entwickelten Park und Mitarbeiter einen modifizierten Elektrolyten und erreichten einen Wirkungsgrad von 6.5 % mit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ als Sensibilisator.^[9] Das Stabilitätsproblem konnte mit diesem Bauelement jedoch nicht gelöst werden, das Perowskitmaterial löste sich ebenfalls im Elektrolyten auf. Ein entscheidender Durchbruch gelang 2012, als man den flüssigen Elektrolyten durch ein festes Lochtransportmaterial (HTM) ersetzte.^[10,11] Grätzel und Park verwendeten Spiro-OMeTAD als HTM in Festkörper-PSCs mit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ auf mesoporösem TiO_2 und erreichten einen Wirkungsgrad von 9.7 %, wobei die Solarzelle über 500 h stabil funktionierte. Fast zeitgleich erhielten Snaith und Mitarbeiter einen Wirkungsgrad > 10 % mit Al_2O_3 als Trägermaterial. Dieses Ergebnis befeuerte ein gewaltiges Interesse an der Erforschung von PSCs, und in der Folge widmeten sich zahlreiche Forschungsgruppen der gezielten Entwicklung und Optimierung von Perowskitmaterialien,^[12–22] Abscheidungstechniken,^[21,23–28] Solarzellarchitekturen^[29–32] und Ladungstransportmaterialien vom n- und p-Typ.^[2]

Die Verwendung von Lochtransportmaterialien, um Löcher aus dem Perowskit zu extrahieren und zur Rückelektrode zu transportieren, ist bei fast allen PSC-Architekturen unvermeidlich. Das am häufigsten eingesetzte klassische HTM ist Spiro-OMeTAD, das vor rund zwei Jahrzehnten von Grätzel und Mitarbeitern entwickelt und an Merck lizenziert wurde.^[33,34] Spiro-OMeTAD ist bis heute das am meisten studierte HTM für Festkörper-Solarzellen. Da gefunden wurde, dass die Ladungsträgerbeweglichkeiten in Spiro-OMeTAD nicht am Optimum sind, wurden Cobalt-basierte Dotanden und ionische Salze eingeführt, um die Halbleitereigenschaften zu verbessern.^[35] Die Cobalt-basierten Dotanden fungieren als Ein-Elektronen-Shuttles und verbessern mit ihrem Oxidationspotential die Eigenschaften von Spiro-OMeTAD. Die Einführung eines ionischen Salzes zur Verbesserung der Ladungsträgerbeweglichkeit geht allerdings mit einer Verringerung der Stabilität einher.

Nur einige wenige neuartige Materialien werden derzeit als elektronenselektive Kontakte in PSCs untersucht,^[36–42] während das Hauptaugenmerk der Forschung auf der Suche nach einem effizienten, idealen HTM liegt. Standardmaterialien wie TiO_2 und andere n-Halbleiter sind sehr verbreitet. Eine Reihe von Materialien stammt aus der organischen Photovoltaik, wo der Einsatz von p-Halbleitern intensiv erforscht wurde. Die Erfahrungen, die man in vielen Jahren OPV-Forschung über organische p-Halbleiter gesammelt hat, sind eine gute Grundlage für die Entwicklung von organischen HTMs für PSCs. Eine Vielfalt von p-Materialien, wie organische kleine Moleküle, leitfähige Polymere, organometallische Komplexe und anorganische Halbleiter wurden in PSCs eingesetzt und lieferten bemerkenswerte Ergebnisse, erwiesen sich jedoch nur in wenigen Fällen als stabil. Unter

den vielversprechenden Kandidaten sind Polytriarylamin (PTAA), Triazatruxen und FDT (Fluorendithiophen), die mit dem klassischen Spiro-OMeTAD in PSCs konkurrieren können.

Die Entwicklung effizienter organischer Halbleiter vom p-Typ spielt eine große Rolle im Bereich optoelektrischer Funktionseinheiten. Für die erfolgreiche Verwendung dieser p-Halbleiter in PSCs gibt es einige Vorbedingungen. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) eines HTM sollte unter dem Valenzband des Perowskits liegen, obwohl dieses Kriterium nur eingeschränkt gültig ist, da die Triebkraft für den Lochtransfer tatsächlich der Differenz der Fermi-Niveaus entspricht, d. h. der freien Energie der Löcher. Des Weiteren sollte der Lochleiter eine akzeptable Löcherbeweglichkeit ($> 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und gute thermische Stabilität aufweisen. Im Idealfall würde man ein undotiertes Material bevorzugen, das allerdings über genügend viele bewegliche Ladungsträger und/oder über eine so hohe Ladungsträgerbeweglichkeit verfügen muss, damit ein Füllfaktor (*FF*) von größer 75 % resultiert. Dieser Aufsatz fasst die jüngsten Arbeiten unserer und anderer Arbeitsgruppen über HTMs zusammen. Wir haben versucht, die meisten neueren Berichte zum Zeitpunkt der Manuskripteinreichung zu berücksichtigen, und wir entschuldigen uns, sollten wir unbeabsichtigt Arbeiten übersehen haben. Wir diskutieren die Vorzüge, Nachteile und Besonderheiten der unterschiedlichen Arten von HTMs für Anwendungen in PSCs und machen Vorschläge für weitere Modifizierungen und Optimierungen.

3. Zellarchitektur und Herstellung von Perowskit-Solarzellen

3.1. Zellarchitektur

Die ersten Versuche zur Verwendung eines Organobleihalogenid-Perowskits in Solarzellen wurden mit DSSCs unternommen. Perowskit-Nanokristalle wurden als Sensibilisator genutzt, mit einem analogen Funktionprinzip wie der Farbstoff in DSSCs. Etwas später wurde festgestellt, dass Perowskit ein ambipolares Verhalten aufweist, indem es gleichzeitig als Lichtabsorptionsmaterial, Elektronenleiter^[10] und Lochleiter agieren kann. Es zeigte sich, dass wenige hundert Nanometer dünne Perowskitschichten genügen, um eine effiziente Ladungserzeugung und effizienten Ladungstransport zu ermöglichen.^[25,43,44] Dieser Befund führte in der Folge zur rasanten Entwicklung zahlreicher Konfigurationen und Materialien für PSCs.^[43,45] Zwei Hauptarchitekturen werden verwendet: mesoskopische Nanostrukturen und planare Strukturen.

In einer mesoskopischen Nanostruktur liegt der Perowskit in einer mesoporösen Metalloxidmatrix verteilt vor. Das Metalloxid kann TiO_2 vom n-Typ oder ein isolierendes dielektrisches Oxid wie Al_2O_3 sein, das kein Elektronenakzeptor ist.^[10] Eine zu Festkörper-DSSCs analoge Architektur wurde genutzt (Abbildung 2 a), bei der eine zusätzliche Perowskitschicht (Deckschicht) auf dem Metalloxid aufgebracht wurde. Direkt auf dem FTO-beschichteten Glassträger befindet sich also eine dünne kompakte TiO_2 -Schicht (20–

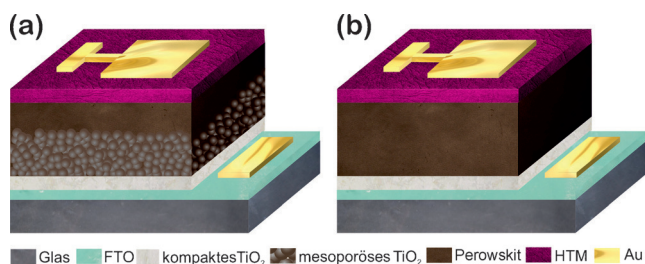


Abbildung 2. Aufbau von a) mesoskopischen und b) planaren Heterokontakt-Perowskitsolarzellen.

50 nm) als Lochsperrschicht, dann folgt die 100–300 nm messende mesoporöse TiO_2 -Phase mit darin verteiltem Perowskit und schließlich die 100–300 nm dünne organische oder anorganische HTM-Schicht in direktem Kontakt mit einer Gold- oder Silbermetallelektrode. Die Dicke der HTM-Schicht spielt eine wichtige Rolle für die effiziente Ladungsextraktion und kann je nach Fertigungstechnik und Art des HTM variieren.

Die Metalloxidmatrix erleichtert die Bildung von homogenen großflächigen Filmen, die eine Kontaktfläche mit niedrigem ohmschem Widerstand bilden, und wirkt außerdem als Elektronentransportphase. Aufgrund der ambipolaren Natur des Perowskits kam jedoch die Idee auf, auf die mesoporöse Metalloxidphase gänzlich zu verzichten und stattdessen eine planare Heterokontaktkonfiguration zu verwenden, bei deren Herstellung man die Hochtemperaturverarbeitung der mesoporösen TiO_2 -Schicht vermeiden würde. Eine solche planare PSC (Abbildung 2b) ähnelt der mesoskopischen Konfiguration, außer dass die Metalloxidschicht komplett fehlt und die feste intrinsische Perowskitschicht zwischen der kompakten TiO_2 - (n-Typ) und der HTM-Schicht (p-Typ) eingeschoben ist.

Eine weitere Variante ist die invertierte planare Konfiguration, bei der der Perowskitfilm auf einer Elektronensperrschicht wie PEDOT:PSS oder NiO , MoO_3 abgeschieden wird, und die Elektronenlöcher an der FTO-Elektrode gesammelt werden.

Die nach derzeitigem Stand der Technik optimale Konfiguration ist die oben beschriebene PSC aus einer 100–200 nm dünnen mesoporösen TiO_2 -Matrix mit darin verteiltem Perowskit und einer zusätzlichen 200–300 nm dünnen Deckschicht aus Perowskit für die zusätzliche Lichtabsorption (Abbildung 2a).

3.2. Herstellung von Perowskit-Solarzellen

Es gibt mehrere Fertigungstechniken für die Herstellung von Perowskitschichten, darunter lösungsbasierte Methoden und Methoden der physikalischen Dampfabscheidung wie Vakuumabscheidung oder dampfunterstützte Lösungsverfahren.^[10,11,23,46] Für Einzelheiten über Fertigungsverfahren weisen wir den Leser auf kürzlich erschienene Veröffentlichungen.^[47] Wir geben im Folgenden eine kurze Zusammenfassung von Lösungs- und Abscheidungstechniken für die Herstellung hochqualitativer kristalliner Filme.^[21,22,26]

Schichtförmige MAPbX_3 -Perowskite ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) oder Perowskite mit gemischten Kationen können durch ein- oder zweistufige Lösungsverfahren abgeschieden werden. Bei der zweistufigen Methode wird zunächst ein PbI_2 -Film durch Schleuderbeschichtung auf der TiO_2 -Oberfläche (für den Fall einer n-i-p-, mesoskopischen^[23] oder planaren Konfiguration)^[48] oder auf dem Lochtransportmaterial (p-i-n, invertierte planare Konfiguration) abgeschieden und dann in eine Lösung von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ in Isopropylalkohol getaucht und bei 100 °C getempert (oder einer anderen erforderlichen Temperatur, je nach Halogenid und Kation). Grätzel et al. erreichten mit einer auf diese Weise gefertigten Zelle mit mesoporösem TiO_2 einen Wirkungsgrad von 15,3 %.^[23] Bei dieser Methode wird die Größe der Perowskitkristalle durch die Porengröße des TiO_2 festgelegt und beträgt 20–30 nm.

Bei der einstufigen Methode wird ein 1:1-Gemisch der anorganischen (PbX_2) und organischen ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$) Komponenten in einem polaren aprotischen Lösungsmittel (*N,N*-Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder γ -Butyrolacton (GBL)) gelöst, auf 70 °C erhitzt und durch Schleuderbeschichtung auf dem n- oder p-Material abgeschieden. Die Perowskitschicht wird durch Temperaturbehandlung bei 100 °C oder einer anderen erforderlichen Temperatur gebildet. Diese einstufige Methode führt häufig zu unvollständiger Bedeckung sowie unkontrollierten Schwankungen in der Morphologie, was sich in schlecht reproduzierbaren Solarzeleigenschaften äußert. Vor kurzem wurde ein Antisolvensansatz („Lösungsmittel-Engineering“) für die einstufige Perowskitabscheidung entwickelt, der homogene und dichte polykristalline Filme mit bis zu mikrometergroßen Kristallkörnern liefert.^[28,49] Bei dieser Technik gibt man während der Schleuderbeschichtung einige Tropfen eines nichtpolaren Lösungsmittels zu (z. B. Toluol oder Chlorbenzol), das mit der Perowskitvorstufenlösung mischbar ist, den Perowskitfilm jedoch nicht auflöst. Das Antisolvens sorgt für einen über die gesamte Oberfläche einheitlichen Abscheidungsprozess, der zu glatten kristallinen Filmen mit großen Kristalliten führt.

Seok und Mitarbeiter nutzten diese Antisolvensmethode erstmals, um $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ aus einem Lösungsmittelgemisch aus GBL und DMSO (7:3) auf dünnen mesoporösen TiO_2 -Trägern abzuscheiden.^[21] Toluol wurde als Antisolvens für die Perowskitkomponenten verwendet; es bewirkt die Salzabscheidung unter Bildung einer intermediären MAI-PbI_2 -DMSO-Phase. Anschließend wurde bei 100 °C getempert, um koordiniertes DMSO auszutreiben und die Zwischenphase in das Perowskitprodukt umzuwandeln. Dieser Prozess führte zu einem einheitlichen, polykristallinen Film mit bis zu mehreren Nanometer großen Kristalliten. In einem ähnlichen Ansatz verwendeten Spiccia und Mitarbeiter einen schnellen Abscheidungs-Kristallisations(FDC)-Prozess für die Herstellung von planaren Heterokontaktsolarzellen^[26] mit Chlorbenzol als Antisolvens zur schnellen Kristallisation eines hoch kristallinen Perowskits. Die damit hergestellte Solarzelle hatte einen gut reproduzierbaren Wirkungsgrad von 16,2 %.

In weiteren Studien wurde gefunden, dass Lösungsmittel-Engineering die Herstellung von hochqualitativen Perowskiten ermöglicht, die in mesoskopischen PSCs zertifizierte

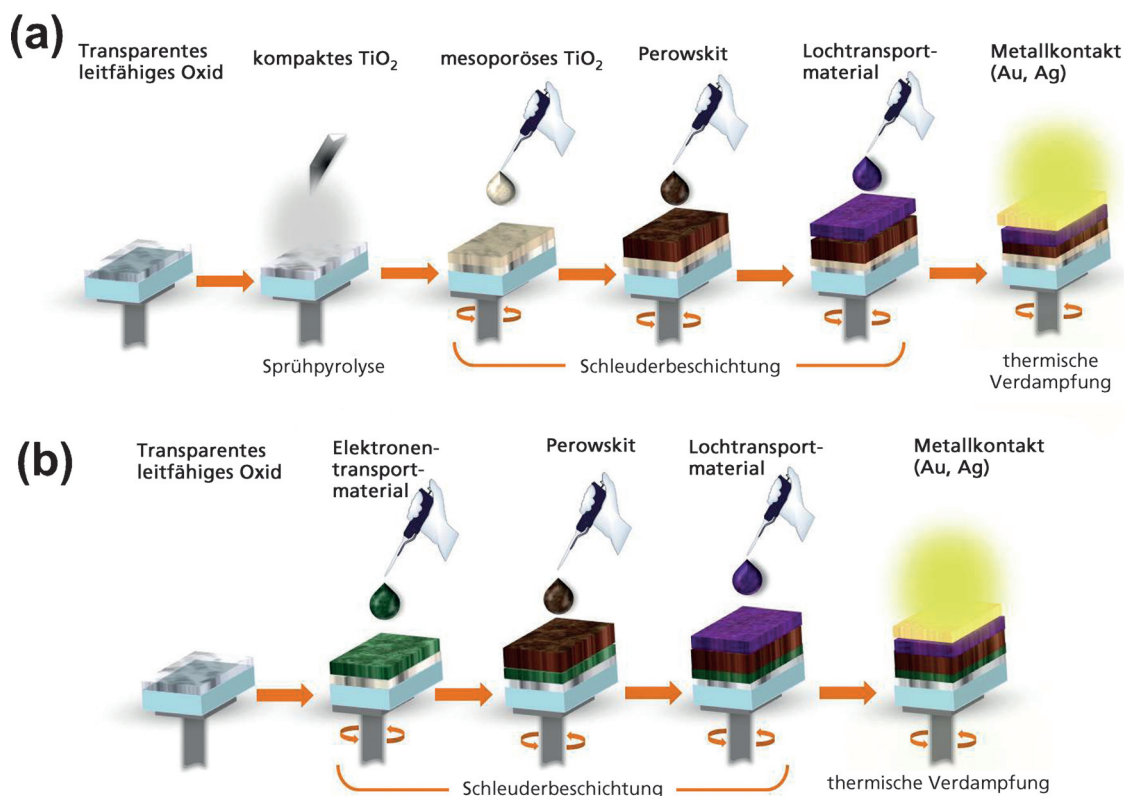


Abbildung 3. Herstellung von a) mesoskopischen und b) planaren Heterokontaktsolarzellen.

Wirkungsgrade von >20% mit kleinen Hystereseeffekten erreichen.^[1]

Abbildung 3 illustriert die Schritte bei der Fertigung von PSCs. Zur Isolierung des Kontakts wird das FTO-beschichtete Glas chemisch oder mit einem Laser geätzt und gesäubert. Anschließend wird eine kompakte Sperrschicht aus TiO₂ entweder durch Schleuderbeschichtung oder Sprühyrolyse aufgetragen, um den direkten Kontakt zwischen HTM und FTO zu verhindern. Danach wiederum wird eine mesoporöse TiO₂-Schicht durch Schleuderbeschichtung aufgetragen und bei hohen Temperaturen von bis zu 500 °C gesintert.

Dicke, Porengröße und Porosität des mesoporösen TiO₂ sind wichtige Parameter, die daher sorgfältig kontrolliert werden sollten. Im Fall einer planaren Konfiguration mit Heterokontakt (Abbildung 3b) wird zuerst eine planare kompakte TiO₂-Schicht aufgetragen. Der nächste Schritt ist die Perowskitbildung durch eine ein- oder zweistufige Abscheidungsverfahren, danach erfolgt die Schleuderbeschichtung mit dem HTM. Ein wichtiger Faktor zur Vermeidung von Leakage ist die vollständige Porenfüllung der mesoporösen TiO₂-Struktur. Um Kriechströme in der Solarzelle zu verhindern, wird eine dünne Deckschicht aus Perowskit eingebracht, die außerdem die Lichtabsorption erhöht und Nebenschlusswirkungen („shunting“) hemmt.^[50] Die Perowskit-Deckschicht kann durch Einstellung der Vorstufenkonzentration leicht kontrolliert werden. Zum Schluss wird eine metallische Kathode aus Gold (Au) oder Silber (Ag) durch thermisches Aufdampfen auf der HTM-Schicht aufgebracht.

3.3. Ladungstransfermechanismen und dynamische Prozesse in Perowskit-Solarzellen

In einer klassischen DSSC-basierten Konfiguration sind Perowskit-Nanokristalle an der TiO₂-Oberfläche adsorbiert und es findet eine Ladungstrennung durch den Elektronentransfer vom Perowskit zum TiO₂ statt. Der Perowskit spielt keine wichtige Rolle als Ladungsträger, stattdessen bestimmen Grenzflächenreaktionen die Leistung der Solarzelle. In diesem Fall ist von einer Funktionsweise ähnlich wie bei einer DSSC auszugehen. Eine andere Funktionsweise findet sich dagegen bei mesoskopischen (Abbildung 4a) oder planaren PSCs (Abbildung 4b), hier erfolgen Ladungstransport und die Ladungsakkumulation durch die Perowskitphase. In der mesoskopischen Struktur können Elektronen direkt und/oder über die TiO₂-Schicht gesammelt werden. Bei Konfigurationen mit kontinuierlicher Perowskitschicht oder einer isolierenden Phase (Abbildung 4b) hängt die Funktionsweise der Zelle entscheidend vom Elektronentransport durch den Perowskit ab.

Abbildung 5 zeigt die Energieniveaus und wichtigsten Ladungstransferprozesse (erwünscht oder unerwünscht) in einer TiO₂/Perowskit/HTM-Zelle:^[51] 1) Photoanregung der Perowskit-Lichtabsorptionsschicht und Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren; 2) Transfer der photogenerierten Elektronen vom Perowskit in das Leitungsband des TiO₂; 3) Lochinjektion in das HTM als primärer Ladungstrennungsprozess und Akkumulation der Ladungsträger an den vorder- und rückseitigen Elektroden zur Erzeugung des Photostroms. Unerwünschte Prozesse sind: 4) die Rekombi-

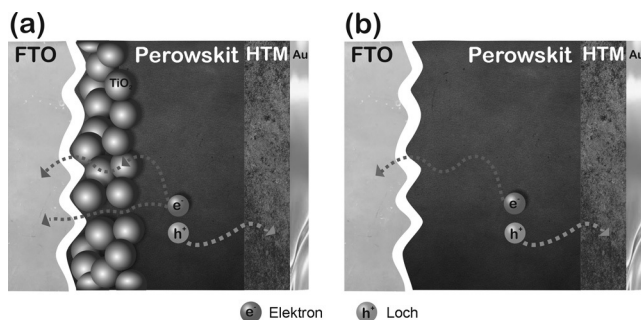


Abbildung 4. a) Mesoskopische Perovskitsolarzelle mit einer mesoporens TiO_2 -Schicht und b) mit planarer Struktur ohne mesoporens TiO_2 -Schicht. Der weiße dünne Film auf dem fluordotierten Zinnoxid (FTO) ist ein Halbleiter vom n-Typ. In der mesoskopischen Struktur können die Elektronen direkt und/oder über die TiO_2 -Schicht gesammelt werden. Aus Lit. [12b] mit Genehmigung von John Wiley and Sons.

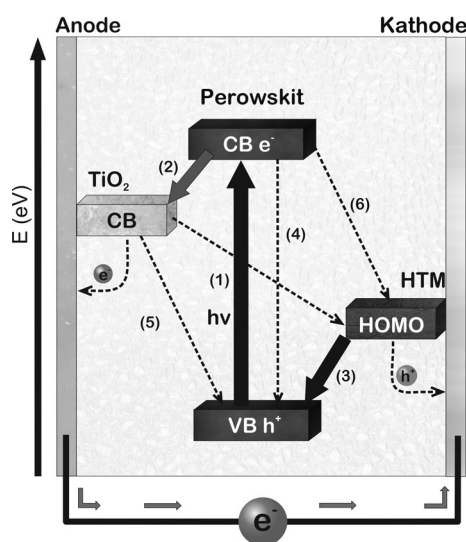


Abbildung 5. Energieniveaudiagramm und Elektronentransferprozesse in Perovskitsolarzellen. CB = Leitungsband, VB = Valenzband. Aus Lit. [51].

nation von photogenerierten Ladungsträgern (entweder strahlend oder strahlungslos) durch Annihilation von Exzitonen; 5) Elektronenrücktransfer an der Grenzfläche TiO_2 /Perovskit; 6) Lochrücktransfer an der Grenzfläche HTM/Perovskit; und 7) Ladungsrekombination an der Grenzfläche TiO_2 /HTM (tritt nur bei unvollständiger Perovskitbedeckung auf). Es ist offensichtlich, dass zum Erreichen hoher Wirkungsgrade die Ladungsrekombinationsprozesse (4)–(7) langsamer erfolgen sollten als die Ladungstrennungs- und Ladungsextraktionsprozesse (1)–(3).

Aus den genannten Gründen ist es äußerst wichtig, die Zeitskalen und Mechanismen der Ladungsträgerdynamiken an den verschiedenen Grenzflächen von PSCs zu bestimmen, um gezielte Optimierungen vornehmen zu können. Mehrere Forschungsgruppen haben zu diesem Zweck verschiedene Arten von zeitaufgelösten Messtechniken eingesetzt.^[52–55] Die typische TiO_2 /Perovskit/Spiro-OMeTAD-Zelle mit TiO_2 als mesoporens Phase wurde mittels zeitaufgelöster Femto-

sekunden-Pump-Probe-Spektroskopie bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen im sichtbaren bis nahinfraroten Bereich untersucht. Die Messungen zeigten, dass die primären Ladungstrennungsprozesse (2) und (3) gleichzeitig an beiden Kontaktflächen (TiO_2 /Perovskit und Perovskit/Spiro-OMeTAD) stattfinden, wobei eine ultraschnelle Elektronen- und Lochinjektion in die TiO_2 - bzw. Spiro-OMeTAD-Phase auf der Zeitskala unterhalb von Pikosekunden erfolgt.^[51] Wie Abbildung 6 illustriert, findet die Elektroneninjektion vom

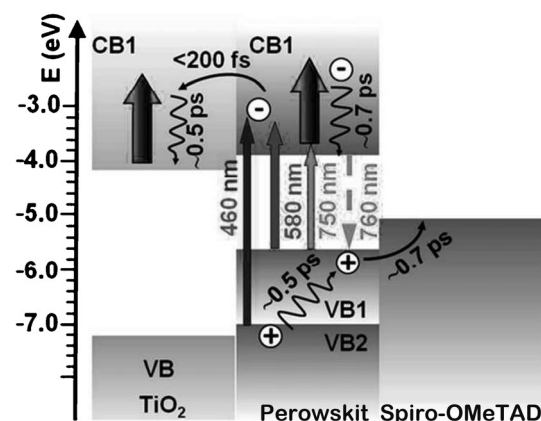


Abbildung 6. Energieübergänge und Zeitkonstanten in TiO_2 /Perovskit/Spiro-OMeTAD-Zellen in einem kurzen Beobachtungsfenster von < 5 ps. Aus Lit. [55] (The Royal Society of Chemistry) mit Genehmigung der PCCP Owner Societies.

Perovskit in das TiO_2 innerhalb der ersten 200 fs statt. Die Lochinjektion vom Perovskit-Valenzband in das Spiro-OMeTAD erfolgt in 0.75 ps. Die Elektronenrelaxationszeiten im Perovskit und TiO_2 betragen 0.7 ps bzw. 0.5 ps. Die Ladungsrekombination der Elektronen mit dem oxidierten Spiro-OMeTAD ist langsam und läuft im Mikrosekundenbereich ab, außerdem ist die Rekombination an der TiO_2 /HTM-Grenzfläche (7) langsamer als an der Perovskit/HTM-Grenzfläche (6).^[51]

4. Lochtransportmaterialien (HTMs)

Feste Lochtransportmaterialien können in drei Kategorien klassifiziert werden: anorganische, polymere und niedermolekulare HTMs. Anorganische HTMs wie CuI, CuSCN und NiO zeichnen sich durch hohe Löcherbeweglichkeit und niedrige Kosten aus, bringen aber den Nachteil mit sich, dass das Lösungsmittel, aus dem die Materialabscheidung erfolgt, den Perovskit teilweise auflösen kann.^[56] Auch polymere Materialien haben diverse Nachteile, wie komplexe Reinigungsprozesse, niedrige Löslichkeit, schwierige Charakterisierung mit undefinierten Molekulargewichten und eine schlechte Infiltrierung in das nanostrukturierte Material. Ein Großteil der Anstrengungen konzentrierte sich daher auf die Suche nach kleinen organischen Molekülen als HTMs.

Wir geben im Folgenden nur einen kurzen Überblick über anorganische Halbleiter vom p-Typ, bevor wir dann organische Halbleiter vom p-Typ in ausführlicherer Form bespre-

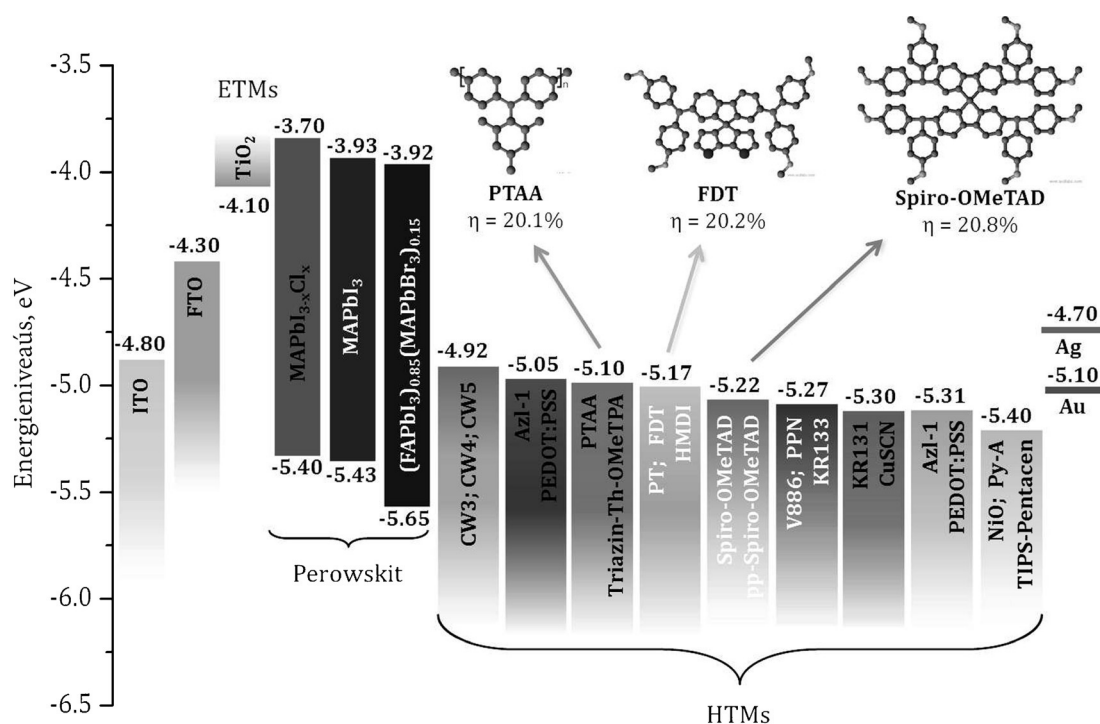


Abbildung 7. Energieniveaudiagramm von in Perowskitsolarzellen eingesetzten Bestandteilen, einschließlich der Lichtabsorptionsmaterialien MAPbI₃, MAPbI_{3-x}Cl_x und (FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15}, verschiedener HTMs und von TiO₂. Die mit den effizientesten HTMs erzielten Wirkungsgrade sowie ihre HOMO-Niveaus sind angegeben. Die Energieniveaus von MAPbI₃, MAPbI_{3-x}Cl_x und (FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15} wurden Lit. [9,10,112] entnommen.

chen. Abbildung 7 gibt einen Überblick über die Energieniveaus der in PSCs eingesetzten Komponenten und über die Wirkungsgrade der bislang besten HTMs. In Tabelle 1 findet sich außerdem ein Überblick über die Eigenschaften anorganischer und polymerer HTMs.

4.1. Anorganische p-Halbleiter als HTMs

Anorganische Materialien werden aufgrund ihrer hohen Stabilität, hohen Löcherbeweglichkeit und niedrigen Fertigungskosten als HTMs erforscht. Da das Lösungsmittel, aus dem die Materialabscheidung erfolgt, die Perowskitphase auflösen kann, fanden solche Materialien jedoch insgesamt selten Verwendung in mesoskopischen PSCs. Das erste Beispiel war Kupferiodid (CuI, **1**), dessen Verwendung als HTM von Kamat und Mitarbeitern beschrieben wurde.^[57] Sie erreichten damit einen vielversprechenden, wenn auch nicht sonderlich hohen Wirkungsgrad von 6%. Die Autoren führten den relativ geringen Wirkungsgrad auf die niedrige Photospannung (V_{oc}) zurück, die durch schnelle Rekombinationsprozesse verursacht wird. Für den Füllfaktor FF wurde ein Wert von 0.70 bestimmt. Ein anderes anorganisches HTM vom p-Typ ist Kupferthiocyanat (CuSCN, **2**), das sich durch eine hohe Löcherbeweglichkeit und Transparenz im sichtbaren und infraroten Bereich auszeichnet. Es wurde erstmals von Ito et al.^[58] in einer mesoskopischen PSC eingesetzt und durch Doctor-Blading abgeschieden. Die Zelle erreichte einen Wirkungsgrad von 4.86% unter AM1.5G-Bedingungen. Durch Optimierung der HTM-Schichtdicke (600–

700 nm) konnte der Wirkungsgrad auf 12.4% gesteigert werden (Abbildung 8). Die hohe Stromdichte von $J_{sc} = 19.7 \text{ mA cm}^{-2}$ wird durch die effektive Ladungsextraktion aus dem Perowskit und den effizienten Lochtransport durch das CuSCN zur Au-Elektrode verursacht.^[56] Einen eindrucksvollen Wirkungsgrad von 16.6% erreichten Bian, Liu et al.^[59] durch die Verwendung von CuSCN in einer planaren PSC. Zur Fertigung der PSC wurde eine einstufige Kristallisationsmethode für die MAPbI₃-Abscheidung genutzt. Die Schichtdicke des HTM konnte mittels Elektroabscheidung auf 57 nm reduziert werden. Nickeloxid^[60] (NiO) ist ein p-Material mit breiter Bandlücke, das erfolgreich als HTM in

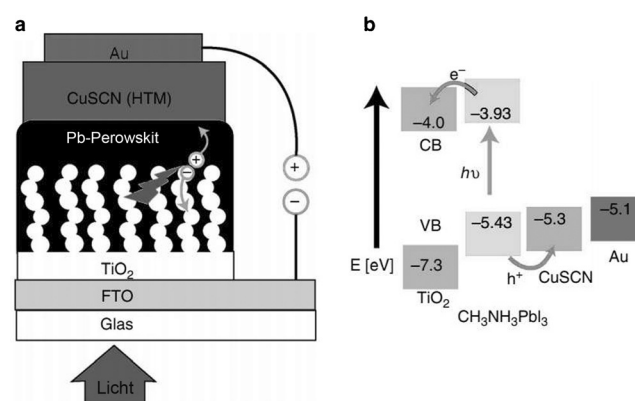


Abbildung 8. a) Aufbau und b) Energieniveaudiagramm für die Elektroneninjektion und Lochextraktion. Aus Lit. [56] mit Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd, Copyright 2014.

Tabelle 1: Photovoltaikeigenschaften von anorganischen und polymeren HTMs.

HTM	Name	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm^{-2}]	FF [%]	PCE [%]	Perowskit	Konfiguration ^[a]	Dotanden/ Additive	Lit.
1	CuI	0.55	17.8	62.0	6.0	MAPbI ₃	M	–	[57]
2	CuSCN	1.02	19.7	62.0	12.4	MAPbI ₃	IP	–	[56]
3	Li _{0.05} Mg _{0.15} Ni _{0.8} O	1.07	20.6	74.8	16.2	MAPbI ₃	IP	Li ₂ O	[63]
4	CuInS ₂ /ZnS	0.92	18.6	48.7	8.4	MAPbI ₃	M	–	[64]
5	CuMePc	0.70	16.9	40.0	5.2	MAPbCl _{1.3–x} I _{3–x}	M	–	[65]
6	TT80	0.80	16.4	50.3	6.7	MAPbI ₃	M	LiTFSI, t-BP	[66]
7	CuPc	1.04	18.9	78.1	15.33	MAPbI ₃	P	–	[67]
8	PbPc	0.82	13.4	36.3	3.97	MAPbI ₃	M	–	[68]
9	ZnPc	0.77	10.4	43.5	3.50	MAPbI ₃	M	–	[68]
10	TiOPc	0.73	12.6	53.0	5.1	MAPbI ₃	M	–	[69]
11	SubPc	0.67	21.3	46.0	6.6	MAPbCl _{1.3–x} I _{3–x}	M	–	[70]
12	PTAA	1.06	23.5	77.0	20.1	(FAPbI ₃) _{1–x} (MAPbBr ₃) _x	M	LiTFSI, t-BP	[72]
13	P3HT	0.98	24.3	57.1	13.6	MAPbI _{3–x} Cl _x	P	–	[89]
14	PEDOT:PSS	1.03	20.6	85.0	18.0	MAPbI ₃	IP	–	[90]
15	PF8-TAA	1.40	6.1	79.0	6.7	MAPbBr ₃	M	–	[79]
16	PIF8-TAA	1.04	19.0	46.0	9.1	MAPbI ₃	M	–	[79]
17	PFO	0.61	3.6	56.0	1.2	MAPbI ₃	M	LiTFSI, t-BP	[80]
18	TFB	0.96	17.5	65.0	10.9	MAPbI ₃	M	LiTFSI, t-BP	[80]
19	PFB	0.91	13.8	64.0	8.0	MAPbI ₃	M	LiTFSI, t-BP	[80]
20	PANI	0.78	14.5	65.0	7.3	MAPbI ₃	M	–	[92]
21	PPP	1.02	21.0	71.0	15.8	MAPbI ₃	IP	–	[93]
22	PT	0.95	21.2	72.0	14.7	MAPbI ₃	IP	–	[93]
23	PPN	0.97	19.7	66.0	12.8	MAPbI ₃	IP	–	[93]
24	S197	0.97	17.6	70.0	12.0	MAPbI ₃	M	LiTFSI, t-BP	[81]
25	PCPDTBT	0.77	10.3	66.7	5.3	MAPbI ₃	M	LiTFSI, t-BP	[71]
26	PCDTBT	0.92	10.5	43.7	4.2	MAPbI ₃	M	LiTFSI, t-BP	[71]
27	PCBDTPP	0.83	13.9	48.0	5.6	MAPbI ₃	M	–	[82]
28	PDPPDBTE	0.86	14.4	74.9	9.2	MAPbI ₃	M	LiTFSI, t-BP	[83]
29	PTB7-Th	1.03	15.1	71.0	11.0	MAPbI ₃	IP	–	[84]
30	P	0.84	12.0	66.0	6.6	MAPbI ₃	M	–	[85]
31	PBDTTT-C	0.87	17.7	64.8	9.3	MAPbI ₃	P	–	[86]
32	PTB-BO	0.83	14.4	62.0	7.4	MAPbI ₃	M	–	[95]
33	PTB-DCB21	0.89	15.4	64.0	8.7	MAPbI ₃	M	–	[95]
34	PDPP3T	0.98	20.5	61.2	12.3	MAPbI ₃	M	–	[88]

[a] M steht für mesoporöse, P für planare und IP für invertiert planare Konfiguration.

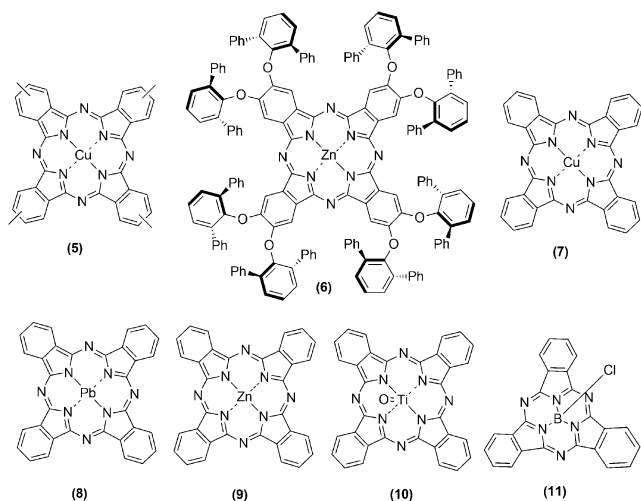
DSSCs und OPVs eingesetzt wurde. Sarkar et al.^[61] erzeugten eine NiO-Schicht durch Elektroabscheidung in einer invertierten planaren Zelle und erzielten einen Wirkungsgrad von 7.26 %. Die getemperte NiO-Schicht wurde Bedingungen der Oberflächenoxidation ausgesetzt (UV-Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff oder mittels O₂-Plasma), um die PV-Eigenschaften zu optimieren. In weiteren Arbeiten verbesserten Chen et al.^[62] weiter die Leistung dieser Lochextraktions- und Elektronensperrschicht durch Optimierung der Schichtdicke und Sauerstoffdotierung, woraus ein Wirkungsgrad von 11.6 % bei Bestrahlung mit 1 Sun resultierte. Ein ternäres Oxid Li_xMg_yNi_{1–x–y}O wurde von Chen, Wu et al.^[63] als effektive Lochtransportschicht entwickelt, die einen Wirkungsgrad von > 16 % in einer PSC mit invertierter planarer Konfiguration erzielte. Die Dicke der HTM-Schicht wurde auf 20 nm optimiert, woraus ein Wirkungsgrad von 16.2 % für eine Solarzelle von 1.02 cm² Fläche resultierte.

Quantenpunkte haben mehrere Eigenschaften, die sie zu geeigneten Materialien für PV-Anwendungen machen: einstellbare Bandlücken, hohe Absorptionskoeffizienten, gute Elektronentransfereigenschaften und Erzeugung multipler Exzitonen. Ternäres Kupferindiumdisulfid (CuInS₂, **4**) mit p-

Halbleiterverhalten und passender Valenzbandlage kommt daher als HTM für PSCs in Frage. Zhu et al.^[64] verwendeten CuInS₂-Quantenpunkte in MAPbI₃-basierten mesoskopischen Solarzellen und erzielten einen Wirkungsgrad von 6.6 %. Die Autoren untersuchten außerdem CuInS₂/ZnS-Kern/Schale-Quantenpunkte, die durch Kationenaustausch erhalten wurden und eine Blauverschiebung im Photolumineszenzspektrum aufwiesen. Anhand von Messungen mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie ließ sich der höhere Wirkungsgrad von 8.4 % durch verringerte Rekombinationsprozesse erklären.

4.2. Organometallische HTMs

Tetramethyl-substituiertes Cu^{II}-Phthalocyanin (CuMePc, **5**) wurde als HTM in mesoskopischen PSCs verwendet und zeigte ein besseres Leistungsvermögen als unsubstituiertes Phthalocyanin.^[65] Es wurde postuliert, dass die Methylsubstitution zu stärkeren π - π -Wechselwirkungen führt. Der Wirkungsgrad war allerdings niedrig und lag unter 5 %. Ramos et al.^[66] untersuchten grünes Zn^{II}-Octa(2,6-diphenyl-



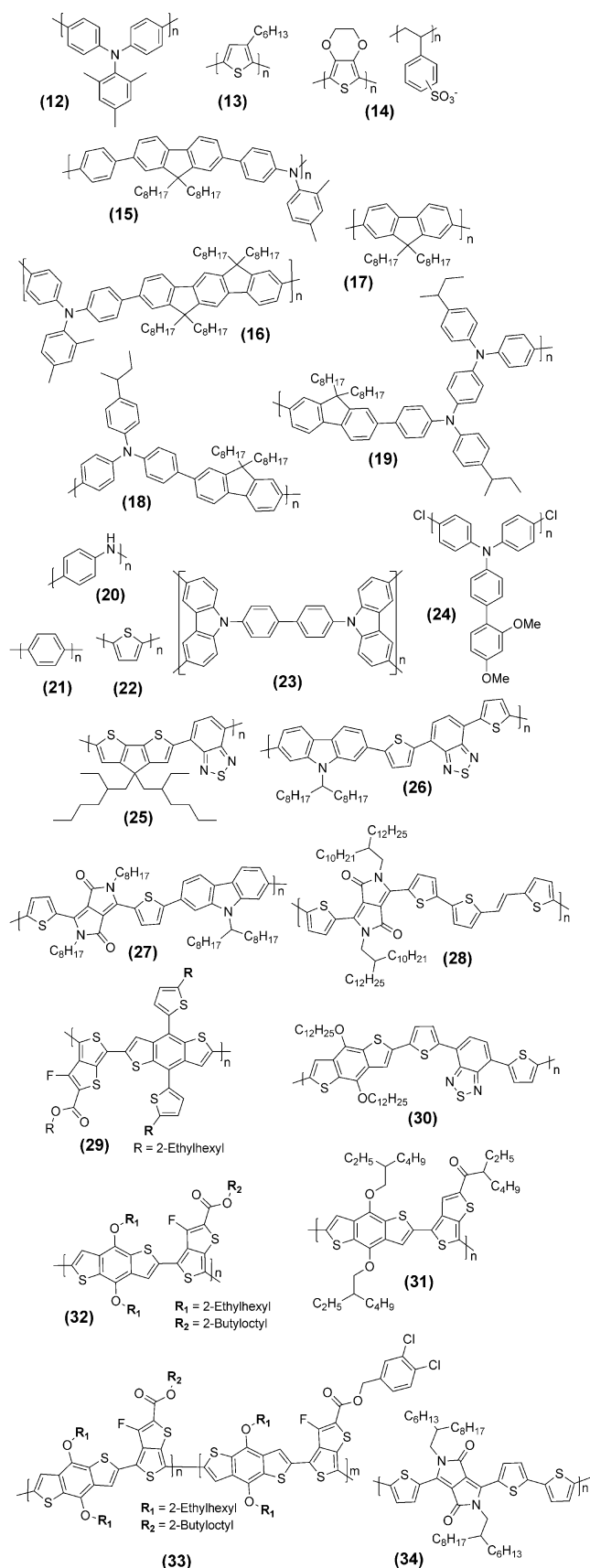
phenoxy)phthalocyanin (TT80, **6**) in mesoskopischen PSCs und erhielten nach einigen Optimierungsversuchen einen ermutigenden Wirkungsgrad von 6.7 %. Yan et al. beschrieben kürzlich einen vollständigen Vakuumprozess zur Fertigung von PSCs mit planarer Konfiguration^[67] und erreichten damit einen konkurrenzfähigen Wirkungsgrad von 15.42 %. Der Prozess basierte auf der thermischen Aufdampfung von CuPc (**7**) und konnte auch mit flexiblen Substraten durchgeführt werden. Mit der 60 nm dünnen CuPc-Schicht wurden Wirkungsgrade > 7 % erzielt. Stabilitätstests ergaben, dass eine unverkapselte Solarzelle mit CuPc als HTM sehr viel stabiler war als eine Spiro-OMeTAD-Zelle. Bleiphthalocyanin (PbPc, **8**), Zinkphthalocyanin (ZnPc, **9**) und Kupfer(I)-thiocyanat (CuSCN) als HTMs wurden durch Suzuki et al. untersucht, die HOMO-Energien von −5.0 eV, −5.2 eV bzw. −5.3 eV berichteten.

Die mit diesen HTMs hergestellten Solarzellen zeigten geringe Wirkungsgrade von nur 3.97, 3.5 und 1.5 %. Interessanterweise erreichte eine Solarzelle ohne HTM mit sonst gleicher Konfiguration einen Wirkungsgrad von 3.45 %. PbPc-basierte HTMs waren relativ gut haltbar und wirkten außerdem als Sperrschicht gegen Oxidation und Luftfeuchtigkeit.^[68] Ein weiteres Metallphthalocyanin, Titanylphthalocyanin (TiOPc, **10**), konnte durch einen sehr einfachen Prozess zu geringen Kosten hergestellt werden. Bei TiOPc-basierten PSCs sind die Rekombinationsverluste an der Perowskit/Au-Grenzfläche verringert, da das Material photogenerierte Löcher aus dem Perowskit extrahieren kann und schnell zur Metallelektrode rücktransportiert. Im Rahmen dieser Studie lieferte β -TiOPc (abgeschieden durch Verdampfung) einen höheren Wirkungsgrad als α -TiOPc (abgeschieden durch Tempern in Lösungsmittel), wohl aufgrund der günstigeren Ladungstransferdynamiken. β -TiOPc wurde ohne Dotierung eingesetzt und ergab bei einer Schichtdicke von 40 nm einen ermutigenden Wirkungsgrad von 5.05 % unter AM1.5G-Bestrahlung, was mit Spiro-OMeTAD unter gleichen Bedingungen vergleichbar ist.^[69] 14 π -aromatisches Subphthalocyanin (**11**) wurde ebenfalls eingesetzt und führte zu einem Wirkungsgrad von 6.6 %. Es wurde gefunden, dass die HTM/Perowskit-Grenzfläche stabiler ist als die TiO₂/Pe-

rowskit-Grenzfläche, was darauf hinweist, dass die Subphthalocyaninschicht einen temporären Schutz der Perowskitschicht bietet. Die Raman-Analyse offenbarte einen schnellen Abbau der auf TiO₂ abgeschiedenen Perowskitschicht, während der mit SubPc bedeckte Perowskit deutlich stabiler war.^[70]

4.3. Konjugierte Polymere als HTMs

Neben dem klassischen Spiro-OMeTAD und anderen kürzlich beschriebenen kleinen Molekülen mit ähnlicher Leistungsfähigkeit wurden auch polymerbasierte HTMs für PSCs erforscht. In den ersten Studien wurden solche Polymere auf ihre Eignung in PSCs untersucht, die bereits in klassischen Solarzellen eingesetzt wurden. PTAA^[71] (Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amin], **12**) hält den Rekord für den höchsten Wirkungsgrad eines polymeren HTM und war das erste in einer PSC getestete Polymer.^[72] In einer bahnbrechenden Arbeit stellten Seok et al. PSCs mit PTAA als HTM her. Partiiell eingesickertes PTAA, das eine zickzackförmige Struktur in einer mesoskopischen PSC bildete, ergab einen konkurrenzfähigen Wirkungsgrad von 12.0 %. Nach Optimierungsversuchen sowie unter Verwendung neuartiger gemischter Perowskite wurden sogar Wirkungsgrade > 20 % erzielt.^[72] P3HT (Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl), **13**) und PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethyldioxythiophen):Polystyrolsulfonat, **14**) wurden ebenfalls ausgiebig in PSCs untersucht, allerdings waren die ersten Ergebnisse wenig befriedigend. Hodes, Qiu et al.^[73] berichteten über einen ersten Wirkungsgrad von < 1 % mit MAPbBr₃/P3HT.^[74] In Verbindung mit MAPbI₃ oder MAPbI_{3-x}Cl_x^[75] konnte der Wirkungsgrad jedoch auf 6.7 %^[76] bzw. > 13 %^[77] gesteigert werden.^[78] Prozesse wie Elektropolymerisation wurden genutzt, um dünne Polythiophenschichten in invertierten und planaren Konfigurationen abzuscheiden, damit wurden Wirkungsgrade bis 11.8 % erreicht.^[78] Die Fluoren- und Indeno-fluoren-haltigen Polytriarylaminderivate PF8-TAA (Poly[(2,4-dimethylphenyl)imino]-1,4-phenylen(9,9-dioctyl-9H-fluoren-2,7-diyl)-1,4-phenylen], **15**) und PIF8-TAA (Poly[(2,4-dimethylphenyl)imino]-1,4-phenylen(6,12-dihydro-6,6,12,12-tetraoctylindeno[1,2-b]fluoren-2,8-diyl)-1,4-phenylen], **16**) wurden ebenfalls beschrieben, aufgrund des hohen HOMO-Niveaus resultierte mit PIF8-TAA jedoch nur ein Wirkungsgrad von 6.7 % bei einer hohen Photospannung von 1400 mV in einer MAPbBr₃-basierten PSC.^[79] Yang und Mitarbeiter stellten PSCs mit drei Polyfluorenderivaten her:^[80] PFO (Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl), **17**), TFB (Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl)diphenylamin)]], **18**) und PFB (Poly(9,9-dioctylfluorenyl-co-bis-N,N-(4-butylphenyl)-bis-N,N-phenyl-1,4-phenylendiamin), **19**). TFB erwies sich als sehr effektiv und ergab einen Wirkungsgrad von 12.8 % in einer mesoskopischen PSC mit einstufig abgeschiedenem Perowskit. Ein stark verästelt Polyanilin (PANI, **20**) wurde von Xiao et al. durch zweistufige cyclovoltammetrische Elektropolymerisation hergestellt, um die Kontaktfläche mit dem Perowskit zu vergrößern.^[92] Mit dieser nanoporösen Struktur, in die MAPbI₃ und Lithiumsalz eingesickert werden können, wurde ein Wirkungsgrad von



7.34% erhalten. Bessere Ergebnisse wurden von Yan und Mitarbeitern mit den drei strukturell einfachen Polymeren PPP (Poly(*p*-phenylene), **21**), PT (Polythiophen, **22**) und PPN (Poly(4,4'-bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphenyl), **23**) erzielt, die mittels Elektropolymerisation abgeschieden wurden.^[93] Bei einer optimierten Schichtdicke von nur 11 nm wurde mit **21** ein bemerkenswerter Wirkungsgrad von 15% erreicht. Grätzel und Mitarbeiter entwickelten ein neuartiges 2,4-Dimethoxyphenyl-substituiertes Triarylamino-oligomer, S197 (**24**), mit dem ein Wirkungsgrad von 12% in mesoskopischer Konfiguration gemessen wurde,^[81] ähnlich dem Wert einer Referenzzelle mit PTAA.

Ebenfalls beschrieben wurden Donor-Akzeptor(D-A)-basierte Copolymere, die gezielt so entworfen werden können, dass Löcherbeweglichkeit und HOMO-Energie passend ausbalanciert sind. Beispiele sind PCPDTBT (Poly[2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl]], **25**) und PCDTBT ((Poly[[9-(1-octylnonyl)-9*H*-carbazol-2,7-diyl]-2,5-thiophendiyl-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl-2,5-thiophendiyl]) **26**).^[71] Benzothiadiazol fungiert als Akzeptor, Carbazol oder Cyclopentadithiophen als Donor. Die Leistung der Solarzellen war jedoch relativ niedrig, mit Wirkungsgraden von 4.2% für PCDTBT und 5.3% für PCPDTBT in mesoskopischer Konfiguration. Zwei neuartige Diketopyrrolopyrrol-basierte Polymere wurden von Qiu, Park und Mitarbeitern^[74] in PSCs eingesetzt, mit denen Wirkungsgrade von 5.6% bzw. 9.2% erreicht wurden: PCBTDP (Poly[*N*-90-heptadecanyl-2,7-carbazol-*alt*-3,6-bis(thiophen-5-yl)-2,5-dioctyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4]pyrrol-1,4-dion], **27**) und PDPPDBTE (Poly[2,5-bis(2-decyldodecyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4(2*H*,5*H*)-dion-(*E*)-1,2-di(2,2'-bithiophen-5-yl)ethen], **28**). Die Autoren betonen, dass die Verwendung von PCBTDP^[82] oder PDPPDBTE^[83] die Langzeitstabilität unter Umgebungsbedingungen verbessert. PTB7-Th (Poly[[2,6'-4,8-di(5-ethylhexylthienyl)benzo[1,2-*b*:3,3-*b'*]dithiophen][3-fluor-2[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-*b*]thiophendiyl]], **29**) wurde von Lee et al. eingeführt,^[84] und in einer PSC mit planarer Konfiguration und einer zusätzlichen MoO₃-Schicht resultierte ein Wirkungsgrad von 11.04% bei einer Photospannung von über 1 V. Sharma et al.^[85] entwickelten ein konjugiertes D-A-Polymer (**30**) mit einem Benzodithiophen als Donor und Benzo[1,2,5]thiadiazol als Akzeptor. Ein Wirkungsgrad von 6.6% wurde in einer MAPbI₃-basierten mesoporösen Konfiguration ohne die Verwendung eines p-Dotanden gemessen. Yang, Sun et al.^[86] verwendeten ein halbleitendes Benzodithiophenpolymer (PBDTTT-C, Poly[(4,8-bis(2-ethylhexyloxy)-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen)-2,6-diyl-*alt*-(4-(2-ethylhexanoyl)-thieno[3,4-*b*]thiophen)-2,6-diyl], **31**) in einer planaren Konfiguration ohne Elektronentransportmaterial und erreichten einen Wirkungsgrad von 9% ohne Additive, aber mit einer zusätzlichen MoO₃-Schicht auf dem HTM. Weitere D-A-Polymere, die als HTM erforscht wurden, sind PTB-BO (erhalten durch polymerisierende Stille-Kupplung von 2'-Butyloctyl-4,6-dibrom-3-fluorithieno[3,4-*b*]thiophen-2-carboxylat mit 2,6-Bis(trimethylzinn)-4,8-bis(2-ethylhexyloxy)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen, **32**) und PTB-DCB21 (erhalten aus 2'-Butyloctyl-4,6-dibrom-3-fluorithieno[3,4-*b*]thiophen-2-carboxylat, 3,4-Dichlorbenzyl-4,6-dibrom-3-fluorithi-

eno[3,4-*b*]thiophen-2-carboxylat und 2,6-Bis(trimethylzinn)-4,8-bis(2-ethylhexyloxy)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen, **33**).^[87] Es wurde gefunden, dass die Einführung der 3,4-Dichlorbenzylgruppe in die Polymerkette (**33**) die Ladungsrekombination im Vergleich zu PTP-BO reduziert. Ohne die Verwendung von Additiven wurden Wirkungsgrade von 8.7 % mit PTB-DCB21 und 7.4 % mit PTB-BO erzielt. Vor kurzem nutzten Qiao et al.^[88] ein Diketopyrrolopyrrol-Polymer (PDPP3T, Poly[[2,5-bis(2-hexyldecyl)-2,3,5,6-tetrahydro-3,6-dioxopyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-diyl]-*alt*-[[2,2':5',2'':terthiophen]-5,5''-diyl]], **34**) als HTM in mesoporösen PSCs und erhielten einen Wirkungsgrad von 12.3 %. Die Autoren betonen, dass die Vermeidung von t-BP und Lithiumsalzen als p-Dotanden im HTM eine verbesserte Stabilität der Solarzelle bedingt. Trotz der zahlreichen Berichte über polymerbasierte HTMs fungieren die Materialien zumeist als Ladungsträger, nicht jedoch als Lichtabsorber. Ein wichtiges Forschungsziel ist daher die Entwicklung von polymerbasierten HTMs, die in der Lage sind, Licht jenseits des Wellenlängenbereichs des Perowskits zu absorbieren. Ein solches Material mit hohem Absorptionskoeffizienten und breitem Absorptionsbereich sollte zu einer erhöhten externen Quantenausbeute der Solarzelle beitragen.

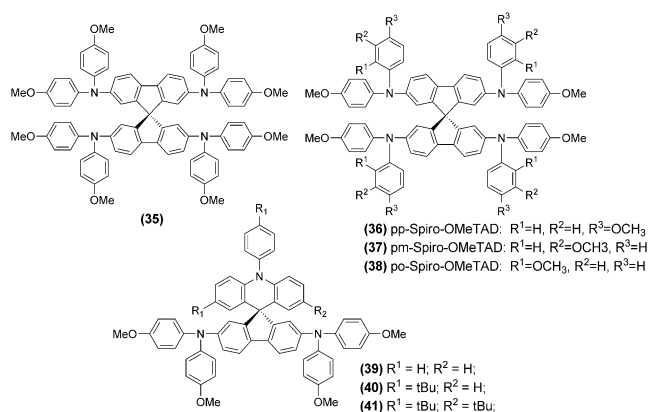
4.4. Niedermolekulare Verbindungen als HTMs

Die Hauptmerkmale, die ein HTM zu erfüllen hat, lassen sich leicht zusammenfassen. Als erstes muss es im sichtbaren Spektrum transparent sein, damit es die Lichtabsorption durch das aktive Material (den Absorber) nicht abschirmt. Zweitens muss das HOMO-Niveau über dem Grundzustandsniveau des Absorbers liegen. Nähert sich das HOMO-Niveau des HTM dem Valenzband des Perowskits an, steigt die Photospannung der Solarzelle. Drittes sollte es eine vernünftige Löcherbeweglichkeit besitzen (möglichst $> 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), um einen guten Lochtransport zu gewährleisten und Ladungsrekombination zu verhindern. Viertens ist eine amorphe Phase mit einer Glasübergangstemperatur über 100 °C gefordert, um Kristallisation zu vermeiden. Fünftens wird bei mesoskopischen Architekturen eine gute Porenfüllung benötigt, eine Eigenschaft, die kleine organische Moleküle mit guter Löslichkeit erfüllen.

In diesem Abschnitt diskutieren wir die optoelektrischen Eigenschaften von niedermolekularen organischen Verbindungen als HTMs in PSCs. Zum besseren Verständnis klassifizieren wir die Hauptarten von Molekülen in separaten Unterabschnitten. Die PV-Eigenschaften von PSCs mit niedermolekularen HTMs sowie die optoelektrischen Eigenschaften niedermolekularer HTMs sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefasst.

4.4.1. Spirobifluorene

Seit seiner Einführung im Jahr 1998 ist das sperrige Spirobifluorenmolekül Spiro-OMeTAD (**35**) nach wie vor die am häufigsten untersuchte organische Verbindung für Anwendungen als HTM in PSCs.^[33] Ursprünglich wurde Spiro-OMeTAD für die Verwendung in Festkörper-DSSCs einge-



führt. Ohne Dotanden wurde lediglich ein Wirkungsgrad von 0.74 % erreicht, der durch Zusatz von 4-*tert*-Butylpyridin (t-BP) und Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid (LiTFSI) auf 2.56 % gesteigert werden konnte.^[34] Weitere Verbesserungen folgten durch den Zusatz eines Co^{III} -Komplexes (FK102), der die Löcherbeweglichkeit von Spiro-OMeTAD erhöhte und den Wirkungsgrad auf 7.2 % bei 1 Sun ansteigen ließ.^[35] Viele verschiedene Co^{III} -Komplexe wurden untersucht, um die Löcherbeweglichkeit von Spiro-OMeTAD weiter zu steigern. Seok und Mitarbeiter erzielten einen maximalen Wirkungsgrad von 19 %^[22] mit dem gemischten Perowskit $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$. Tress et al.^[96] berichteten ebenfalls über einen gemischten Perowskit mit einem spezifischen Verhältnis von Bleiiodid zu Formamidiniumiodid, der über verbesserte elektronische Absorptionseigenschaften verfügt. In einer mesoskopischen Konfiguration mit gemischtem Perowskit und dotiertem Spiro-OMeTAD als HTM erzielten sie damit einen Wirkungsgrad von 20.8 % (Abbildung 9) und eine beeindruckende Photospannung von 1160 mV.

Mit Blick auf das Strukturdesign werden häufig Methoxygruppen ($-\text{OCH}_3$) eingeführt, um das HOMO-Niveau eines HTM anzupassen und außerdem die Verankerung des Materials auf der Perowskitschicht zu verstärken. Um die Auswirkungen auf das HOMO-Niveau zu erklären, untersuchten Seok et al.^[97] die optischen und elektronischen Eigenschaften von Spiro-OMeTAD mit den Methoxygruppen in *para*- (pp-OMe, **36**), *ortho*- (po-OMe, **38**) und *meta*-Stellung (pm-OMe, **37**). Die Methoxygruppe gilt allgemein als induktiv elektronenziehende Gruppe, wie allerdings Hammett demonstrierte, kann sie je nach Ringstellung elektronenschiebende (*para*-Stellung) oder elektronenziehende (*meta*-Stellung) Eigenschaften haben, während die *ortho*-Stellung vor allem einen sterischen Effekt hat. Wie Tabelle 3 illustriert, zeigen alle Derivate durchaus ähnliche Eigenschaften wie das gewöhnliche pp-Spiro-OMeTAD. Die Änderung der Ringstellung führt zu einem geringen Anstieg des Oxidationspotentials von pp-OMe zu pm-OMe, abzulesen an der Änderung der HOMO-Energie von 5.22 eV (pp-) nach 5.31 eV (pm-). Auch wenn die HOMO-Energie von po-OMe unverändert bleibt, erkennt man den sterischen Konflikt mit dem Fluorenring, der einen Anstieg der LUMO-Energie von -2.28 nach -2.18 eV bedingt. Ein Vergleich der PV-Eigen-

Tabelle 2: Photovoltaikeigenschaften von Perowskitsolarzellen mit niedermolekularen HTMs. Alle aufgeführten Zellen haben mesoskopische Konfiguration, außer diejenige mit HTM **85** (planare Konfiguration).

HTM	Name	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm^{-2}]	FF [%]	PCE [%]	Perowskit	Dotanden	Lit.
35	Spiro-OMeTAD	1.16	24.6	73.0	20.8	$(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbBr}_3)_{1-x}$	LiTFSI, t-BP, FK209	[96]
36	pp-Spiro-OMeTAD	1.00	20.7	71.1	14.9	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP	[97]
37	pm-Spiro-OMeTAD	1.01	21.1	65.2	13.9	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP	[97]
38	po-Spiro-OMeTAD	1.02	21.2	77.6	16.7	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP	[97]
39	CW3	0.99	16.5	67.0	10.9	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP	[98]
40	CW4	1.05	21.8	72.0	16.6	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP	[98]
41	CW5	1.01	15.4	70.0	10.8	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP	[98]
42	H101	1.04	20.5	65.0	13.8	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK102	[125]
43	EDOT-OMeTPA	0.95	18.9	61.0	11.0	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP	[99]
44	KTM3	1.08	13.0	78.3	11.0	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK269	[126]
45	H111	1.08	19.8	72.0	15.4	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP	[100]
46	H112	1.07	20.0	71.0	15.2	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP	[100]
47	R01	0.98	17.9	68.7	12.0	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, MY11	[101]
48	PST1	1.02	17.6	73.0	13.4	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK209	[102]
49	Spiro-CPDT	0.97	19.3	72.0	13.4	MAPbI_3	–	[103]
50	PEH-1	0.96	16.8	72.0	11.7	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK102	[104]
51	PEH-2	0.97	19.4	72.0	13.5	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK102	[104]
52	FDT	1.15	22.7	76.0	20.2	$(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$	LiTFSI, t-BP, FK209	[106]
53	FA-MeOPh	0.92	18.4	69.8	11.9	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP	[108]
54	TPA-MeOPh	0.99	17.3	62.7	10.8	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP	[108]
55	OMeTPA-FA	0.97	20.9	67.0	13.6	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK209	[109]
56	OMeTPA-TPA	0.95	20.8	62.0	12.3	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK209	[109]
57	DMFA-FA	1.00	20.7	68.7	14.2	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK102	[110]
58	DMFA-TPA	0.96	19.4	63.4	11.8	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK102	[110]
59	HPDI	0.98	19.2	57.6	10.8	MAPbI_3	LiTFSI	[111]
60	HMDI	0.94	14.4	63.7	8.6	MAPbI_3	–	[111]
61	KR131	1.15	20.7	77.0	18.3	$(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$	LiTFSI, t-BP, FK209	[112]
62	KR145	0.96	18.4	67.0	11.9	$(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$	LiTFSI, t-BP, FK209	[112]
63	KR133	1.13	20.4	72.0	16.8	$(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$	LiTFSI, t-BP, FK209	[112]
64	Azl-1	1.04	20.7	73.0	15.7	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK209	[113]
65	Azl-2	0.91	15.9	67.0	9.7	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK209	[113]
66	Azl-3	0.91	17.3	54.0	8.5	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK209	[113]
67	Azl-4	0.70	2.31	28.0	0.45	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK209	[113]
68	X19	0.76	17.14	58.0	7.6	$\text{MAPb}_{(3-x)}\text{Cl}_x$	LiTFSI, t-BP	[114]
69	X51	0.88	16.79	66.0	9.8	$\text{MAPb}_{(3-x)}\text{Cl}_x$	LiTFSI, t-BP	[114]
70	V886	1.09	21.4	73.4	16.9	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK209	[127]
71	TAE-1	0.89	17.2	72.2	11.0	MAPbI_3	–	[115]
72	T101	1.00	13.5	62.6	8.42	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK102	[116]
73	T102	1.03	17.2	69.1	12.2	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK102	[116]
74	T103	0.99	20.3	61.9	12.4	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK102	[116]
75	F101	1.10	19.6	60.8	13.1	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK102	[128]
76	Triaz-Ph-OMeTPA	0.93	19.1	61.0	10.9	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK102	[117]
77	Triaz-Th-OMeTPA	0.92	20.7	66.0	12.5	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK102	[117]
78	Py-A	0.89	10.8	34.6	3.3	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK209	[118]
79	Py-B	0.95	20.4	63.7	12.3	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK209	[118]
80	Py-C	0.89	20.2	69.4	12.4	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK209	[118]
81	TPBS	0.93	15.8	70.0	10.29	MAPbI_3	–	[119]
82	TPBC	0.94	19.32	72.0	13.10	MAPbI_3	–	[119]
83	Apv-EC	0.93	18.4	70.0	12.0	MAPbI_3	–	[120]
84	Apv-T	0.93	15.4	63.0	9.0	MAPbI_3	–	[120]
85	TIPS-Pentacen	0.91	20.8	60.0	11.5	MAPbI_3	–	[121]
86	PCP-TPA	1.04	22.0	78.0	17.8	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP	[122]
87	SGT-404	0.96	19.76	69.8	13.3	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK209	[123]
88	SGT-405	1.02	20.3	71.3	14.8	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK209	[123]
89	SGT-407	0.99	20.6	68.6	13.9	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK209	[123]
90	SGT-409	0.94	18.63	62.6	11.0	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK209	[124]
91	SGT-410	0.98	18.55	67.2	12.6	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK209	[124]
92	SGT-411	1.00	18.60	67.2	13.0	MAPbI_3	LiTFSI, t-BP, FK209	[124]

schaften (siehe Tabelle 2) der unterschiedlich substituierten Spiroverbindungen offenbart einen erhöhten Wirkungsgrad des po-Derivats und einen reduzierten Wirkungsgrad des pm-

Derivats. Höchstwahrscheinlich blockiert das niedrigere LUMO des po-Spiro-OMeTAD den Elektronentransport vom Perowskit zum Au-Kontakt, was einen höheren FF -Wert

Tabelle 3: Optoelektrische Eigenschaften von niedermolekularen HTMs.

HTM	Name	HOMO [eV]	LUMO [eV]	λ_{max} [nm]	λ_{onset} [nm]	T_g [°C]	T_m [°C]	Löcher- beweglichkeit [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Lit.
35	Spiro-OMeTAD	-5.22	-2.05	386		125	248	5.31×10^{-5}	[96]
36	pp-Spiro-OMeTAD	-5.22	-2.28	387	423				[97]
37	pm-Spiro-OMeTAD	-5.31	-2.31	387	413				[97]
38	po-Spiro-OMeTAD	-5.22	-2.18	381	409				[97]
39	CW3	-4.92	-1.89			127	254	1.20×10^{-4}	[98]
40	CW4	-4.92	-1.88			142	238	5.80×10^{-5}	[98]
41	CW5	-4.93	-1.89			148	234	8.70×10^{-5}	[98]
42	H101	-5.16		404		125			[125]
43	EDOT-OMeTPA	-5.28	-3.3	495	625	105	241		[99]
44	KTM3	-5.29	-2.42	302, 397		65			[126]
45	H111	-5.31	-2.53		446	100			[100]
46	H112	-5.29	-2.69		477	120			[100]
47	R01	-5.30	-2.42	360		104	171	2.05×10^{-4}	[101]
48	PST1	-5.15	-2.40	300, 396		175	280		[102]
49	Spiro-CPDT	-5.00	-2.57	447		150	> 350	6.00×10^{-6}	[103]
50	PEH-1	-5.16	-2.73	450					[104]
51	PEH-2	-5.17	-2.80	450					[104]
52	FDT	-5.16	-2.28	430		110	200		[106]
53	FA-OMePh	-5.15	-2.45	414				4.92×10^{-4}	[108]
54	TPA-OMePh	-5.29	-2.59	396				1.06×10^{-4}	[108]
55	OMeTPA-FA	-5.14	-2.21					3.67×10^{-4}	[109]
56	OMeTPA-TPA	-5.13	-2.16					1.08×10^{-4}	[109]
57	DMFA-FA	-5.21		377				1.76×10^{-4}	[110]
58	DMFA-TPA	-5.25		371				5.24×10^{-5}	[110]
59	HPDI	-5.41	-2.15		380	36			[111]
60	HMDI	-5.17	-2.03		395	1			[111]
61	KR131	-4.76	-0.61	340				2.8×10^{-5}	[112]
62	KR145	-4.31	-0.57	346, 378				6×10^{-4}	[112]
63	KR133	-4.46	-0.61	368				2×10^{-5}	[112]
64	Azl-1	-5.05	-3.56	705, 446, 392				2.1×10^{-4}	[113]
65	Azl-2	-5.22	-3.55	613, 386				7.6×10^{-5}	[113]
66	Azl-3	-5.35	-3.66	717, 644, 392				6.3×10^{-6}	[113]
67	Azl-4	-5.44	-2.46	383, 316				2.4×10^{-6}	[113]
68	X16	-5.43	-0.50	310, 371				1.19×10^{-4}	[114]
69	X51	-5.49	-0.08	307, 365				1.51×10^{-4}	[114]
70	V886	-5.27		628, 814		141		4.00×10^{-5}	[127]
71	TAE-1	-5.32	-2.74		500	125	288		[115]
72	T101	-5.29	-2.04	302	381	120			[116]
73	T102	-5.35	-2.25	340	400	140			[116]
74	T103	-5.33	-2.62	388	458	108			[116]
75	F101	-5.18	-2.27	393	446				[128]
76	Triaz-Ph-OMeTPA	-5.04	-2.45					1.50×10^{-4}	[117]
77	Triaz-Th-OMeTPA	-5.11	-2.53					1.74×10^{-4}	[117]
78	Py-A	-5.41	-2.78	420					[118]
79	Py-B	-5.25	-2.82	470					[118]
80	Py-C	-5.11	-2.74	492					[118]
81	TPBS	-5.30	-2.45			104		3.87×10^{-4}	[119]
82	TPBC	-5.33	-2.39			105		4.04×10^{-4}	[119]
83	Apv-EC	-5.28		376		75		7.23×10^{-4}	[120]
84	Apv-T	-5.31		385		29		5.66×10^{-4}	[120]
85	TIPS-Pentacen	-5.40	-3.53	643	663	122	350		[121]
86	PCP-TPA	-5.33	-2.37	365		149		6.32×10^{-4}	[122]
87	SGT-404	-5.16	-2.20	386		70.5	> 350		[123]
88	SGT-405	-5.15	-2.20	391		327.6	> 400		[123]
89	SGT-407	-5.14	-2.18	388		170.8	> 400		[123]
90	SGT-409	-5.17	-2.15	389		83			[124]
91	SGT-410	-5.19	-2.20	393		70			[124]
92	SGT-411	-5.16	-2.16	387		218			[124]

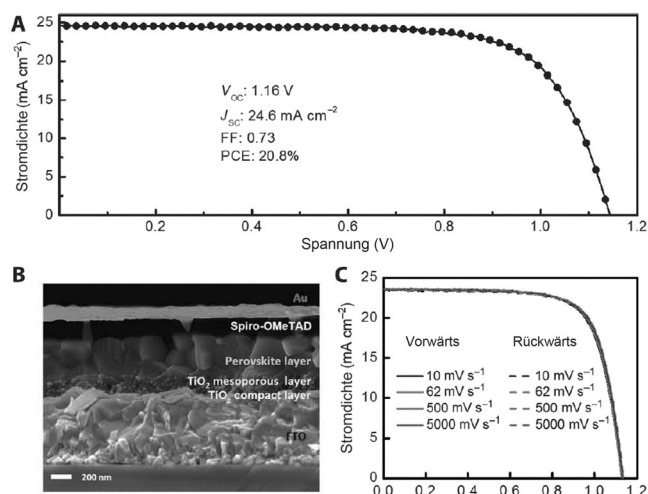


Abbildung 9. a) J-V-Kennlinie der bislang besten mesoskopischen Perovskitsolarzelle mit Spiro-OMeTAD als HTM (Photospannung V_{oc} gegen Stromdichte J_{sc}), b) SEM-Bild (Querschnitt) der Zelle und c) Hysteresemessung einer Solarzelle bei unterschiedlichen Raten unter AM1.5G-Bestrahlung. Aus Lit. [96], *Sci. Adv.* **2016**, 2, 1–7. Dieser Artikel ist unter Lizenz CC BY-NC frei zugänglich.

und damit einen höheren Wirkungsgrad bedingt. Allerdings erfordert diese Verbindung eine komplizierte und teure mehrstufige Synthese, ferner ist sie nicht UV-stabil. Es besteht deshalb ein Bedarf an neuen, kostengünstigen und leicht synthetisierbaren organischen Molekülen als HTM.

Chi, Chen et al.^[98] entwickelten kürzlich drei neuartige Spiroacridinfluorene als HTMs (Strukturen **39**, **40** und **41**), die sie durch Buchwald-Hartwig-Kupplung und anschließende Behandlung mit *n*-BuLi sowie Friedel-Crafts-Reaktionen mit intermolekularem Ringschluss in guten Gesamtausbeuten von 60 % erhielten.

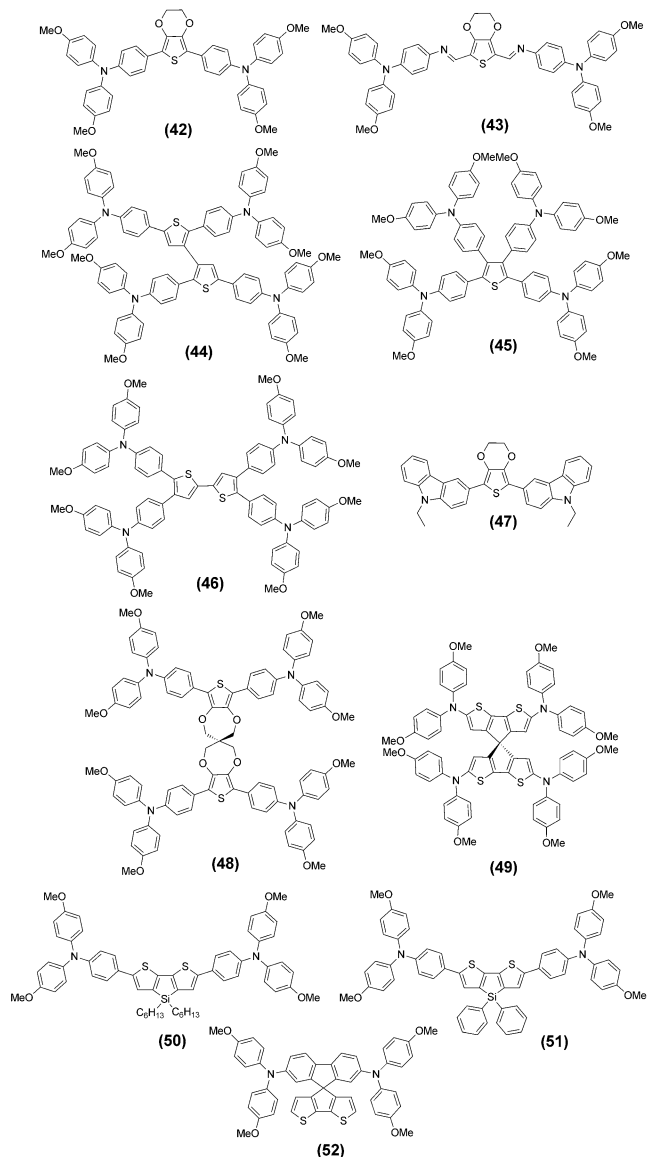
Die unsubstituierte Verbindung (**39**) nimmt den kleinsten intermolekularen Abstand ein und zeigt daher die höchste Leitfähigkeit, allerdings resultiert die kleine Molekülgröße in einer schlechten Oberflächenbedeckung und demzufolge einer schwachen Lochextraktion. Andererseits bedingt die größere Struktur des *tert*-Butyl-substituierten Moleküls **41** eine geringere Leitfähigkeit aufgrund des verringerten intermolekularen Ladungstransfers. Die besten Ergebnisse wurden mit dem Molekül **40** erzielt, das die richtige Balance zwischen Oberflächenbedeckung und sterischen Wechselwirkungen hat und einen beeindruckenden Wirkungsgrad von 16.6 % in MAPbI₃-basierten Solarzellen erreichte.

4.4.2. Thiophene

Thiophene sind eine interessante Klasse von Molekülen, die als Bausteine für organische Halbleitermaterialien intensiv untersucht wurden und aufgrund ihrer optoelektrischen Eigenschaften, insbesondere ihrer hohen Löchermobilität, für Anwendungen als HTM attraktiv sind.

Vor kurzem berichteten Grimsdale et al. über die einfache Eintopfsynthese von 3,4-Ethylendioxythiophen (EDOT, **42**), das einen relativ hohen Wirkungsgrad von 13.8 % ergab. Die Synthese erfolgte durch Bromierung und anschließende

Suzuki-Kupplung. Cyclovoltammetrie (CV) und UV/Vis-Messungen ergaben eine 50 mV höhere HOMO-Energie als von Spiro-OMeTAD, einhergehend mit einer vergleichsweise höheren Photospannung V_{oc} . Dotierung mit einem Co^{III}-Komplex resultierte in einer intensiveren Absorption im Bereich 500–700 nm.



Petrus et al.^[99] entwarfen eine ähnliche Struktur (**43**), die eine Azomethin-Bindung enthält und eine weniger komplizierte Syntheseroute basierend auf einer Schiff-Base-Kondensation erlaubt. Das einzige Nebenprodukt der Reaktion war Wasser, und die Aufreinigung war sehr einfach. Obwohl der Wirkungsgrad in Kombination mit MAPbI₃ als Lichtabsorber niedriger war als der von **42**, ist die leicht skalierbare Synthese umweltschonender als derzeitige HTM-Synthesen. Mhaisalkar, Grimsdale et al.^[100] entwarfen ein neuartiges kreuzförmiges Molekül mit vier Methoxytriphenylamingruppen als Akzeptorgruppen (**44**). Die Synthese erfolgte

durch Suzuki-Kupplung zwischen dem Tetrabrom-3,3'-bi-thiophen und der MeO-TPA-Boronsäure. Mit diesem neuen kleinen Molekül erreichten sie einen Wirkungsgrad von 11 % in MAPbI₃-basierten Solarzellen. Die geringe Konjugation über den Thiophen-Kern sollte zu einem tieferen HOMO-Niveau und verbunden damit zu einer höheren Photospannung V_{oc} führen. Zwei verschiedene Co^{III}-Komplexe (FK102 und FK269) wurden als Dotanden getestet. Mit FK269 wurde ein tieferes HOMO erreicht, das bessere PV-Eigenschaften bewirken sollte.

In ähnlicher Weise entwickelten Mhaisalkar, Grimsdale et al.^[100] zwei weitere Moleküle, H111 (**45**) und H112 (**46**), die verbesserte Wirkungsgrade von 15.4 % bzw. 15.2 % ergaben. Die beiden Moleküle enthalten einen Strukturkern aus einem (**46**) oder zwei (**45**) Thiophenen, die mit MeO-TPA-Gruppen vollständig substituiert sind. Die vielen voluminösen Methoxygruppen verbessern die Stabilität und Löslichkeit des Moleküls und verhindern Aggregation.

Die Ergebnisse der CV-Messungen zeigen außerdem, dass das HOMO-Niveau beider Moleküle tiefer liegt als dasjenige früher synthetisierter Analoga. Der Grund ist ihre verdrehte Struktur und folglich geringere Elektronenkonjugation, was zu einer effizienteren Lochextraktion und damit einer verbesserten Photospannung V_{oc} führt. Wang, Wo et al.^[101] entwickelten kürzlich ein neuartiges Thiophen-basiertes HTM mit Carbazolderivaten als Akzeptoren und EDOT als Donor-Kernmotiv (**47**). Es ist gut bekannt, dass das HOMO des Carbazol-Donors sehr viel tiefer liegt als das HOMO des TPA-Donors. Mit der Einführung dieser Seitengruppe erhielten die Autoren folglich ein tieferes HOMO (5.30 eV) im Vergleich zu dem analogen TPA-basierten H101 (5.16 eV), einhergehend mit einer erhöhten Photospannung V_{oc} der Solarzelle. Eine weitere Neuerung bei dieser Arbeit war die Einführung eines neuen p-Dotanden, Tris[2-(1*H*-pyrazol-1-yl)pyrimidin]cobalt(III)-tris[bis(trifluormethylsulfonyl)imid] (MY11), der eine bessere Löslichkeit als das häufig verwendete FK102 aufweist. Unterschiedliche Dotiergrade wurden untersucht, und die höchste Leitfähigkeit ($9.24 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) wurde mit 12 Mol-% des Dotanden erreicht (die Löslichkeitsgrenze). Die damit konstruierte Solarzelle hatte einen Wirkungsgrad von 12.03 %.

Ein anderes Thiophen-basiertes HTM mit einer Spirostruktur (**48**) wurde von Nazeeruddin et al. eingeführt.^[102] Die Synthese gelang durch eine einfache Suzuki-Kupplung ausgehend von einem Thiophenderivat. Die Spirokonfiguration wurde durch Einkristall-Röntgenbeugung aufgeklärt. Die vier Sauerstoffatome und die beiden Thiophenringe sind nahezu coplanar, ganz im Unterschied zur Struktur von Spiro-OMeTAD, in der die beiden Fluoreneinheiten orthogonal verknüpft sind. Der Gesamtwirkungsgrad, der mit dem FK209-dotierten HTM erzielt wurde, betrug 13.4 %. Ohne FK209 wurden 12.7 % gemessen, einhergehend mit einer um 87 mV geringeren Photospannung V_{oc} und einer um 1.6 mAcm^{-2} höheren Stromdichte; dieser Trend kontrastiert mit dem Absinken des Wirkungsgrades beim undotierten Spiro-OMeTAD.

Ein weiteres Spirothiophen-basiertes HTM (**49**) wurde kürzlich entwickelt und getestet.^[103] Es ergab einen Wirkungsgrad von 13.4 % ohne den Zusatz eines p-Dotanden; die

Ergebnisse waren ähnlich wie mit p-dotiertem Spiro-OMeTAD.

Darüber hinaus zeigte HTM **49** eine verbesserte Leistung nach Lichtalterung (light soaking), was aus einer erhöhten Löcherbeweglichkeit resultierte. Nazeeruddin und Mitarbeiter^[104] untersuchten zwei neue Silolothiophen-TPA-Moleküle und demonstrierten, dass diese Materialien eine erhöhte Lebensdauer in PSCs aufweisen. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) ergab, dass in den HTMs **50** und **51** die Zersetzung erst oberhalb 500 °C einsetzt, was eine hohe thermische Stabilität der Moleküle und der Solarzelle bedingt. Die TGA-Messungen zeigen ferner, dass die Strukturen **50** und **51** eine sehr hohe Glasübergangstemperatur haben, wodurch die Alterung der Solarzelle unter Arbeitsbedingungen gebremst wird. In einem früheren Bericht^[105] wurde gefunden, dass der Übergang von einer amorphen zur kristallinen Phase einen Leistungsabfall der Solarzelle verursacht, eine höhere Glasübergangstemperatur kann diesen Effekt reduzieren (Abbildung 10). Das HTM **51** ist stabiler

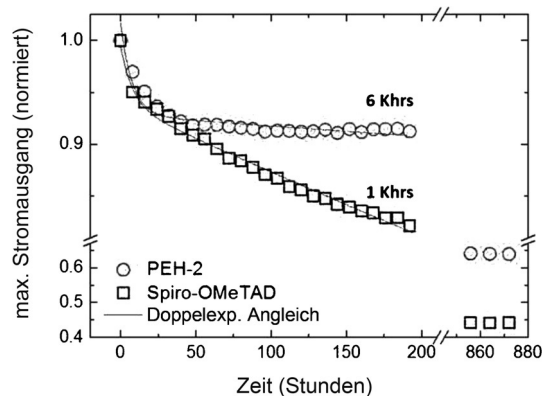


Abbildung 10. Stromaustag von Perowskitesolarzellen mit PEH-2 (**51**) und Spiro-OMeTAD (**35**) als HTMs. Die Messungen wurden unter UV-gemäßigtem simuliertem Sonnenlicht in einer Argonatmosphäre nach einigen Minuten Bestrahlung vorgenommen. Die Temperatur der Zelle war 45 °C. Nach 24 h unter Inertgas lagen die Wirkungsgrade bei > 13 % für PEH-2 (**51**) bzw. 14 % für Spiro-OMeTAD (**35**). Anschließend wurden die Zellen auf maximalen Stromaustag gesetzt und 875 Stunden unter Arbeitsbedingungen vermessen. Aus Lit. [104] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

als **50**, da die aliphatischen Substituenten am Kernmotiv von **50** β -Hydrid-Eliminierung eingehen können. Bei einem Vergleich von **51** mit Spiro-OMeTAD (Abbildung 10) lässt sich feststellen, dass Solarzellen aus beiden Materialien ähnliche Architekturen und Dotiergrade aufweisen, die Zelle mit **51** aber eine sehr viel längere Lebensdauer hat. Somit zeigt sich, dass die richtige Wahl des HTM ein wichtiger Aspekt für die Entwicklung stabiler Solarzellen ist.

Ein weiteres Thiophen-basiertes HTM wurde von Nazeeruddin et al. entwickelt.^[106] Es besteht aus einem Fluorendithiophen-Kernmotiv als Donor und Methoxytriphenylamin-Seitengruppen als Akzeptoren (**52**) und verfügt über sehr ähnliche thermische und optoelektrische Eigenschaften wie Spiro-OMeTAD (**35**) (Abbildung 11). Glasübergangstemperaturen (110 °C (**52**)/120 °C (**35**)), Schmelzpunkte (200/

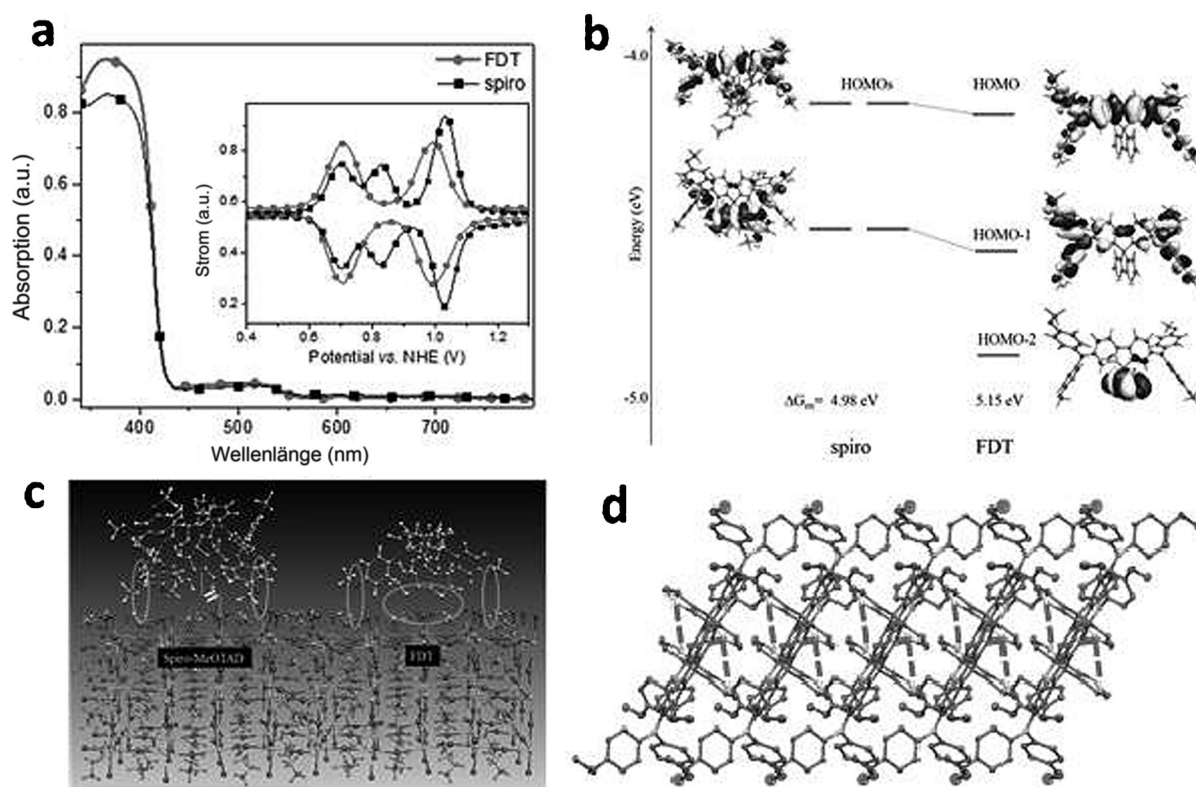


Abbildung 11. a) UV/Vis-Absorptionsspektren von Filmen aus dotiertem FDT (**52**) (Kreise) und Spiro-OMeTAD (**35**) (Quadrate) unter Verwendung von LiTFSI, t-BP und einem Co-Komplex. Einschub: Differentialpulsvoltammogramm von FDT und Spiro-OMeTAD, gemessen in einer 0.1 m NBu₄PF₆-Lösung in Dichlormethan. b) Mit DFT-Methoden berechnete Elektronenstrukturen von **35** und **52**. Gezeigt sind die elektronischen Energieniveaus, die HOMO-Strukturen und die berechneten adiabatischen Oxidationspotentiale. c) Docking von Spiro-OMeTAD und FDT auf einer CH₃NH₃I-terminierten (110)-Perowskitoberfläche. Der hervorgehobene Teil ist die anziehende Wechselwirkung zwischen den HTMs und dem Perowskit. Man erkennt, dass zwischen dem Kernmotiv von Spiro-OMeTAD und dem Perowskit kaum eine Wechselwirkung besteht, der Dithiophenkern des FDT jedoch gut mit der Oberfläche wechselwirkt. d) Blick entlang der reziproken Zellachse c* eines Stapels von Molekülen **52**. Gestrichelte rote Linien kennzeichnen kurze S...S-Kontakte (3.33 Å und 3.46 Å). Aus Lit. [106] mit Genehmigung von MacMillan Publishers Ltd, Copyright 2016.

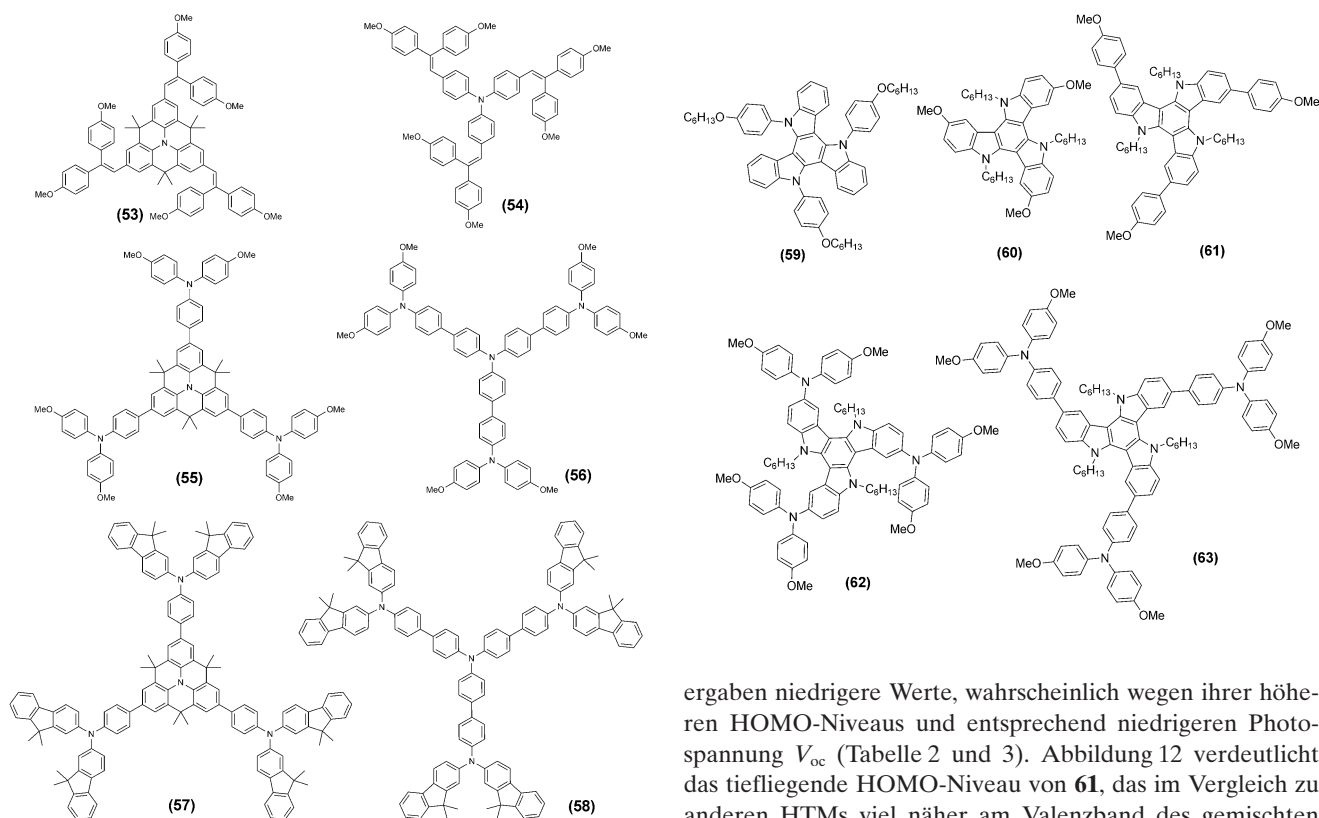
245 °C) und HOMO-Energien (5.14/5.16 eV) sind ebenfalls ähnlich. Eine PSC mit **52** als HTM erreichte einen Wirkungsgrad von 20.2 %. Die Wechselwirkungen zwischen den HTM-Molekülen und dem Perowskit wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und Simulationsstudien untersucht, die Einblicke in die Ursachen der überragenden Eigenschaften geben (Abbildung 11). Die Studien zeigen, dass die hauptsächliche Wechselwirkung zwischen **52** und dem Perowskit zwischen den Methoxygruppen und den Methylammoniumzentren stattfindet. Docking-Studien offenbarten außerdem eine zusätzliche Schwefel-Iod-Wechselwirkung zwischen dem Dithiophen und dem Perowskit.

Die Verwendung von **52** in einem hochqualitativen Film eines gemischten Peroxids führte zum höchsten bisher beschriebenen Wirkungsgrad einer PSC mit einem kleinen organischen Molekül als HTM, mit einer Photospannung von 1150 mV, einer Stromdichte von 22.7 mA cm⁻² und einem Füllfaktor von 0.76.

4.4.3. Triphenylamine

Triphenylamin (TPA) ist wegen seiner Fähigkeit, positive Ladungen zu transportieren, einer der am häufigsten ver-

wendeten Bausteine für organische elektroaktive Materialien, insbesondere als HTM in organischen Leuchtdioden, DSSCs, OPVs und organischen Feldeffekttransistoren. Die Propellerstruktur des TPA-Kerns führt zu einer nicht-planaren Geometrie, die die Packung der Moleküle im Festkörper bestimmt und die optoelektrischen Eigenschaften des TPA-Materials beeinflusst.^[107] Eine Serie von sternförmigen HTM-Molekülen mit einem TPA-Kern oder kondensierten TPA-Einheiten und Diphenylethenyl-Seitenarmen als Akzeptoren wurde entworfen. Beispiele sind die von Ko et al. beschriebenen Verbindungen **53** und **54**,^[108] die Wirkungsgrade von 9 bzw. 11.8 % in MAPbI₃-basierten Solarzellen erreichen. Die gleichen Autoren beschrieben noch zwei weitere Strukturen (**55** und **56**) mit *p*-Methoxy-TPA als Seitenarmen, die höhere Wirkungsgrade ermöglichten. Es wurde ermittelt,^[109] dass die Delokalisation der kationischen Ladung über das planare Amin zu längeren Lebensdauern der ladungsgeladenen Zustände der kondensierten Triphenylamin-HTMs führt. Um die PV-Eigenschaften zu verbessern und die Stabilität dieser Materialien zu erhöhen, entwarfen Ko und Mitarbeiter zwei neue sternförmige Strukturen (**57** und **58**) mit Bis(dimethylfluorenyl)amino-Einheiten als Seitenarme. Diese sperrige, nichtplanare Struktur unterdrückt die Molekülaggregation



und erhöht die Stabilität gegen Zersetzung, einhergehend mit einer höheren Glasübergangstemperatur und der Fähigkeit zur Bildung eines stabilen amorphen Films.^[110]

4.4.4. Triazatruxene

Triazatruxene sind eine weitere interessante Molekülklasse, die als Bausteine in optoelektrischen Bauelementen genutzt wird. Es sind flache Moleküle mit drei Indoleinheiten an einem zentralen Phenylring und einem ausgedehnten delokalisierten π -System. Die Struktur ermöglicht zahlreiche Substitutionen zur gezielten Abstimmung der optoelektrischen Eigenschaften. Ahmad und Mitarbeiter entwickelten HTMs basierend auf dieser Molekülklasse^[111] und konnten durch Einführung verschiedener Alkoxygruppen das HOMO-Niveau so einstellen, dass es an das Valenzband des Perowskits angeglichen ist (**59** und **60**). Der höchste Wirkungsgrad in dieser Studie wurde mit dem Hexylalkoxyderivatisierten Triazatruxen (**59**) erzielt, und die PV-Eigenschaften, insbesondere die Stromdichte, konnten durch Zusatz von LiTFSI als Dotant weiter verbessert werden. Die weitere Optimierung durch Einführung von Substituenten am *N*-Hexyl-derivatisierten Triazatruxen-Kern (**60**) führte zu den drei Strukturen **61**, **62** und **63**.^[112] Diesen Molekülen gemeinsam ist das Vorliegen von elektronenreichen Methoxyphenyl- und Phenylamin-Seitenarmen, die einen innigen Kontakt mit der Perowskitschicht ermöglichen und auf diese Weise die Lochinjektion befördern. Ein bemerkenswerter Wirkungsgrad von 18,3 % wurde mit dem Methoxyphenylsubstituierten HTM **61** erhalten, die beiden anderen Derivate

ergaben niedrigere Werte, wahrscheinlich wegen ihrer höheren HOMO-Niveaus und entsprechend niedrigeren Photospannung V_{oc} (Tabelle 2 und 3). Abbildung 12 verdeutlicht das tiefliegende HOMO-Niveau von **61**, das im Vergleich zu anderen HTMs viel näher am Valenzband des gemischten Perowskits liegt (-5.65 eV).^[112]

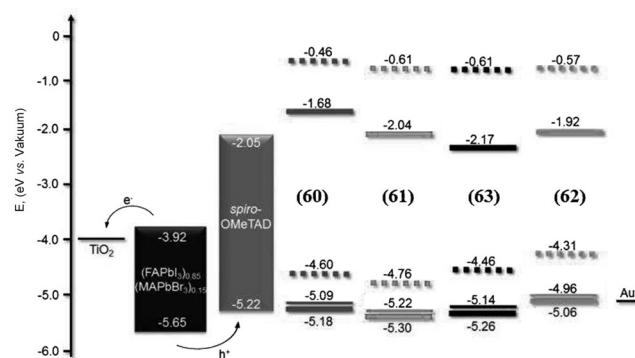


Abbildung 12. Energieniveaudiagramm der HTMs **60–63** in TiO_2 /gemischtes Perowskit/HTM/Au-Solarzellen. Berechnete HOMO- und LUMO-Werte sind als gestrichelte Linien gezeichnet, Festkörperlösungsenergien als dünne durchgezogene Linien, E_{S^+}/S^- - und E_{S^+}/S^{*-} -Werte als breite durchgezogene Linien. Aus Lit. [112]. Copyright (2015) American Chemical Society.

Eine andere wichtige Eigenschaft dieser Materialien ist ihre Lichtabsorption, die im nahen UV-Bereich zwischen 300–400 nm liegt und daher nicht mit der Absorption des Perowskits konkurriert. Zur Bestimmung der Lochtransporteigenschaften wurden stationäre Photolumineszenzmessungen reiner Perowskitfilme und zweilagiger Filme aus Perowskit mit unterschiedlichen HTMs vorgenommen. Abbildung 13 zeigt, dass in allen Triazatruxen-HTMs die Photolumineszenzlöschung effizienter erfolgt als im Spiro-OMeTAD-Film (**35**).

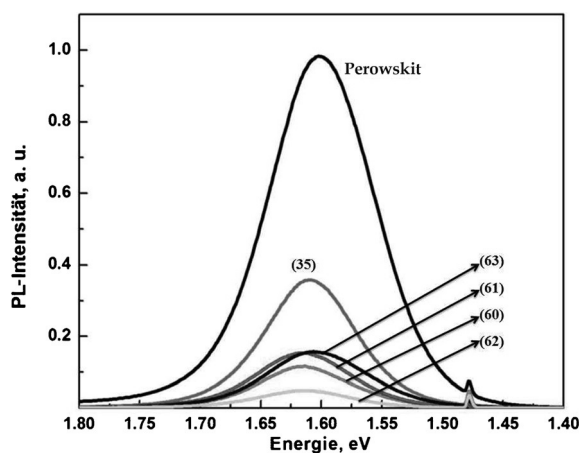


Abbildung 13. Stationäre Photolumineszenzspektren von reinen Perowskitfilmen und Perowskiten mit verschiedenen HTMs (**35**, **60–63**). Die Anregungswellenlänge war 420 nm. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [112]. Copyright (2015) American Chemical Society.

Auch wenn sich die Stromdichten J_{sc} der HTMs **61** und **63** minimal unterscheiden, führt der höhere Füllfaktor FF des Methoxyphenyl-substituierten Moleküls zu besseren kristallinen Eigenschaften, was eine höhere Qualität des Films und demzufolge eine höhere Löcherextraktion ermöglicht. Der eindrucksvolle Wirkungsgrad, der sich mit den Triazatruxenderivaten erzielen lässt, macht diese HTMs zu kostengünstigen Alternativen zu dem kostspieligen Spiro-OMeTAD.

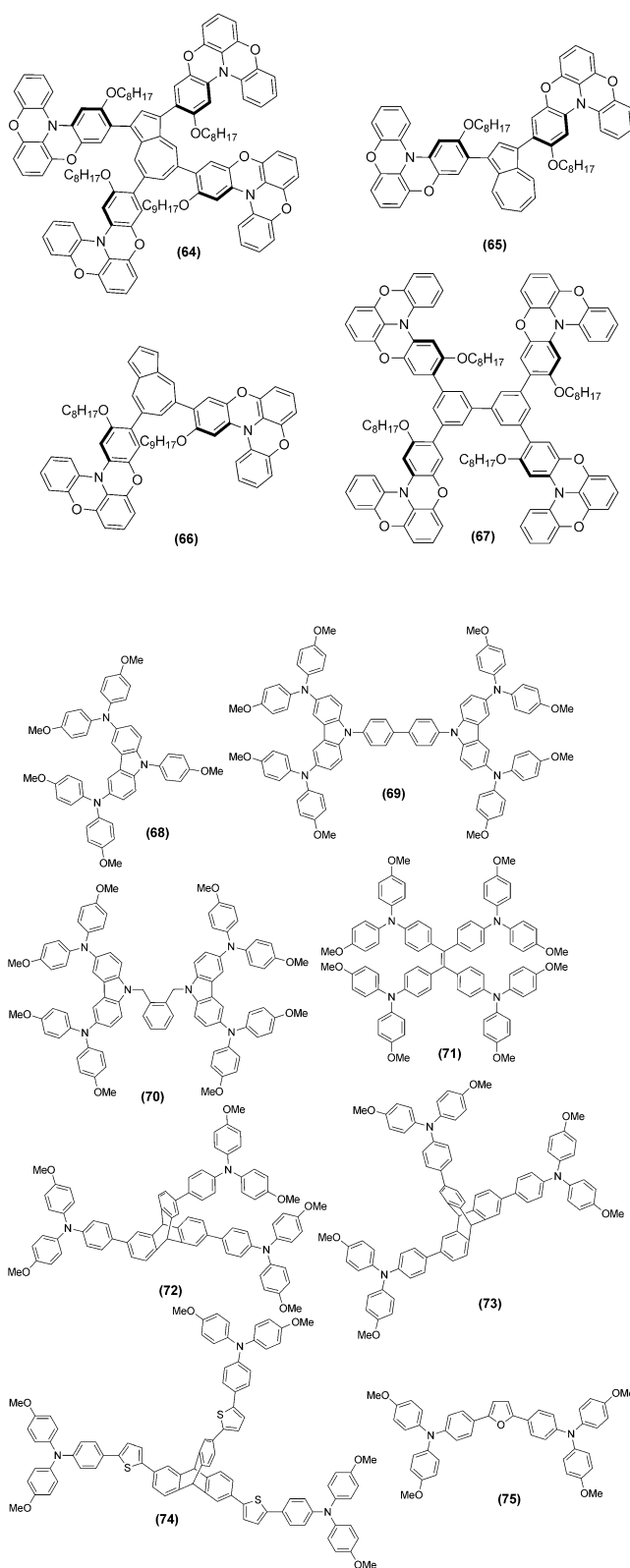
4.4.5. Azulene

Der aromatische Kohlenwasserstoff Azulen wurde als Grundgerüst für die Entwicklung eines zweidimensionalen ausgedehnten π -Systems mit vier sauerstoffverbrückten Triarylaminen am Azulen Kern genutzt.^[113] Durch die Einführung von Alkoxygruppen an den Triarylaminen wurde die Löslichkeit der Verbindung erhöht, die über einzigartige Elektronendonator- und Elektronenakzeptoreigenschaften verfügt.

Wakamiya und Mitarbeiter synthetisierten vier verschiedene Moleküle, das 1,3-disubstituierte Azulen **65**, das 5,7-disubstituierte Azulen **66**, das 3,3',5,5'-tetrasubstituierte 1,1'-Bipenyl **67** und das tetrasubstituierte Azulen **64**. Eine 250 nm dünne Schicht des tetrasubstituierten Azulens **64** erreichte einen konkurrenzfähigen Wirkungsgrad von 16.5% nach einstufiger Tropfenbeschichtung und 15.7% nach sequenzieller Perowskit-Abscheidung. Das HOMO-Niveau (-5.04 eV) war ähnlich dem von Spiro-OMeTAD (-5.08 eV), ebenso auch die Löcherbeweglichkeit von $2.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Spiro-OMeTAD: $2.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

4.4.5. Andere niedermolekulare Verbindungen

Carbazol-HTMs haben aufgrund ihrer Vielseitigkeit und ihrer elektrischen Eigenschaften ein erhebliches Interesse auf sich gezogen. Sun und Mitarbeiter entwickelten die Verbindungen **68** und **69**, die Wirkungsgrade zwischen 7% und 9.8% ermöglichten.^[114] Die PV-Eigenschaften von **69** waren denen

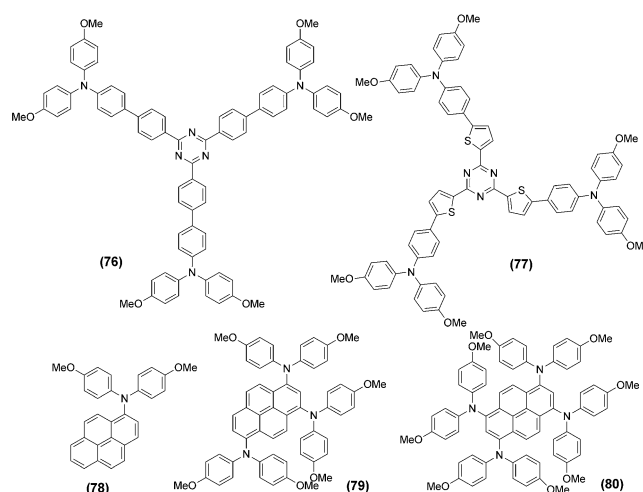


von **68** überlegen, in guter Übereinstimmung mit den guten optoelektrischen Eigenschaften von **69**, insbesondere der Löcherbeweglichkeit und Leitfähigkeit sowie des ausgedehnten konjugierten Systems, das eine effektivere π - π

Stapelung im HTM-Film ermöglicht. Nazeeruddin und Mitarbeiter berichteten über eine Methoxydiphenylamin-substituierte Struktur (**70**), die eindrucksvolle PV-Eigenschaften aufweist und einen Wirkungsgrad von 16.9% erreicht. In seiner reinen Form absorbiert **70** lediglich im UV-Bereich, während die oxidierte Form, die durch den Zusatz von 10% FK209 erhalten wurde, eine Absorption oberhalb von 800 nm zeigt, die nicht mit der Absorption des Perowskits konkurriert. Dieser Befund demonstriert erneut, dass die Verwendung von Additiven nicht nur die Leitfähigkeit verbessern kann, sondern auch die Ladungsträgerkonzentration und damit den Wirkungsgrad erhöht.

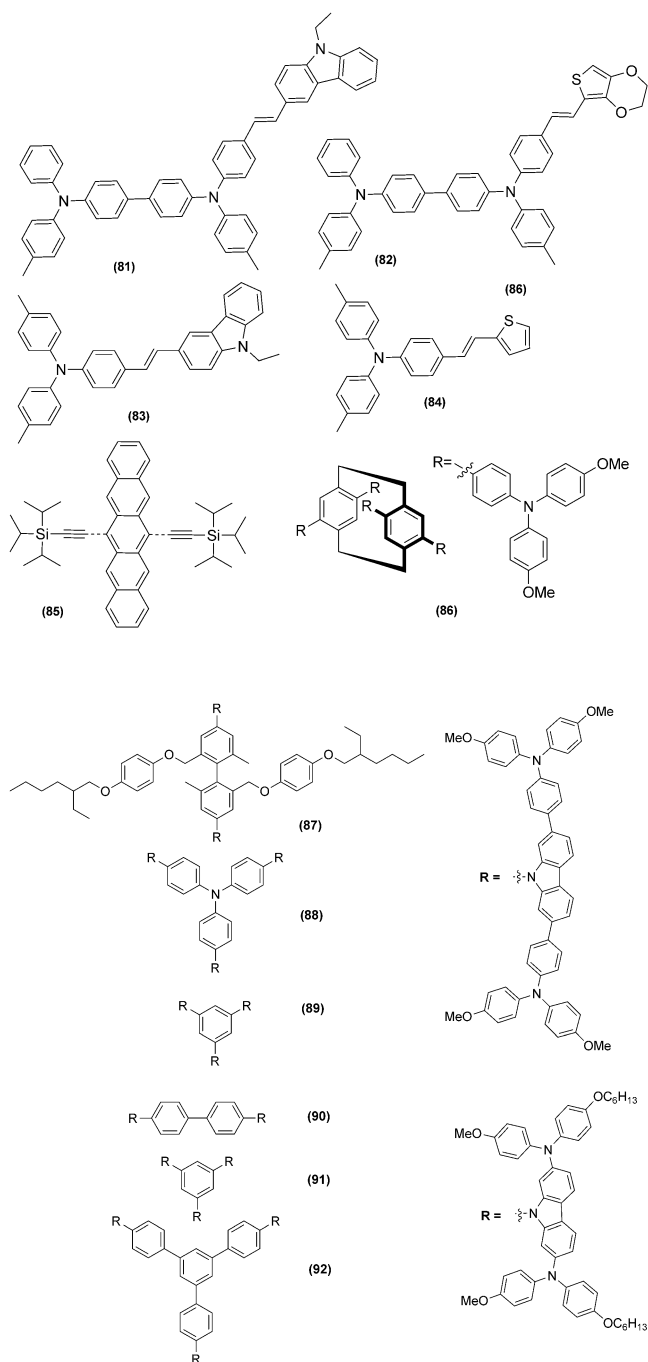
Palomares, Vidal-Ferran^[115] et al. beschrieben ein Ethen-OMeTPA-basiertes Molekül (**71**), das ohne Dotierung Wirkungsgrade von 11% ergab. Eine Serie von interessanten Molekülen mit sterisch anspruchsvollem Triptycen-Strukturkern wurde von Mhaisalkar, Grimsdale et al.^[116] beschrieben: T101, T102 und T103 (**72**, **73**, **74**). Die Struktur von T101 basiert auf der Verknüpfung der Diphenylamin-Einheit mit dem Triptycen-Kern. T102 und T103 weisen eine ausge dehntere π -Konjugation durch den Einschub einer Phenyl- bzw. Phenylthienylgruppe zwischen den Kern- und Akzeptoreinheiten auf. Diese drei neuen niedermolekularen Verbindungen haben tiefere HOMO-Niveaus und bessere thermische Eigenschaften als Spiro-OMeTAD, und ihre Verwendung in MAPbI₃-basierten Solarzellen resultierte in höheren Wirkungsgraden.

Furane zeichnen sich durch hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten aus und fanden großes Interesse als HTMs in organischen Leuchtdioden. Mhaisalkar, Grimsdale et al. entwickelten ein leicht zu synthetisierendes Furan-basiertes HTM, das vielversprechende Eigenschaften in PSCs zeigte. Dieses neue Molekül, F101 (**75**), hat eine ähnliche Struktur wie das früher beschriebene H101 (**42**), besitzt jedoch einen kleineren Kern und ein Sauerstoffatom anstelle des größeren Schwefels, was eine bessere Porenfüllung und engere π - π -Stapelung ermöglicht. Die Autoren berechneten die Löcherbeweglichkeit für drei mögliche stabile Kristalle mittels DFT-Methoden und fanden in allen Fällen, dass die Löcherbeweglichkeit von **75** die von Spiro-OMeTAD um mindestens eine Größenordnung übertrifft.^[128] Analoge Strukturen mit Triazin als Donor-Kern und einer Phenyl- oder Thienylgruppe zwischen dem Kern und der OMe-TPA-Gruppe (**76** und **77**) wurden von Ko und Mitarbeitern entwickelt.^[117] Die Thienylverbindung (**77**) ergab einen höheren Wirkungsgrad als das Phenylderivat (**76**), was in Einklang ist mit der höheren Löcherbeweglichkeit und dem tieferen HOMO-Niveau Thiophen-basierter Materialien. Ähnliche Strukturen weisen die Pyren-basierten HTMs auf, die von Seok et al. 2013 entwickelt wurden.^[118] Diese neuen Moleküle (Py-A, **78**; Py-B, **79**; Py-C, **80**) bestehen aus einem Pyren-Kern und einem, drei oder vier Diphenylamingruppen. Die besten Wirkungsgrade in MAPbI₃-basierten Solarzellen wurden mit den höher substituierten Molekülen mit ausgedehnter Konjugation erzielt (ca. 12%). Das monosubstituierte Molekül ergab nur einen Wirkungsgrad von 3%, da das HOMO-Niveau nicht zum Valenzband des Perowskits passt und die Löcherinjektion somit gehindert ist.



N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidin (TPB) ist ein weiterer wichtiger Baustein für verschiedene optoelektrische Funktionseinheiten. Aufgrund seiner guten Lochtransporteigenschaften ist es ein idealer Kandidat als HTM. Xiao, Meng und Mitarbeiter^[119] entwickelten zwei TPB-basierte niedermolekulare HTMs (**81** und **82**) mit einem 3,4-Ethylendioxythiophen- (EDOT) bzw. einem *N*-Ethylcarbazol-Substituenten (*n*-EC) zur Erhöhung der Elektronendichte und der HOMO-LUMO-Abstände. Die besten Ergebnisse wurden mit dem *n*-EC-substituierten TPB erzielt, das ein tieferes HOMO als das EDOT-Derivat aufweist, während die übrigen optoelektrischen Eigenschaften sehr ähnlich sind. Für beide Verbindungen wurden die besten Wirkungsgrade ohne die Verwendung irgendeines Additivs erzielt. Die gleiche Forschungsgruppe entwickelte anschließend zwei ähnliche Vinylstrukturen mit einer Triphenylamineinheit sowie einer Ethylcarbazol- (**83**) oder einer Thiophengruppe (**84**).^[120] Überraschenderweise, und im Unterschied zu den beiden vorherigen Strukturen, wurden mit den üblichen p-Dotanden niedrigere Wirkungsgrade beobachtet als mit den undotierten Materialien. Für das undotierte Ethylcarbazolderivat wurde ein Wirkungsgrad von 12% gemessen. Das Thiophenderivat erzielte einen geringfügig niedrigeren Wert.

Pentacene wurden als Grundbausteine von p-Halbleitern in optoelektrischen Funktionseinheiten ausführlich untersucht. Die Verbindungen zeichnen sich durch hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten im undotierten Zustand aus. Aufgrund der schlechten Löslichkeit und Stabilität sowie dem nicht zum Valenzband des Perowskits passenden HOMO-Niveau wurden Pentacene bislang jedoch kaum in PSCs verwendet. Ahmad und Mitarbeiter nutzten das lösliche Pentacenderivat TIPS-Pentacen (**85**) mit Triisopropylsilyl-ethinyl-substituenten (TIPS) in den 3- und 6-Positionen als HTM in MAPbI₃-basierten PSCs. Wie in Tabelle 3 gezeigt, besitzt TIPS-Pentacen das passende HOMO-Niveau für eine effiziente Lochextraktion sowie eine geeignete Glasübergangstemperatur.^[121] Die besten Wirkungsgrade wurden mit dem undotierten HTM erzielt, während die Verwendung von Additiven die PV-Eigenschaften beeinträchtigte. Dieser Befund wurde von den Autoren mit der Bildung von Fallen-



zentren oder dem Auftreten von Fehlordnung in der Packung der Ketten erklärt.

Kürzlich entwickelten Son et al.^[122] ein neues Molekül mit einem [2,2]Paracyclophan als Kernmotiv und vier Triphenylaminsubstituenten (**86**). Es bildet eine 3D-Struktur mit exzellenten elektrochemischen Eigenschaften und erreichte einen beeindruckenden Wirkungsgrad von 17.8 %, wenn es als HTM in einer PSC eingesetzt wurde. Es ist anzumerken, dass dies eines der wenigen Beispiele eines niedermolekularen HTM ist, das in planaren PSCs eingesetzt wurde. DFT-Rechnungen ergaben, dass die räumlich anspruchsvolle 3D-Struktur, die aus der multidirektionalen Anordnung der TPA-

Einheiten hervorgeht, den intramolekularen Ladungstransport erleichtert, während die π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen den Molekülen außerdem den intermolekularen Ladungstransport begünstigt.

Kim, Lee und Mitarbeiter^[123] synthetisierten drei Moleküle mit ausgedehnter π -Konjugation basierend auf Phenolen, Diphenylen oder Triphenylamin als Kernmotiv (**87**, **88** und **89**). Der höchste Wirkungsgrad von 14.79 % wurde mit HTM **88** erreicht, im Einklang mit den Leitfähigkeitsmessungen, die für das gut kristalline Material **88** die höchste Leitfähigkeit bestätigen. Die Studien zeigten außerdem, dass die Photospannung V_{oc} proportional zur Leitfähigkeit der drei HTMs ist. Die gleiche Arbeitsgruppe entwickelte ferner die neuen Moleküle **90**, **91** und **92**,^[124] deren hoch konjugierte Kernmotive π - π -Stapelwechselwirkungen im HTM-Film begünstigen und den Ladungstransport verbessern, während die Hexyloxygruppen als Substituenten der TPA-Akzeptoreinheit zur Erhöhung der Löslichkeit dienen. Die Verbindung **92**, bezeichnet als SGT-411, zeigte die besten PV-Eigenschaften mit einem Wirkungsgrad von 13 %, was auch in diesem Fall mit der hohen Leitfähigkeit in Einklang war.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Einführung von Perowskitsolarzellen hat spannende Entwicklungen im Bereich neuer Lochtransportmaterialien und deren Integration in Photovoltaikmodule nach sich gezogen. Die Mehrzahl der untersuchten HTMs sind niedermolekulare Verbindungen, daneben wurden auch leitfähige Polymere, organometallische Komplexe und anorganische p-Halbleiter in PSCs getestet. In diesem Aufsatz haben wir die jüngsten Fortschritte bei der Entwicklung verschiedener Arten von HTMs in mesoskopischen und planaren Heterokontakt-PSCs herausgestellt. Das klassische, niedermolekulare Spiro-OMeTAD ist noch immer das HTM der Wahl, bekommt aber zunehmend Konkurrenz durch alternative Materialien. Mühsame Syntheseschritte, höchste Reinheit, UV-Empfindlichkeit, niedrige Löcherbeweglichkeit und unerwünschte Kristallisation unter Hitzestress sind die Herausforderungen, die es zu überwinden gilt. Es ist keineswegs trivial, geeignete Moleküle zu entwerfen, die allen Anforderungen an ein effizientes HTM genügen. Nach Analyse der in diesem Aufsatz vorgestellten Materialien sollte ein geeigneter Kandidat folgende Voraussetzungen erfüllen.

1. Dotierung des Materials ist oftmals notwendig, stellt aber einen Nachteil für die strukturelle Stabilität von PSCs dar. Falls das HTM in seiner undotierten Form eine genügend hohe Löcherbeweglichkeit sowie ein geeignetes HOMO-Niveau aufweist, können verbesserte Leistungsmerkmale resultieren. Löcherbeweglichkeiten im Bereich 10^{-3} – 10^{-4} cm² V⁻¹ s⁻¹ sollten für eine effiziente Lochextraktion in PSCs genügen.
2. Es wird oft angemerkt, dass das Energieniveau des Valenzbandmaximums (HOMO) eines HTM in absoluten Zahlen niedriger sein sollte als das Valenzband des Perowskits, da dies die Bedingung für einen effizienten Locherfang darstellt. Allerdings ist dieses Konzept zu sehr vereinfacht, da es Energie und freie Energie durch-

einanderbringt. Was tatsächlich die Triebkraft bestimmt, ist die Differenz zwischen dem Fermi-Niveau des Lochleiters und dem der Elektronenlöcher im Perowskit unter Lichteinfall. Damit eine hohe Photospannung V_{oc} aufrechterhalten bleibt, sollte die Geschwindigkeit der Ladungsträgerrekombination nicht durch den Lochtransfer vom Perowskit in das HTM ansteigen. Dieses Argument wird durch die Beobachtung gestützt, dass unterschiedliche HTMs mit gut angeglichenen Energieniveaus (HOMO-Niveaus) unterschiedliche V_{oc} -Werte zeigen.^[106] Oberflächendipole und chemische Wechselwirkungen zwischen HTM und Perowskit spielen eine entscheidende Rolle für die Minimierung von Rekombinationsverlusten.

3. Mit Blick auf die strukturelle Stabilität sollte die Glasübergangstemperatur (T_g) von HTMs höher als 120 °C liegen, um Strukturveränderungen, die durch die Gerätetemperatur bei ständigem Sonnenlichteinfall induziert werden, zu vermeiden.
4. Optische Transparenz im sichtbaren Bereich ist wünschenswert, aber nicht essenziell. Eine kleine Bandlücke kann die Lichtabsorption im roten Bereich des Spektrum verstärken. Für Tandemzellen ist allerdings die Verwendung eines im sichtbaren und NIR-Bereich transparenten Lochleiters zwingend.
5. Die HTM-Schicht darf nicht punktuert sein, um einen direkten Kontakt des Perowskits mit der metallischen Elektrode sowie unerwünschte Shunting-Pfade zu verhindern. Eine Lösung sind dickere HTM-Schichten, dies geht jedoch auf Kosten eines höheren Widerstands. Falls eine dickere HTM-Schicht verwendet wird, sollte das Material eine möglichst hohe Leitfähigkeit besitzen.

Wie in diesem Aufsatz beschrieben wurde, ist die Auswahl an anorganischen p-Halbleitern begrenzt, und nur einige wenige Materialien wie CuI, CuSCN und NiO wurden ausführlicher untersucht. Es besteht ein großer Bedarf an der Optimierung der Methoden zur Abscheidung dieser hoch leitfähigen und stabilen Materialien. Zu beachten ist insbesondere die Wahl des Lösungsmittels, das den Perowskit nicht auflösen sollte. Polymere HTMs wie PTAA zeigen exzellente Eigenschaften. Bevor es zu einer technischen Anwendung kommen kann, gilt es jedoch etliche Probleme zu beseitigen, z. B. bezüglich schlecht definierter Molekülmassen (Polydispersität), Reproduzierbarkeit, Reinheit und Stabilität. Mit niedermolekularen Verbindungen als HTM wurden bislang die besten Wirkungsgrade von >20% erreicht. Sie bieten insbesondere den Vorteil, dass sie gezielt auf das Perowskitmaterial abgestimmt werden können. Weitere Entwicklungen sind jedoch nötig, um Langzeitstabilität unter Hitze- und Lichtstress sicherzustellen. Niedermolekulare Verbindungen sind monodispers mit wohldefinierten Strukturen. Es besteht die Möglichkeit, ihre chemischen Strukturen gezielt zu modifizieren, um die optoelektrischen Eigenschaften wie Bandlücke, HOMO-LUMO-Abstand, Ladungsträgerbeweglichkeit und elektrische Leitfähigkeit abzustimmen. Woran es im Hinblick auf einen praktischen Einsatz derzeit noch mangelt, sind einfache Synthesen, UV-Stabilität und höchste Reinheiten.

Der „Effizienzbaum“ in Abbildung 14 illustriert die höchsten Wirkungsgrade, die mit unterschiedlichen HTMs in mesoskopischen Perowskitsolarzellen erreicht worden sind. Das Feld ist allerdings so dynamisch, dass schon beim Schreiben dieses Aufsatzes viele neue Arbeiten zur Verwendung niedermolekularer Verbindungen als HTMs in PSCs erschienen sind.

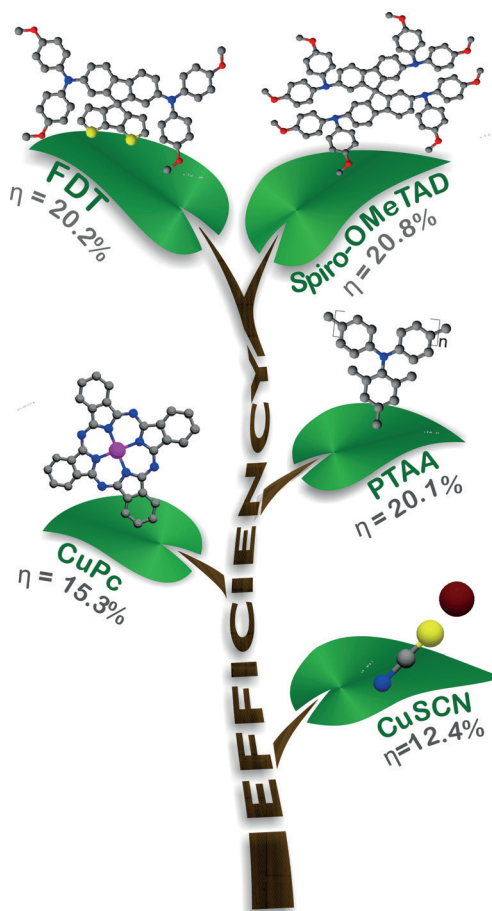


Abbildung 14. Effizienzbaum.

Zwei Jahrzehnte nach seiner Einführung stellt Spiro-OMeTAD noch immer das Standard-HTM in festkörperpigmentierten Solarzellen dar. Kostengünstige Alternativen wie Triazatruxen und andere Dithiophenmoleküle wie Fluorendithiophen (FDT), wurden in jüngster Zeit intensiv erforscht und zeigen außerordentlich gute PV-Eigenschaften. Ähnlich wie bei Spiro-OMeTAD ist der Hauptnachteil von FDT, dass das Material mit einem ionischen Salz oder anderen Additiven dotiert werden muss. Diese p-Dotierung ist nötig, um die Leitfähigkeit zu erhöhen und das Fermi-Niveau in Richtung des HOMO-Niveaus zu verschieben. Allerdings leidet die Stabilität der Materialien unter der Dotierung. Insbesondere die Gegenwart hygroskopischer Lithiumsalze kann den Perowskit und das Hystereseverhalten beeinträchtigen.

Eine Lösung für dieses Problem könnte die Verwendung von hydrophoben Dotanden sein, auch könnte man die chemische Struktur so modifizieren, dass bessere π - π^* -Stapelwechselwirkungen und damit höhere Ladungsträgerbeweg-

lichkeiten und Leitfähigkeiten resultieren. Es ist bekannt, dass die Photospannung V_{oc} ebenfalls mit der Leitfähigkeit des HTM zusammenhängt und niedrige V_{oc} -Werte aus geringen Lochtransportgeschwindigkeiten und höheren Rekombinationsraten der photogenerierten Elektron-Loch-Paare resultieren. Mit gemischten Perowskiten wurden Photospannungen V_{oc} von bis zu 1.2 V und Stromdichten J_{sc} bis zu 24.6 mA cm^{-2} erzielt. Wenn es gelänge, neue Moleküle so zu entwerfen, dass Füllfaktoren $> 80\%$ erreicht werden, könnten die Wirkungsgrade von PSCs auf über 24% gesteigert werden. Mit Spiro-OMeTAD und FDT-Molekülen wurden bislang Füllfaktoren von bis zu 77% erreicht. In der jüngsten Vergangenheit wurden zahlreiche alternative HTMs beschrieben, die, in Kombination mit sorgfältig ausgewählten Perowskitmaterialien, den Gesamtwirkungsgrad und die Verlässlichkeit von PSCs verbessert haben. Die weitere Angleichung der Leitungsbänder, die Optimierung von Dotier- und Prozessbedingungen und die Verringerung von Rekombinationsverlusten sind die Hauptforschungsrichtungen für die nahe Zukunft.

Danksagung

Wir danken dem Seventh Framework Programme der Europäischen Union (607232). M.G. dankt dem Schweizerischen Nationalfonds (SNSF), dem NRP 70 „Energy Turnaround“, SNF-NanoTera und dem Bundesamt für Energie der Schweiz (SYNERGY). Die Autoren danken Prof. S. Bhattacharya für das Korrekturlesen des Manuskripts und Prof. Manuel Salado für konstruktive Vorschläge.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 14522–14545
Angew. Chem. **2016**, 128, 14740–14764

- [1] National Renewable Energy Labs (NREL) Efficiency Chart, *NREL* **2016**, http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
- [2] S. Kazim, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. Ahmad, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 2812–2824; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 2854–2867.
- [3] D. B. Mitzi, *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, 48, 1–121.
- [4] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6050–6051.
- [5] T. J. Savenije, C. S. Ponseca, L. Kunneman, M. Abdellah, K. Zheng, Y. Tian, Q. Zhu, S. E. Canton, I. G. Scheblykin, T. Pullerits et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 2189–2194.
- [6] Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, J. Huang, *Science* **2015**, 347, 967–970.
- [7] N. Pellet, P. Gao, G. Gregori, T. Y. Yang, M. K. Nazeeruddin, J. Maier, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3151–3157; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 3215–3221.
- [8] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *21th ECS Meet. Abstr.* **2008**, 02, 27.
- [9] J. H. Im, C. R. Lee, J. W. Lee, S. W. Park, N. G. Park, *Nanoscale* **2011**, 3, 4088–4093.
- [10] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science* **2012**, 338, 643–647.
- [11] H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, J. H. Yum, J. E. Moser et al., *Sci. Rep.* **2012**, 2, 1–7.
- [12] a) J. W. Lee, D. J. Seol, A. N. Cho, N. G. Park, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 4991–4998; b) H. S. Jung, N. G. Park, *Small* **2015**, 11, 10–25.
- [13] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 982–988.
- [14] S. Pang, H. Hu, J. Zhang, S. Lv, Y. Yu, F. Wei, T. Qin, H. Xu, Z. Liu, G. Cui, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 1485–1491.
- [15] T. M. Koh, K. Fu, Y. Fang, S. Chen, T. C. Sum, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, P. P. Boix, T. Baikie, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 16458–16462.
- [16] I. C. Smith, E. T. Hoke, D. Solis-Ibarra, M. D. McGehee, H. I. Karunadasa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 11232–11235; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 11414–11417.
- [17] F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, *Nat. Photonics* **2014**, 8, 489–494.
- [18] M. H. Kumar, S. Dharani, W. L. Leong, P. P. Boix, R. R. Prabhakar, T. Baikie, C. Shi, H. Ding, R. Ramesh, M. Asta et al., *Adv. Mater.* **2014**, 26, 7122–7127.
- [19] F. Hao, C. C. Stoumpos, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 8094–8099.
- [20] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, S. I. Seok, *Nano Lett.* **2013**, 13, 1764–1769.
- [21] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, S. I. Seok, *Nat. Mater.* **2014**, 13, 897–903.
- [22] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, *Nature* **2015**, 517, 476–480.
- [23] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature* **2013**, 499, 316–319.
- [24] M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, *Nature* **2013**, 501, 395–398.
- [25] Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H.-S. Duan, H.-H. Wang, Y. Liu, G. Li, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 622–625.
- [26] M. Xiao, F. Huang, W. Huang, Y. Dkhissi, Y. Zhu, J. Etheridge, A. Gray-Weale, U. Bach, Y.-B. Cheng, L. Spiccia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9898–9903; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 10056–10061.
- [27] F. Z. Huang, Y. Dkhissi, W. C. Huang, M. D. Xiao, I. Benesperi, S. Rubanov, Y. Zhu, X. F. Lin, L. C. Jiang, Y. C. Zhou et al., *Nano Energy* **2014**, 10, 10–18.
- [28] C. W. Chen, H. W. Kang, S. Y. Hsiao, P. F. Yang, K. M. Chiang, H. W. Lin, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 6647–6652.
- [29] S. N. Habisreutinger, T. Leijtens, G. E. Eperon, S. D. Stranks, R. J. Nicholas, H. J. Snaith, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 4207–4212.
- [30] G. E. Eperon, V. M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely, H. J. Snaith, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 151–157.
- [31] F. Zhang, X. Yang, H. Wang, M. Cheng, J. Zhao, L. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 16140–16146.
- [32] A. Mei, X. Li, L. Liu, Z. Ku, T. Liu, Y. Rong, M. Xu, M. Hu, J. Chen, Y. Yang et al., *Science* **2014**, 345, 295–298.
- [33] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature* **1998**, 395, 583–585.
- [34] J. Krüger, R. Plass, L. Cevey, M. Piccirelli, M. Grätzel, U. Bach, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 2085–2087.
- [35] J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Barano, N.-L. Cevey-Ha, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18042–18045.
- [36] J. Qiu, Y. Qiu, K. Yan, M. Zhong, C. Mu, H. Yan, S. Yang, *Nanoscale* **2013**, 5, 3245–3248.
- [37] R. T. Nanorod, C. P. Sensitizer, H. Kim, J. Lee, N. Yantara, P. P. Boix, A. Sneha, S. G. Mhaisalkar, M. Grätzel, N. Park, *Nano Lett.* **2013**, 13, 2412–2417.
- [38] M. I. Dar, F. J. Ramos, Z. Xue, B. Liu, S. Ahmad, S. A. Shivashankar, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 4675–4678.
- [39] A. Yella, L. P. Heiniger, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nano Lett.* **2014**, 14, 2591–2596.

- [40] X. Gao, J. Li, J. Baker, Y. Hou, D. Guan, J. Chen, C. Yuan, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 6368–6371.
- [41] D. Bi, G. Boschloo, S. Schwarzmüller, L. Yang, E. M. J. Johansson, A. Hagfeldt, *Nanoscale* **2013**, 5, 11686–11691.
- [42] D. Y. Son, J.-H. Im, H.-S. Kim, N.-G. Park, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 16567–16573.
- [43] L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A. K. Chandiran, B. Liu, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 17396–17399.
- [44] D. Liu, T. L. Kelly, *Nat. Photonics* **2013**, 8, 133–138.
- [45] J. M. Ball, M. M. Lee, A. Hey, H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 1739–1743.
- [46] M. H. Kumar, N. Yantara, S. Dharami, M. Graetzel, S. Mhaisalkar, P. P. Boix, N. Mathews, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 11089–11091.
- [47] S. D. Stranks, P. K. Nayak, W. Zhang, T. Stergiopoulos, H. J. Snaith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 3240–3248; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 3288–3297.
- [48] S. Chen, L. Lei, S. Yang, Y. Liu, Z. S. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 25770–25776.
- [49] Z. Zhu, Y. Bai, T. Zhang, Z. Liu, X. Long, Z. Wei, Z. Wang, L. Zhang, J. Wang, F. Yan et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 12571–12575; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 12779–12783; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 12779–12783.
- [50] T. Leijtens, B. Lauber, G. E. Eperon, S. D. Stranks, H. J. Snaith, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 1096–1102.
- [51] A. Marchioro, J. Teuscher, D. Friedrich, M. Kunst, R. van de Krol, T. Moehl, M. Grätzel, J.-E. Moser, *Nat. Photonics* **2014**, 8, 250–255.
- [52] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T. C. Sum, *Science* **2013**, 342, 344–347.
- [53] K. G. Stamplecoskie, S. Manser, P. V. Kamat, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 208–215.
- [54] H. Y. Hsu, C. Y. Wang, A. Fathi, J. W. Shi, C. C. Chung, P. S. Shen, T. F. Guo, P. Chen, Y. P. Lee, E. W. G. Diau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9339–9342; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 9493–9496.
- [55] P. Piatkowski, B. Cohen, J. F. Ramos, M. R. Di Nunzio, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. Ahmad, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 14674–14684.
- [56] P. Qin, S. Tanaka, S. Ito, N. Tetreault, K. Manabe, H. Nishino, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3834.
- [57] J. A. Christians, R. C. M. Fung, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 758–764.
- [58] S. Ito, S. Tanaka, H. Vahlman, H. Nishino, K. Manabe, P. Lund, *ChemPhysChem* **2014**, 15, 1194–1200.
- [59] S. Ye, W. Sun, Y. Li, W. Yan, H. Peng, Z. Bian, Z. Liu, C. Huang, *Nano Lett.* **2015**, 15, 3723–3728.
- [60] M. H. Li, P. S. Shen, K. C. Wang, T. F. Guo, P. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 9011–9019.
- [61] A. S. Subbiah, A. Halder, S. Ghosh, N. Mahuli, G. Hodes, S. K. Sarkar, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 1748–1753.
- [62] K. Wang, P. Shen, M. Li, S. Chen, M. Lin, P. Chen, T. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 11851–11858.
- [63] W. Chen, Y. Wu, Y. Yue, W. Zhang, X. Yang, H. Chen, E. Bi, I. Ashraf, M. Grätzel, L. Han, *Science* **2015**, 350, 944–948.
- [64] M. Lv, J. Zhu, Y. Huang, Y. Li, Z. Shao, Y. Xu, S. Dai, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 17482–17488.
- [65] G. Sfyri, C. V. Kumar, Y.-L. Wang, Z.-X. Xu, C. A. Krontiras, P. Lianos, *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 360, 767–771.
- [66] F. J. Ramos, M. Ince, M. Urbani, A. Abate, M. Grätzel, S. Ahmad, T. Torres, M. K. Nazeeruddin, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 10847–10851.
- [67] W. Ke, D. Zhao, C. R. Grice, A. J. Cimaroli, J. Ge, H. Tao, H. Lei, G. Fang, Y. Yan, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 23888–23894.
- [68] A. Suzuki, T. Kida, T. Takagi, T. Oku, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2016**, 55, 02BF01.
- [69] M. Sun, S. Wang, Y. Xiao, Z. Song, X. Li, *J. Energy Chem.* **2015**, 24, 756–761.
- [70] G. Sfyri, C. V. Kumar, G. Sabapathi, G. Lingamallu, K. S. Andrikopoulos, E. Stathatos, P. Lianos, *RSC Adv.* **2015**, 5, 69813–69818.
- [71] J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H. Kim, A. Sarkar, M. K. Nazeeruddin et al., *Nat. Photonics* **2013**, 7, 486–491.
- [72] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, *Science* **2015**, 348, 1234–1237.
- [73] E. Edri, S. Kirmayer, D. Cahen, G. Hodes, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 897–902.
- [74] Q. Zhu, X. Bao, J. Yu, D. Zhu, M. Qiu, R. Yang, L. Dong, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 2652–2657.
- [75] B. Conings, L. Baeten, T. Jacobs, R. Dera, J. D'Haen, J. Manca, H.-G. Boyen, *APL Mater.* **2014**, 2, 081505.
- [76] F. Di Giacomo, S. Razza, F. Matteocci, A. D'Epifanio, S. Licoccia, T. M. Brown, A. Di Carlo, *J. Power Sources* **2014**, 251, 152–156.
- [77] Y. Guo, C. Liu, K. Inoue, K. Harano, H. Tanaka, E. Nakamura, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 13827–13830.
- [78] J. H. Heo, S. H. Im, *Phys. Status Solidi* **2014**, 8, 816–821; b) W. Yan, Y. Li, W. Sun, H. Peng, S. Ye, Z. Liu, Z. Bion, C. Huang, *RSC Adv.* **2014**, 4, 33039–33046.
- [79] S. Ryu, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, W. S. Yang, J. Seo, S. I. Seok, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 2614–2618.
- [80] Z. Zhu, Y. Bai, H. K. H. Lee, C. Mu, T. Zhang, L. Zhang, J. Wang, H. Yan, S. K. So, S. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 7357–7365.
- [81] P. Qin, N. Tetreault, M. I. Dar, P. Gao, K. L. McCall, S. R. Rutter, S. D. Ogier, N. D. Forrest, J. S. Bissett, M. J. Simms et al., *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1400980.
- [82] B. Cai, Y. Xing, Z. Yang, W.-H. Zhang, J. Qiu, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 1480–1485.
- [83] Y. S. Kwon, J. Lim, H.-J. Yun, Y.-H. Kim, T. Park, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 1454–1460.
- [84] J. Kim, G. Kim, T. K. Kim, S. Kwon, H. Back, J. Lee, S. H. Lee, H. Kang, K. Lee, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 17291–17296.
- [85] P. Nagarajuna, K. Narayanaswamy, T. Swetha, G. H. Rao, S. P. Singh, G. D. Sharma, *Electrochim. Acta* **2015**, 151, 21–26.
- [86] W. Chen, X. Bao, Q. Zhu, D. Zhu, M. Qiu, M. Sun, R. Yang, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 10070–10073.
- [87] J. W. Lee, S. Park, M. J. Ko, H. J. Son, N.-G. Park, *ChemPhysChem* **2014**, 15, 2595–2603.
- [88] A. Dubey, N. Adhikari, S. Venkatesan, S. Gu, D. Khatriwada, Q. Wang, L. Mohammad, M. Kumar, Q. Qiao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, 145, 193–199.
- [89] H. Lu, Y. Ma, B. Gu, W. Tian, L. Li, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 16445–16452.
- [90] J. H. Heo, H. J. Han, D. Kim, T. K. Ahn, S. H. Im, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 1602–1608.
- [91] C. G. Wu, C. H. Chiang, Z. L. Tseng, M. K. Nazeeruddin, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2725–2733.
- [92] Y. Xiao, G. Han, Y. Chang, H. Zhou, M. Li, Y. Li, *J. Power Sources* **2014**, 267, 1–8.
- [93] W. Yan, Y. Li, Y. Li, S. Ye, Z. Liu, S. Wang, Z. Bian, C. Huang, *Nano Energy* **2015**, 16, 428–437.
- [94] Z. Zhu, Y. Bai, H. K. H. Lee, C. Mu, T. Zhang, L. Zhang, J. Wang, H. Yan, S. K. So, S. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 7357–7365.
- [95] J. W. Lee, S. Park, M. J. Ko, H. J. Son, N.-G. Park, *ChemPhysChem* **2014**, 15, 2595–2603.
- [96] D. Bi, W. Tress, M. I. Dar, P. Gao, J. Luo, C. Renevier, K. Schenk, A. Abate, F. Giordano, J. C. Baena et al., *Sci. Adv.* **2016**, 2, 1–7.
- [97] N. J. Jeon, H. G. Lee, Y. C. Kim, J. Seo, J. H. Noh, J. Lee, S. I. Seok, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 7837–7840.

- [98] M. H. Li, C. W. Hsu, P. S. Shen, H. M. Cheng, Y. Chi, P. Chen, T. F. Guo, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 15518–15521.
- [99] M. L. Petrus, T. Bein, T. J. Dingemans, P. Docampo, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 12159–12162.
- [100] 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.
- [101] H. Wang, A. D. Sheikh, Q. Feng, F. Li, Y. Chen, W. Yu, E. Alarousu, C. Ma, M. A. Haque, D. Shi et al., *ACS Photonics* **2015**, 2, 849–855.
- [102] P. Ganesan, K. Fu, P. Gao, I. Raabe, K. Schenk, R. Scopelliti, J. Luo, L. H. Wong, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 1986–1991.
- [103] M. Franckevičius, A. Mishra, F. Kreuzer, J. Luo, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Mater. Horiz.* **2015**, 2, 613–618.
- [104] A. Abate, S. Paek, F. Giordano, J. P. C. Baena, M. Saliba, P. Gao, T. Matsui, J. Ko, S. M. Zakeeruddin, K. H. Dahmen et al., *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2946–2953.
- [105] T. Malinauskas, D. Tomkute-Luksiene, R. Sens, M. Daskeviciene, R. Send, H. Wonneberger, V. Jankauskas, I. Bruder, V. Getautis, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 11107–11116.
- [106] M. Saliba, S. Orlandi, T. Matsui, S. Aghazada, M. Cavazzini, J.-P. Correa-Baena, P. Gao, R. Scopelliti, E. Mosconi, K.-H. Dahmen et al., *Nat. Energy* **2016**, 15017.
- [107] A. Iwan, D. Sek, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 1277–1325.
- [108] H. Choi, S. Park, S. Paek, P. Ekanayake, M. K. Nazeeruddin, J. Ko, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 19136–19140.
- [109] H. Choi, S. Paek, N. Lim, Y. H. Lee, M. K. Nazeeruddin, J. Ko, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 10894–10899.
- [110] H. Choi, J. W. Cho, M. S. Kang, J. Ko, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 9305–9308.
- [111] F. J. Ramos, K. Rakstys, S. Kazim, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, S. Ahmad, *RSC Adv.* **2015**, 5, 53426–53432.
- [112] K. Rakstys, A. Abate, M. I. Dar, P. Gao, V. Jankauskas, G. Jacopin, E. Kamarauskas, S. Kazim, S. Ahmad, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 16172–16178.
- [113] H. Nishimura, N. Ishida, A. Shimazaki, A. Wakamiya, A. Saeki, L. T. Scott, Y. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 15656–15659.
- [114] 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.
- [115] L. Cabau, I. Garcia-Benito, A. Molina-Ontoria, N. Fernandez-Montcada, N. Martin, A. Vidal-Ferran, E. Palomares, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 13980–13982.
- [116] 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.
- [117] K. Do, H. Choi, K. Lim, H. Jo, J. W. Cho, M. K. Nazeeruddin, J. Ko, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 10971–10974.
- [118] N. J. Jeon, J. Lee, J. H. Noh, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. I. Seok, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 19087–19090.
- [119] Y. Song, S. Lv, X. Liu, X. Li, S. Wang, H. Wei, D. Li, Y. Xiao, Q. Meng, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15239–15242.
- [120] S. Lv, Y. Song, J. Xiao, L. Zhu, J. Shi, H. Wei, Y. Xu, J. Dong, X. Xu, S. Wang et al., *Electrochim. Acta* **2015**, 182, 733–741.
- [121] S. Kazim, F. J. Ramos, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. Ahmad, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 1816–1823.
- [122] S. Park, J. H. Heo, C. H. Cheon, H. Kim, S. H. Im, H. J. Son, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 24215–24220.
- [123] S. D. Sung, M. S. Kang, I. T. Choi, H. M. Kim, H. Kim, M. Hong, H. K. Kim, W. I. Lee, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 14161–14163.
- [124] M. S. Kang, S. D. Sung, I. T. Choi, H. Kim, M. Hong, J. Kim, W. I. Lee, H. K. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 22213–22217.
- [125] 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.
- [126] T. Krishnamoorthy, F. Kunwu, P. P. Boix, H. Li, T. M. Koh, W. L. Leong, S. Powar, A. Grimsdale, M. Grätzel, N. Mathews et al., *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 6305–6309.
- [127] P. Gratia, A. Magomedov, T. Malinauskas, M. Daskeviciene, A. Abate, S. Ahmad, M. Grätzel, V. Getautis, M. K. Nazeeruddin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 11409–11413; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 11571–11575.
- [128] A. Krishna, D. Sabba, J. Yin, A. Bruno, P. P. Boix, Y. Gao, H. A. Dewi, G. G. Gurzadyan, C. Soci, S. G. Mhaisalkar, A. C. Grimsdale, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 15113–15117.

Eingegangen am 19. Februar 2016,
veränderte Fassung am 19. April 2016
Online veröffentlicht am 14. Oktober 2016