Spektroskopische Untersuchung von Rylenfarbstoffen für die Anwendung in Farbstoffsolarzellen

Diplomarbeit

April Belinda Nölscher

2. Mai 2011

Fachbereich 08: Physik, Mathematik und Informatik

an der

Johannes Gutenberg-Universität Mainz

April Belinda Nölscher: *Spektroskopische Untersuchung von Rylenfarbstoffen für die Anwendung in Farbstoffsolarzellen,* Diplomarbeit, © 2. Mai 2011

Gutachter:
Prof. Dr. H.J. Butt
Prof. Dr. G. Schönhense

Betreuer:
Dr. F. Laquai

KURZBESCHREIBUNG

In dieser Diplomarbeit wurden die photophysikalischen Eigenschaften von Rylen-Farbstoffen mittels zeitaufgelöster Photolumineszenz-Spektroskopie, sowie transienter und photoinduzierter Absorptionsspektroskopie analysiert. Besonderes Interesse galt dabei dem Absorptionsverhalten der Farbstoffe und der Entstehung von Ladungsträgern in Farbstoffsolarzellen.

Mit zeitaufgelöster Photolumineszenz-Spektroskopie konnte die Lebensdauer der angeregten Zustände von Rylenfarbstoffen in Lösung bestimmt werden. Durch den Vergleich der Lebensdauern mit der Photolumineszenz-Quanteneffizienz wurden die Anteile der strahlenden und strahlungslosen Übergänge berechnet und quantifiziert. Mit der Kenntnis über diese Verlustkanäle wurden Rückschlüsse auf die Arbeitsweise der Farbstoffe in der Solarzelle gezogen.

Für die Spektroskopie an Solarzellenstrukturen wurden Filme hergestellt, bei denen der Farbstoff auf Metalloxid-Elektroden adsorbiert ist. In der transienten Absorptionsspektroskopie der Rylen-Farbstoffe auf Al_2O_3-Elektroden konnte die Exzitonenrekombination beobachtet werden. Weitere spektroskopische Untersuchungen erfolgten mit Rylen-Filmen auf TiO_2. Diese Messungen zeigten die Ladungsinjektion der Farbstoffe in die Elektrode. Auch das verbesserte Injektionsverhalten der Rylene in das TiO_2 bei Zugabe des in Solarzellen standardmäßig verwendeten Additivs Li-TFSI auf den Farbstoff-Film wurde in der transienten Absorptionsmessung sichtbar. Diese Messmethode konnte auch die Regeneration der Farbstoffe durch das Hinzufügen eines Lochleiters auf die Filme nachweisen. Neben den regenerativen Prozessen ist der Einfluss eines lokal entstehenden elektrischen Feldes in der photoinduzierten Absorptionsspektroskopie zu sehen und äußert sich in einer spezifischen Absorptionsänderung (Stark-Effekt).

Neben den Untersuchungen der photophysikalischen Prozesse der Farbstoffe ist im Rahmen dieser Arbeit ein Messplatz zur Bestimmung der externen Quanteneffizienzen von Solarzellen entwickelt und aufgebaut worden. Auch die Steuerungs- und Anwendungssoftware für den Messplatz wurde programmiert.

Für Testmessungen kamen eigens hergestellte Farbstoffsolarzellen mit einem Standardfarbstoff zum Einsatz. Mit Hilfe dieser konnten die Messergebnisse des Experiments durch Vergleich mit bekannten Messungen aus der Literatur verifiziert werden.

Anhand der spektroskopischen Experimente an Rylenen und Solarzellen konnte ein umfassendes Bild über die Funktion der Farbstoffe in der Solarzellenstruktur gewonnen werden.

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG 1

I THEORETISCHE GRUNDLAGEN 5

2 PHOTOPHYSIK DER FARBSTOFFE 7
- 2.1 Theorie der Farbstoffe 7
- 2.2 Bandenstruktur und Relaxation 8
- 2.3 Quantenausbeute, Oszillatorstärke und Übergangsdipolmoment 11
- 2.4 Franck-Condon-Prinzip 13

3 EIGENSCHAFTEN EINER PHOTOVOLTAISCHEN ZELLE 15
- 3.1 Solarzellenparameter 15
- 3.2 Die Quanteneffizienz 18

4 DIE FARBSTOFFSOLARZELLE 23
- 4.1 Aufbau einer Farbstoffsolarzelle 23
- 4.2 Funktionsweise einer solid-state DSSC 24

II EXPERIMENTALTEIL 27

5 EXPERIMENTELLE METHODEN UND PROBENPRÄPARATION 29
- 5.1 Spektroskopietechniken 29
  - 5.1.1 Absorptions-Spektrometer: UV-VIS 29
  - 5.1.2 Zeitaufgelöste Photolumineszenz-Spektroskopie 30
  - 5.1.3 Transiente Absorptionsspektroskopie (TA) 31
  - 5.1.4 Photoinduzierte Absorptionsspektroskopie (PIA) 34
- 5.2 Präparation einer DSSC 36
  - 5.2.1 Vorbereitung der Substrate 36
  - 5.2.2 Aufbringen der TiO2-Schicht 37
  - 5.2.3 Aufbringen des Lochleiters und der Elektroden 39
- 5.3 Experimente mit dem Standardfarbstoff Z907 41
  - 5.3.1 Variation des Spiro-Anteils 41
  - 5.3.2 Oxidation von Spiro-MeOTAD durch Luftsauerstoff 42

6 AUFBAU EINES QUANTENEFFIZIENZ MESSPLATZES 45
- 6.1 Funktionsweise 45
- 6.2 Aufbau und einzelne Komponenten 46
- 6.3 Kalibrierung des Monochromators 50
- 6.4 Die Referenzzelle 51
- 6.5 Das Steuerprogramm 53
- 6.6 Test-Messungen 53
- 6.7 Fehlerquellen 55
- 6.8 Ausblick 56

III PHOTOPHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNG VON RYLENDIIMIDEN UND -ANHYDRIDEN 59
7 RYLENDIIMIDE 61
7.1 Absorptions- und Emissionsspektren der Rylendiimide 61
7.2 Lebensdauer der Photolumineszenz der Rylendiimide 65
7.3 Transiente Absorptionsspektroskopie der Rylendiimide 68
7.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Experimente mit Rylendiimiden 72
8 RYLENANHYDRIDE 75
8.1 Struktur der Rylenanhydride 75
8.2 Lebensdauer der Photolumineszenz der Rylenanhydride 77
8.3 Vorbereitungen zur photoinduzierten Absorptionsspektroskopie (PIA) 78
8.4 PIA Messungen der Rylenanhydride PDI und DBQDI 82
8.5 Vorbereitungen zur transienten Absorptionsspektroskopie 87
8.6 TA Messungen des Rylenanhydrids PDI 88
8.7 TA Messungen des Rylenanhydrids DBQDI 94
8.8 Solarzellen mit den Anhydriden PDI und DBQDI 100
8.9 Zusammenfassung der Ergebnisse der Experimente mit Rylenanhydriden 103
9 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 105

IV ANHANG 109
A ZUSATZINFORMATIONEN ZUM EXTERNEN QUANTENEFFIZIENZ MESSPLATZ 111
A.1 Schaltplan des Transimpedanzverstärkers 111
A.2 Bedienungsanleitung des EQE-Programms 111
B ELEKTRONISCHE STRUKTUR DER RYLENANHYDRIDE PDI UND DBQDI 115
C ABSORPTIONSÄNDERUNG BEI ANGELEGTEM ELEKTRISCHEN FELD 117
D PUBLIKATIONEN 119
Abbildungsverzeichnis 121
Tabellenverzeichnis 123

LITERATURVERZEICHNIS 125

1 EINLEITUNG

Die Menschheit mit elektrischer Energie zu versorgen ist seit der Erfindung der Glühlampe und des Elektromotors eine Herausforderung für Wissenschaftler und Techniker. Der Energiebedarf steigt seither stetig und es wird nach neuen Lösungen gesucht die große Nachfrage zu decken. Weil fossile Energieträger und Uran nur in endlicher Menge verfügbar sind, die CO_2-Belastung vergrößern, sowie auch große Gefahren darstellen können, liegt ein großes gesellschaftliches Interesse in der Entwicklung erneuerbarer Energien.

Gegen Ende des letzten Jahrhunderts erschien es noch als wenig wahrscheinlich eine Solarzelle bauen zu können, deren Funktion auf molekularen Komponenten beruht und deren Konstruktion haltbar und langlebig ist. Bücher aus den frühen 1990er Jahren behaupten sogar, dass die Stromerzeugung durch eine Farbstoffsolarzelle nicht verwirklicht werden kann [23]. O'Regan und Grätzel [35] widerlegten mit ihrem im Jahr 1991 veröffentlichten Artikel diese These und zeigten die Möglichkeit zur Realisierung einer Farbstoffsolarzelle. Bei diesen Zellen sind, im Gegensatz zu anderen konventionellen Halbleiterzellen, die beiden Prozesse der Lichtabsorption und des Ladungstransports voneinander getrennt. Schnell wurde das große Zukunftspotential dieser Technologie erkannt, sodass die Anzahl der wissenschaftlichen Artikel rasant anstieg und inzwischen bei zwei bis drei Veröffentlichungen täglich liegt.

Das Interesse begründet sich darin, dass im Gegensatz zur konventionellen Photovoltaik, die Farbstoffsolarzelle im Labor ohne extreme Anforderungen an die Laborbedingungen herstellbar ist. Im Vergleich zu anderen Solarzellen-Technologien arbeiten die Farbstoffsolarzellen unter diffusem Licht und bei höheren Temperaturen effizienter. Außerdem eröffnen sie durch Flexibilität im Design und variabler Form, Farbe und Transparenz neue kommerzielle Anwendungsmöglichkeiten wie z.B. die Integration in Gebäudefassaden und in Konsumprodukten (siehe Abbildung 1). Zudem ist ihr Gewicht sehr gering und durch ihre energiearme Produktion erreichen sie schon nach einem Jahr eine positive Energiebilanz.

Trotz der vielen neuen Anwendungsmöglichkeiten ist das Funktionsprinzip einer Farbstoffsolarzelle allerdings noch nicht vollständig verstanden. Nach der Veröffentlichung von O'Regan und Grätzel folgten zahlreiche weitere Artikel, in denen die vielen Reaktionen und Interaktionen in einer Farbstoffsolarzelle beschrieben worden sind, allerdings wurde es immer offensichtlicher, dass die in einer Farbstoffsolarzelle ablaufenden Prozesse äußerst komplex sind. Der Grund dafür ist die große Anzahl an verwendeten Materialschichten, welche in Wechselbeziehung stehen und sich gegenseitig beeinflussen. Hinzu kommt, dass die ablaufenden Prozesse in einer solchen Solarzelle auch stark von äußeren Einflüssen wie Lichteinstrahlung, Temperatur und anderen Arbeitsbedingungen abhängen.

Die Effizienz der Farbstoffsolarzelle reicht heute durchaus an marktfähige Anforderungen heran, da viele Materialien entwickelt wurden. Die Rekordef-

(a) Tasche von G24 Innovations. (b) Auto von Hyundai.

Abbildung 1: Anwendungsmöglichkeiten von Farbstoffsolarzellen. Die Firma G24i bietet Fahrradtaschen mit integrierten Solarzellen an, mit deren Hilfe tragbare elektronische Geräte wieder aufgeladen werden können. Das Konzept-Auto Blue Will von Hyundai hat integrierte Farbstoffsolarzellen im Dach, welche die Lithiumionen-Polymer-Batterie des Fahrszeugs wieder aufladen sollen.

fizienzen für kleine Zellen liegen bei 12 %, die für Minimodule bei 9 %, und ihre Lebensdauer erreicht bei einem Stabilitätstest bei 80°C 1000 Stunden [23].

Das zentrale Element der Solarzelle ist der verwendete Farbstoff, oder auch Photosensibilisator genannt. Seine Aufgabe ist die Aufnahme der Energie des Sonnenlichts (Lichtabsorption). In den vergangenen Jahrzehnten wurden sehr viele verschiedene Farbstoffe wie Metallkomplexe, Porphyrine, Phthalocyanine und metallfreie organische Farbstoffe für die Solarzellenanwendung synthetisiert, um möglichst hohe Effizienzen zu erreichen. Ein intensiver Forschungsaufwand galt den Metallkomplexen, wie z.B. Rutheniumkomplexe, weil sie ein breites Absorptionsspektrum und gute photovoltaische Eigenschaften aufweisen und sich deshalb für die Verwendung in effizienten Farbstoffsolarzellen eignen. Allerdings ist die Suche nach Alternativen sinnvoll, da Ruthenium ein teures und seltenes Edelmetall ist.

Der hohe Absorptionskoeffizient organischer Farbstoffe macht diese Moleküle zu vielversprechenden Sensibilisatoren. Ihr großer Vorteil ist, dass sie in den unterschiedlichsten molekularen Strukturen verhältnismäßig einfach synthetisierbar sind. Aus diesem Grund haben organische Farbstoffe einen bedeutenden Kostenvorteil gegenüber den Edelmetallkomplexen. Durch die enorme Variabilität der Synthese lassen sich die Moleküle genau an die Anforderungen in einer Solarzelle anpassen. Bis heute sind hunderte von organischen Farbstoffen mit den unterschiedlichsten Strukturen hergestellt worden. Dazu zählen viele Perylenfarbstoffe [19], [17], welche aufgrund ihrer großen Absorptionskoeffizienten, ihrer guten Hitzebeständigkeit und chemischen Stabilität schon lange als Farbpigmente kommerziell genutzt werden. Diese Eigenschaften sind für die Verwendung in Solarzellen äußerst vorteilhaft. Trotz der guten Voraussetzungen reicht die Effizienz der Perylen-Farbstoffsolarzellen nicht an die der Metallkomplexe heran. Deshalb ist es für eine langfristig erfolgreiche Erforschung der organischen Farbstoffe wichtig,

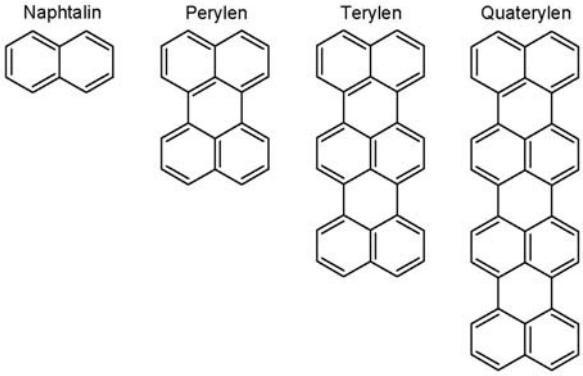


Abbildung 2: Strukturformeln der ersten Homologe der Rylenfarbstoff-Serie.

die Zusammenhänge zwischen den photophysikalischen Eigenschaften der Farbstoffe und ihrer Effizienz in den Solarzellen vollständig zu verstehen.

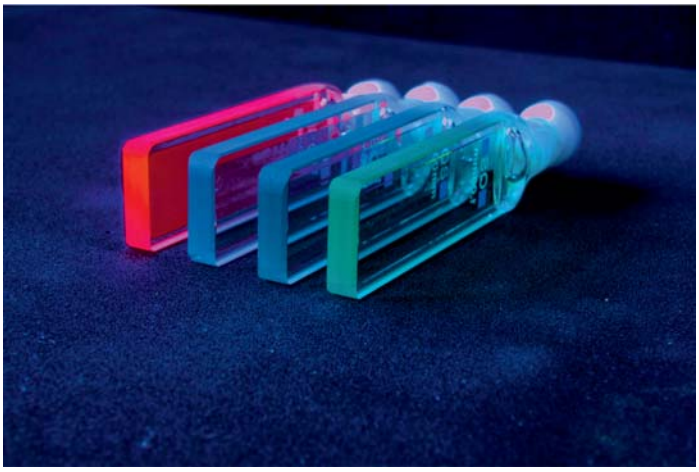
Das Ziel dieser Diplomarbeit besteht darin, durch spektroskopische Untersuchungen die Prozesse der Ladungsgeneration und Rekombination von Rylenfarbstoffen (siehe Abbildung 2) offenzulegen. Dafür stand eine Serie von Farbstoffen zur Verfügung, die sich im Aufbau ähneln, allerdings in den photophysikalischen Eigenschaften verschieden sind. Diese Rylenfarbstoffe bestehen aus in alpha-Position kondensierten Naphtalineinheiten [37]. An den Molekülenden befinden sich Imid- oder Anhydridgruppen. Rylenfarbstoffe sind bekannt für ihre gute Photostabilität und hohe Quantenausbeute. Die Farbstoffe miteinander zu vergleichen bietet eine einzigartige Möglichkeit die photophysikalischen Eigenschaften mit der Struktur zu verknüpfen.

Zunächst erhält der Leser dieser Arbeit eine theoretische Einführung in die Photophysik der Farbstoffe (Kapitel 2) und es werden die Eigenschaften einer photovoltaischen Zelle und im speziellen die der Farbstoffsolarzelle erklärt (Kapitel 3 und 4), um ein allgemeines Verständnis über dieses Themengebiet aufzubauen.

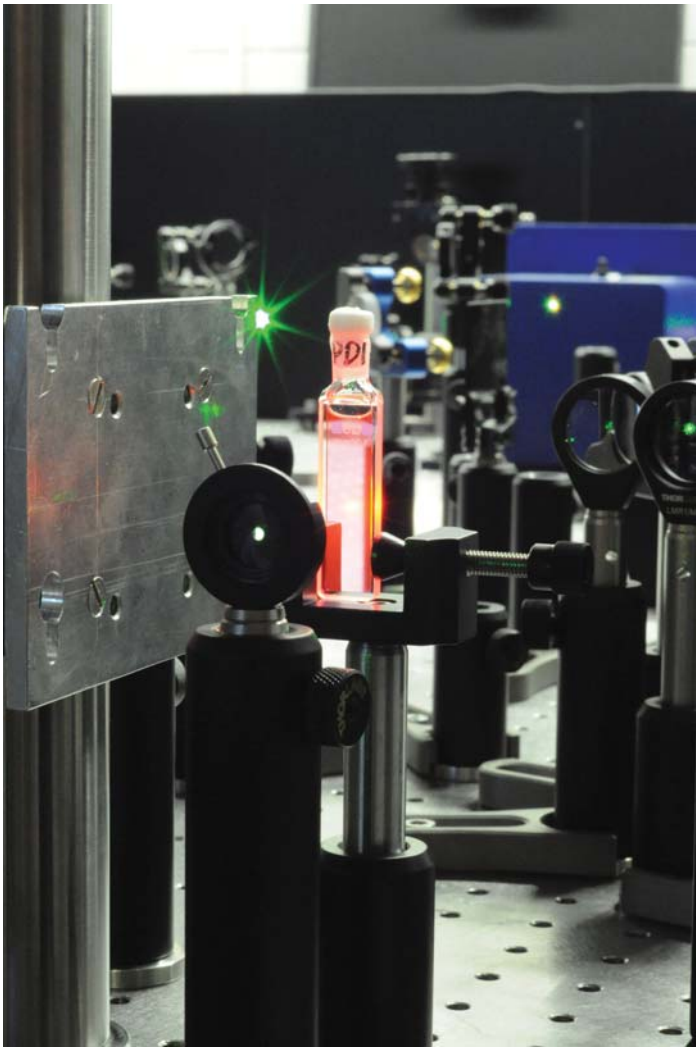
Danach werden im Kapitel 5 die verwendeten Spektroskopietechniken und die Präparation der Solarzellen erklärt. Außerdem werden in diesem Experimentalteil die Experimente vorgestellt, welche mit dem Standardfarbstoff Z907, einem Ruthenium-Komplex, durchgeführt wurden. Das Kapitel 6 ist dem Aufbau eines Quanteneffizienz Messplatzes zur Charakterisierung von Farbstoffsolarzellen gewidmet. Dazu zählt die Planung und Konstruktion des Experiments, die Programmierung der Steuerungs- und Anwendungssoftware und die Durchführung von Testmessungen.

Den größten Teil dieser Arbeit bildet die spektroskopische Untersuchung der Rylenfarbstoffe, siehe Kapitel 7 und 8. Zunächst wurden die photophysikalischen Eigenschaften der Rylendiimide in Lösung untersucht (Abbildung 3) und danach die der Rylenanhydride in Solarzellen.

Abgeschlossen wird die Arbeit mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick in weitere mögliche Experimente (Kapitel 9).



(a) Untersuchte Rylendiimide in Lösung in Küvetten.



(b) Spektroskopische Untersuchung des Farbstoffs PDI in Lösung im Laserlabor.

Abbildung 3: Fotos aus dem Laboralltag.

Teil I

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2 PHOTOPHYSIK DER FARBSTOFFE

Vor der Betrachtung der photophysikalischen Prozesse einer Farbstoffsolarzelle, werden zunächst Absorptions- und Emissionsverhalten organischer Farbstoffe erläutert. Dazu wird in diesem Abschnitt kurz allgemein auf die Theorie der Farbstoffe eingegangen, es werden die theoretischen Grundzüge der Lichtabsorption und -emission in einem Molekül erklärt und die damit verbundenen Begriffe Quantenausbeute, Oszillatorstärke und Übergangsdipolmoment eingeführt.

2.1 THEORIE DER FARBSTOFFE

Ein Farbstoffmolekül, das für uns farbig erscheint, absorbiert einen gewissen Teil des Lichts und reflektiert oder transmittiert im sichtbaren Bereich. Dabei wird die zur absorbierten komplementäre Farbe sichtbar. Ein Farbstoff der beispielsweise im Grünen absorbiert erscheint uns rötlich. Die Farben im sichtbaren Bereich haben ihren Ursprung in der chemischen Struktur des Moleküls.

Für die uns sichtbaren Farben in organischen Materialien sind die sogenannten π-Bindungen verantwortlich. Dabei spielen Doppelbindungen im Welchsel mit Einfachbindungen eine wichtige Rolle. Diese Anordnung wird als konjugiert bezeichnet und benötigt nur eine geringe Anregungsenergie, um delokalisierte Elektronen in ein leeres Orbital zu heben. Je mehr Doppelbindungen aneinander gereiht im Molekül auftreten, umso weniger Energie bzw. um so langwelligeres Licht ($E = hc/\lambda$) wird gebraucht, um den Farbstoff anzuregen.

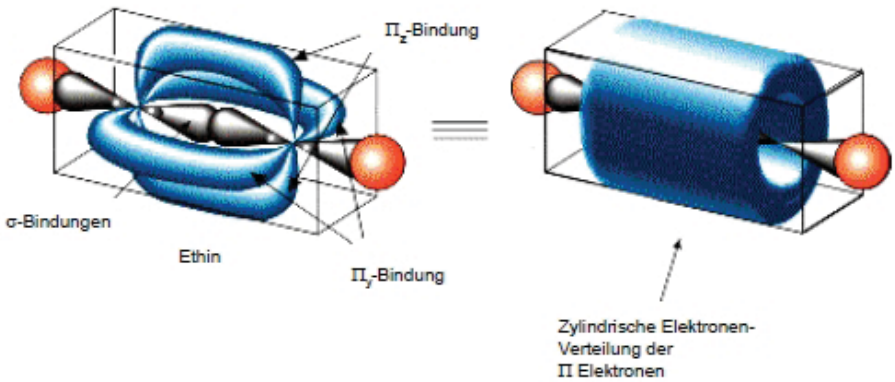


Abbildung 4: Orbitale der σ- und π-Elektronen und Bindungen am Beispiel Ethin (Acetylen) aus [40].

Die Delokalisierung von Elektronen in π-Orbitalen kann mit der Molekülorbitaltheorie erklärt werden. Dieses Modell beschreibt den Aufbau von Bindungen durch die quantenmechanische Berechnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Dabei wird allen Elektronen, bzw. Elektronenwolken, des Moleküls ein Satz Molekülorbitale zugeordnet. Eine σ-Bindung ist nach dieser Theorie eine Bindung, welche rotationssymmetrisch zur Bindungsachse der beiden Atome ist. Diese Bindung ist eine Kombination aller Atomorbitale mit der magnetischen Quantenzahl $m_l = 0$. Eine π-Bindung entsteht aus der Überlappung aller Orbitale mit $|m_l| = 1$. Die magnetische Quantenzahl beschreibt die räumliche Orientierung des Elektronen-Bahndrehimpulses.

Wie in Abbildung 4 dargestellt, bilden die σ-Elektronen kleine Keulen auf der jeweiligen Kernverbindungsachse und die π-Elektronen größere „Zigarren“ in einem größeren Abstand von der Kernverbindungsachse.

Der Abstand der π-Elektronen von der Kernverbindungsachse bewirkt eine stärkere Delokalisierung der Elektronen, sodass sich ihre Wellenfunktion über die gesamte Länge der konjugierten Kette erstreckt. Dies ist allerdings eine Näherung und gilt nur für planare π-Systeme. Auf die Homologe der Rylene trifft diese Näherung allerdings zu [37]. Das Potential der π-Elektronen bildet einen „Topf“ zwischen den Kettenenden des Moleküls, welches sich näherungsweise durch ein Kastenpotential beschreiben lässt. Die π-Elektronen nehmen dabei die Wellenfunktion des Reflexionsoszillators (stehende sinusförmige Welle) ein. Theoretisch lässt sich so aus der Kettenlänge und der Anzahl der Glieder die Anregungsenergie und somit die absorbierte Wellenlänge berechnen, was eine gute Übereinstimmung zum Experiment zeigt [34].

2.2 BANDENSTRUKTUR UND RELAXATION

Der energetische Grundzustand eines Moleküls ist ein Singulett S_0, weil die π-Elektronenpaare ihren Spin zu Null koppeln ($S = |1/2| - |1/2|$). Mit der Multiplizität des Elektronensystems $|2S + 1| = 1$ mit $S = 0$ ergibt sich die Bezeichnung Singulett dieses Zustands. Die Multiplizität gibt die Anzahl der Raumrichtungen an, in die sich der Spin-Vektor bezüglich einer ausgezeichneten Achse einstellen kann, wobei der Spin eine quantenmechanische Eigenschaft der Elektronen, bzw. aller Elementarteilchen, ist. Weil die Multiplizität bei optischen Übergängen bevorzugt erhalten bleibt, genannt Interkombinationsverbot, führt eine optische Anregung erneut zu einem Singulettzustand S_1.

Eine weitere Elektronenkonfiguration kann mit $S = |1/2| + |1/2|$ den Spin $S = 1$ bilden, was dem Triplettzustand (T_1-Bande) entspricht. Im Energiespektrum liegt er etwas tiefer als der S_1-Zustand.

In Abbildung 5 ist ein sogenanntes Jablonski-Diagramm mit den verschiedenen elektronischen Zuständen (breite, waagerechte Linien) und ihren Schwingungszuständen (dünne, waagerechte Linien) zu sehen. Nach der Absorption relaxiert die Schwingungsanregung des angeregten Zustands innerhalb von Picosekunden strahlungslos (gewellte Pfeile) in den vibronischen Grundzustand des S_1-Zustands und von dort, unter Emission von Strahlung, Fluoreszenz genannt, in einen vibronischen Anregungszustand des S_0-Zustands oder in

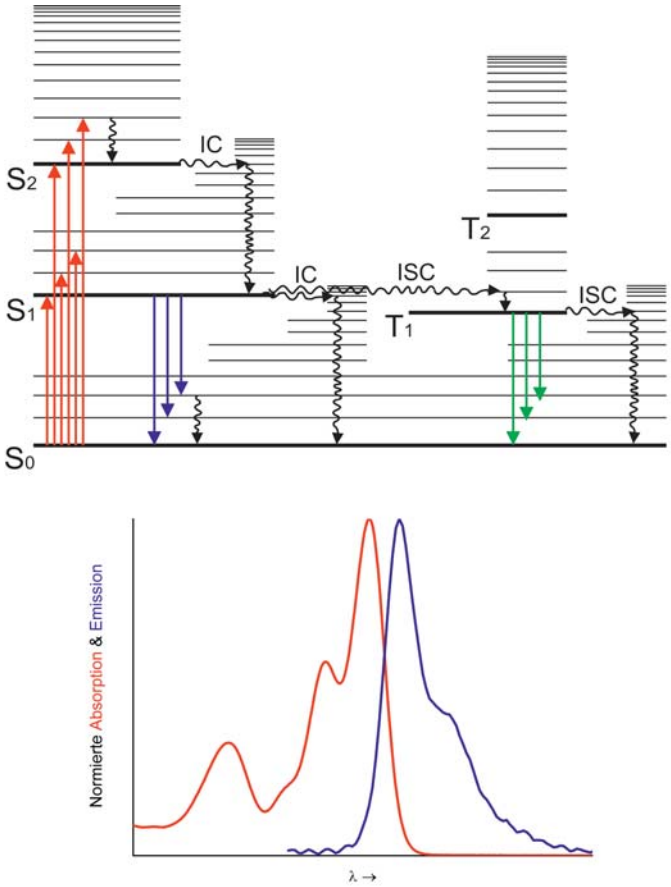


Abbildung 5: Ein Jablonski-Diagramm zeigt die Singulett- (S_0, S_1, S_2) und Triplett-Zustände (T_1, T_2) und die Übergängen zwischen ihnen. Die nach oben gerichteten, roten Pfeile zeigen mögliche Absorptionsübergänge (Absorption) und die nach unten gerichteten Pfeile die Emission von Licht (blau: Fluoreszenz, grün: Phosphoreszenz). Die gewellten Pfeile deuten strahlungslose Übergänge an (IC: Internal Conversion, ISC: Intersystem Crossing)

seinen vibronischen Grundzustand. Die Emission von Photonen erfolgt immer vom niedrigsten angeregten Zustand. Diese Regel heißt Kasha's Rule und hat zur Folge, dass das Emissionspektrum unabhängig von der Anregungswellenlänge ist und gegenüber dem Absorptionsspektrum rot verschoben ist. Diese Regel lässt sich mit dem Franck-Condon Prinzip erklären (siehe Kapitel 2.4). Zu der Rotverschiebung des Emissionsspektrums können jedoch auch andere Mechanismen führen, wie z.B. der Einfluss des Lösungsmittels. Je nach Polarität des Lösungsmittels können die Zustände der Farbstoffe verschieden stark energetisch herabgesetzt werden, wodurch sich sogar die Farbe des Farbstoffes verändern kann (Solvatochromismus).

Allgemein lässt sich feststellen, dass das Emissionsspektrum das Spiegelbild des $S_0 \longrightarrow S_1$ Übergangs ist. Dies liegt an der schnellen Relaxation des S_2- in den S_1-Zustand. Die Absorptions- und Emissionsspektren sind um so symmetrischer, je starrer das angeregte Molekül ist. Dadurch ist die struktu-

relle Relaxation kleiner und folglich auch die Rotverschiebung der Emission, Stokes Shift genannt.

Neben dem strahlenden Zerfall in den Grundzustand kann der angeregte S_1-Zustand auch durch interne Konversion (engl. „Internal Conversion“: IC) nichtstrahlend in die oberen vibronischen Banden des S_0-Zustands relaxieren oder mit einer geringen Wahrscheinlichkeit über „Intersystem Crossing“ (ISC) strahlungslos in die vibronischen Banden des Triplett-Zustands T_1 übergehen. Der Übergang dieses Zustands in den S_0-Grundzustand ist wegen der Spinerhaltung verboten, weshalb dieser Übergang eine längere Lebensdauer als das Singulett (Singulett: $10^{-10} - 10^{-7}$ s, Triplett: $10^{-6} - 1$ s) hat. Diese Strahlung hat deshalb auch einen anderen Namen: Phosphoreszenz.

Die Energieniveaus sind allerdings nicht, wie in der Zeichnung gezeigt, beliebig scharf, sondern sind nach der Heisenbergschen Unschärferelation durch die Lebensdauer τ des angeregten Zustands begrenzt. In den Absorptionsspektren macht sich dies durch lorentzförmige Peaks mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\nu = 1/(2\tau\pi)$ bemerkbar [7].

Neben der oben beschriebenen Vorstellung gibt es noch die Beschreibung der Zustände eines Moleküls durch HOMO (engl. highest occupied molecular orbital) und LUMO (engl. lowest unoccupied molecular orbital). Bei organischen Materialien entspricht das HOMO-Orbital dem Zustand, der bei anorganischen Halbleitern als Valenzband (VB) bezeichnet wird. Die gleiche Analogie gilt für das LUMO, welches bei Anregung wie ein Leitungsband (LB) wirken kann. Der Unterschied zu den anorganischen Halbleiter ist allerdings, dass bei optischer Anregung keine freien Ladungen gebildet werden, sondern sogenannte Exzitonen. Die Exzitonen sind gebundene Elektronen-Loch-Paare, welche sich aufgrund der starken Coulombwechselwirkung ($E_{Coulomb} \approx 0,1 - 0,5$ eV) in organischen Materialien bilden. Die Bindung ist deshalb so groß, weil in organischen Materialien die Permittivität ϵ_r, also die Durchlässigkeit eines Materials für elektrische Felder, klein ist. Nach dem Coulomb-Gesetz

$$\vec{F}_{Coulomb} = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{\vec{r_1} - \vec{r_2}}{|\vec{r_1} - \vec{r_1}|^3} \tag{2.1}$$

mit den Ladungen q_1 und q_2 und dem Abstand der Ladungen voneinander $\vec{r_1} - \vec{r_2}$, ergibt sich mit einer relativ kleinen Permittivität eine große Kraft zwischen den beiden Ladungen.

Aufgrund verschiedener Exzitongrößen l_e wird zwischen drei Exziton-Arten unterschieden [11]: Frenkel Exzitonen sind die Anregungszustände eines einzigen Moleküls oder Atoms. Die Exzitongröße entspricht deshalb der des Moleküls. Die Mott-Wannier-Exzitonen sind leicht delokalisierte Anregungszustände. Deshalb kann die Exzitongröße die der Gitterkonstanten a des Kristalls übersteigen ($l_e >> a$). Das gebundene Elektronen-Loch-Paar zeigt in einigen Fällen Ähnlichkeiten zu den Energieniveaus eines Wasserstoffatoms. Die dritte Art sind die Ladungs-Transfer-Exzitonen. Sie sind in Donor-Akzeptor-Systemen zu finden, in denen die Ladung durch einen Übergang zwischen dem HOMO des Donors und dem LUMO des Akzeptors übertragen wird. Die Exzitongröße entspricht in diesem Fall der einer Gitterkonstanten ($l_e \cong a$).

2.3 QUANTENAUSBEUTE, OSZILLATORSTÄRKE UND ÜBERGANGSDIPOLMOMENT

Die Lichtabsorption und -emission lässt sich quantitativ durch die Quantenausbeute (engl. Quantum Yield) beschreiben. Sie ist definiert über

$$\Phi = \frac{\text{Anzahl an emittierten Photonen}}{\text{Anzahl an absorbierten Photonen}} = \frac{\Phi_f}{\Phi^*} \quad . \tag{2.2}$$

Die Quantenausbeute hängt unmittelbar mit den Übergangsraten k und den dazugehörigen Lebensdauern τ der Zustände zusammen. Für jeden strahlenden und nichtstrahlenden Übergang in einem Molekül (z.B. $S_1 \rightarrow S_0$) lassen sich Übergangsraten definieren, welche über die Fluoreszenz-Lebensdauer τ_f gemessen werden können:

$$\tau_f = \frac{1}{k_s + k_{ns} + k_{ISC}} \quad . \tag{2.3}$$

Hierbei steht der Parameter k_s für die Übergangsrate des strahlenden Zerfalls, k_{ns} für die nichtstrahlende Übergangsrate und k_{ISC} für die Zerfallsrate des Intersystem Crossing. Die Quantenausbeute der Fluoreszenz Φ_f lässt sich folglich durch das Verhältnis der strahlenden Zerfallsrate k_s zur Summe aller Übergangsraten ($k_s + k_{ns} + k_{ISC}$) des S_1-Zustands definieren

$$\Phi_f = \Phi^* \cdot \frac{k_s}{k_s + k_{ns} + k_{ISC}} \tag{2.4}$$

$$= \Phi^* \cdot \frac{\tau_f}{\tau_s} \quad , \tag{2.5}$$

wobei Φ^* die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung des fluoreszenten Zustands (z.B. S_1) pro absorbiertem Photon ist. Weil viele andere Prozesse mit der Fluoreszenz des angeregten Zustands konkurrieren gilt, dass die Lebensdauer der Fluoreszenz immer kleiner ist, als die strahlende Lebensdauer ($\tau_f < \tau_s$) und somit die Quantenausbeute der Fluoreszenz immer zwischen Null und Eins ($0 < \Phi_f < 1$) liegt.

Die Lebensdauer der Fluoreszenz τ_f beschreibt die Abklingzeit eines angeregten Zustands. Wird ein Fluoreszenzemitter über einen kurzen, scharfen Lichtpuls (δ-Funktion) angeregt, wird der angeregte Zustand instantan bevölkert. Die Population des angeregten Zustands zerfällt, wie oben bereits beschrieben, mit einer Rate $k_s + k_{ns} + k_{ISC}$:

$$\frac{dn(t)}{dt} = (k_s + k_{ns} + k_{ISC})\, n(t) \quad , \tag{2.6}$$

wobei $n(t)$ die Anzahl der angeregten Moleküle zum Zeitpunkt t ist. Die Lösung dieser Differentialgleichung ist eine mono-exponentielle Funktion:

$$n(t) = n_0 \cdot e^{-t/\tau_f} \quad , \tag{2.7}$$

wobei n_0 die Anfangspopulation des Zustands ist. In einem Fluoreszenz-Experiment wird nicht die Anzahl der angeregten Moleküle erfasst, sondern

die Fluoreszenz-Intensität. Aufgrund der Proportionalität beider Größen zueinander, kann $n(t)$ durch die zeitabhängige Intensität $I(t)$ ersetzt werden:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-t/\tau_f} \quad . \tag{2.8}$$

Die Konstante I_0 beschreibt die Anfangsintensität zum Zeitpunkt Null. Aus der Kenntnis der zeitabhängigen Intensität lässt sich folglich die Fluoreszenzlebensdauer berechnen.

Die Stärke eines optischen Übergangs in einem Molekül lässt sich mit der dimensionslosen Oszillatorstärke beschreiben und ist für die Messung an einer isotropen Probe definiert als

$$f = \frac{2303\ m_e\ c^2}{\pi\ n\ N\ e^2} \int \epsilon(\tilde{\nu})\ d\tilde{\nu} \tag{2.9}$$

$$= \frac{4,319 \cdot 10^{-9}}{n} \int \epsilon(\tilde{\nu})\ d\tilde{\nu} \quad , \tag{2.10}$$

mit m_e der Masse des Elektrons, c der Lichtgeschwindigkeit, n dem Brechungsindex des Mediums, N der Avogadrozahl und e der Elementarladung. Die Integration wird über den molaren Absorptionskoeffizienten $\epsilon(\tilde{\nu})$ (Definition siehe Abschnitt 5.1.1) nach der Wellenzahl $\tilde{\nu}$, also über das gesamte Absorptionsband des Moleküls, durchgeführt [32]. Die Stärke eines Übergangs hängt folglich eng mit der maximalen Extinktion ϵ_{max} der Absorptionsbande eines Moleküls zusammen.

Die Oszillatorstärke ist mit dem quantenmechanischen Wirkungsquerschnitt verknüpft, welcher wiederum proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit wird über das Übergangsdipolmoment beschrieben. Das Übergangsdipolmoment $\vec{M} = q\ \vec{r}$ ist für zwei Ladungen q (positiv und negativ) definiert, welche im Abstand $\vec{r}$ zueinander stehen. Um das Dipolmoment eines gesamten Moleküls zu beschreiben, wird über die Elektronen mittels des Index i summiert:

$$\vec{M} = \sum_i e\ \vec{r}_i \quad . \tag{2.11}$$

Der messbare Erwartungswert des Übergangsdipolmoments wird mit Hilfe der Wellenfunktionen der unteren (grund: g) und oberen (angeregt: a) Zustände des Moleküls berechnet. Daraus ergibt sich für den Übergang zwischen dem oberen und unteren Zustand:

$$\left\langle \vec{M}_{ag} \right\rangle = \left\langle \Psi_a \left| \vec{M} \right| \Psi_g \right\rangle \tag{2.12}$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_a^* \left(\sum_i e\ \vec{r}_i \right) \Psi_g\ dV \quad . \tag{2.13}$$

Es ergibt sich eine Beziehung zwischen dem Erwartungswert des Übergangsdipolmoments und der Oszillatorstärke, denn die Übergangswahrscheinlichkeit ist durch das Betragsquadrat des Dipolmoments definiert:

$$P_{ag} \propto \left| \left\langle \vec{M}_{ag} \right\rangle \right|^2 \quad . \tag{2.14}$$

Ist ein Übergang sehr unwahrscheinlich, wird er „verboten“ genannt, ist er wahrscheinlich, heißt er „erlaubt“. Ein Übergang ist verboten, wenn $\left\langle \vec{M}_{ag} \right\rangle = 0$, und er ist erlaubt, wenn gilt $\left\langle \vec{M}_{ag} \right\rangle \neq 0$.

Durch den proportionalen Zusammenhang zwischen der Oszillatorstärke und der Übergangswahrscheinlichkeit lässt sich die Oszillatorstärke wie folgt darstellen:

$$f = \frac{8\,\pi^2\,m_e\,\nu}{3\,h\,e^2} \left| \left\langle \vec{M}_{ag} \right\rangle \right|^2 = 4,702 \cdot 10^{-7}\,\tilde{\nu}\,\left| \left\langle \vec{M}_{ag} \right\rangle \right|^2 \quad , \tag{2.15}$$

wobei ν für die Frequenz und $\tilde{\nu}$ für die Wellenzahl steht. Mit Formel 2.10 lässt sich das Übergangsdipolmoment über das Absorptionsspektrum $\epsilon(\tilde{\nu})$ bestimmen:

$$\left| \left\langle \vec{M}_{ag} \right\rangle \right|^2 = \frac{9,185 \cdot 10^{-3}}{n\,\tilde{\nu}} \int \epsilon(\tilde{\nu})\,d\tilde{\nu} \quad . \tag{2.16}$$

2.4 FRANCK-CONDON-PRINZIP

Die Charakteristik eines elektronischen Übergangs in einem Molekül lässt sich anschaulich über das Franck-Condon-Prinzip erklären. Dies ist ein quantenmechanisches Modell, in dem ein Zustand durch eine Wellenfunktion mit einer dazugehörigen Energie beschrieben wird, siehe Abbildung 6. In dem Schema sind zwei verschiedene elektronische Zustände eines Moleküls gezeigt, der Grundzustand und der angeregte Zustand. Zwischen diesen Zuständen gibt es elektronische Übergänge, die umso wahrscheinlicher, also schneller ablaufen, je mehr die Wellenfunktionen der beiden Zustände miteinander überlappen. Das Franck-Condon-Prinzip beruht auf der Tatsache, dass der optische Übergang in einem Molekül schnell im Vergleich zur vibronischen Bewegung erfolgt, und die Kerne ihre relativen Positionen nicht signifikant nach dem Übergang ändern. Dadurch haben die Elektronen-Zustände nur örtlich begrenzte Aufenthaltswahrscheinlichkeiten und die Übergänge erfolgen nur „vertikal“, wie im Bild gezeigt. Diese Tatsache ist auch für Kasha's Rule verantwortlich, denn ein Übergang aus dem S_1^0-Zustand in ein oberes vibronisches Niveau des S_0-Zustands ist nach diesem Prinzip wegen besserer Überlappung der Wellenfunktionen deutlich wahrscheinlicher, als der direkte Übergang ins unterste Vibrationsniveau.

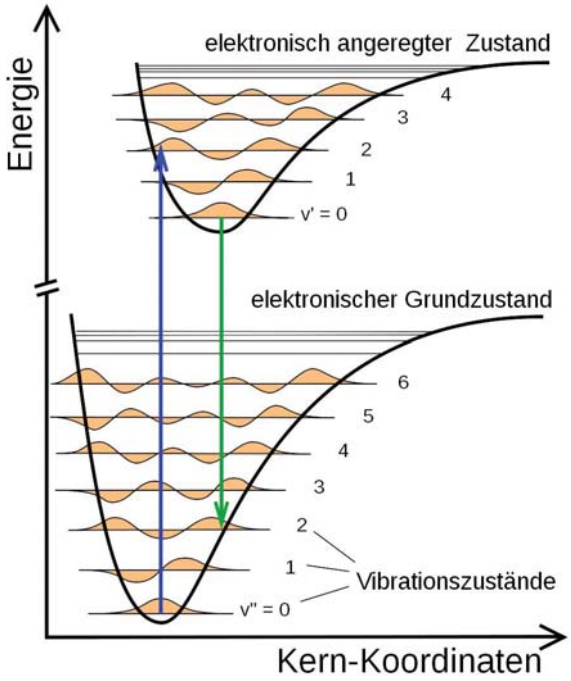


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips (Quelle [20]). Die x-Achse beschreibt die Verschiebung der Potentialkurven zum Kern, die y-Achse die energetische Lage der Niveaus.

3 EIGENSCHAFTEN EINER PHOTOVOLTAISCHEN ZELLE

Die physikalische Grundlage für die Stromgewinnung mit Hilfe einer Photovoltaischen Zelle (oder auch Solarzelle genannt) ist der photovoltaische Effekt, bei dem Strahlungsenergie in elektrische umgewandelt wird. Dieser Prozess wurde 1839 erstmals von A. E. Becquerel beobachtet. Um das allgemeine Arbeitsprinzip einer Solarzelle zu beschreiben und zu charakterisieren sind verschiedene Leistungsmerkmale wie die Solarzellenparameter und die Quanteneffizienz relevant. Im nun folgenden Kapitel werden die wichtigsten Eigenschaften einer photovoltaischen Zelle erklärt.

3.1 SOLARZELLENPARAMETER

Um eine Solarzelle zu charakterisieren, ist die Messung einer Strom-Spannungs-Kennlinie ein wichtiges Werkzeug. Daraus lassen sich Solarzellenparameter wie der Füllfaktor FF, der Kurzschlussstrom I_{sc}, die Leerlaufspannung U_{oc} und die Energieumwandlungs-Effizienz η bestimmen.

Eine Strom-Spannungs-Kennlinie wird gemessen, indem bei einer beleuchteten Zelle eine Spannung durchgefahren (üblicherweise von -1 V bis $+1$ V) und gleichzeitig der Stromfluss durch die Zelle gemessen wird. Trägt man für die verschiedenen, an die Solarzelle angelegten, Spannungen die gemessenen Ströme auf, ergibt sich der charakteristische Verlauf einer Strom-Spannungs-Kennlinie (IU-Kennlinie).

Das einfachste Modell zur Beschreibung der Arbeitsweise einer Solarzelle ist die Diodengleichung. Die meisten Solarzellen verhalten sich im Dunkeln wie eine Diode. Dies ist allerdings für organische Solarzellen und Farbstoffsolarzellen nur eine vereinfachte Vorstellung. Um die grundsätzliche Arbeitsweise von Solarzellen zu erklären, reicht dieses Modell allerdings vollständig aus.

Durch Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie ohne Beleuchtung ergibt sich der Dunkelstrom einer Solarzelle. Unter positiver Spannung arbeitet die Zelle als Diode. Die IU-Kennlinie zeigt also die Form einer Diodenkennlinie (siehe Abbildung 7) und lässt sich mit der Gleichung

$$I(U) = I_0 \left(\exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right) \tag{3.1}$$

beschreiben, wobei I_0 der Sperrstrom, $e = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C die Elementarladung, U die angelegte Spannug, $k = 8{,}617 \cdot 10^{-5}$ eV/K die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur der Diode bzw. Solarzelle ist.

Wird die Zelle beleuchtet, verschiebt der erzeugte Photostrom die IU-Kurve näherungsweise parallel zur Dioden Kennlinie (rote Kurve in Abbildung 7). Der gesamte Strom ist folglich die Summe aus Dunkel- und Photostrom. Nach der allgemeinen Vorzeichenkonvention ist der Photostrom eine positive

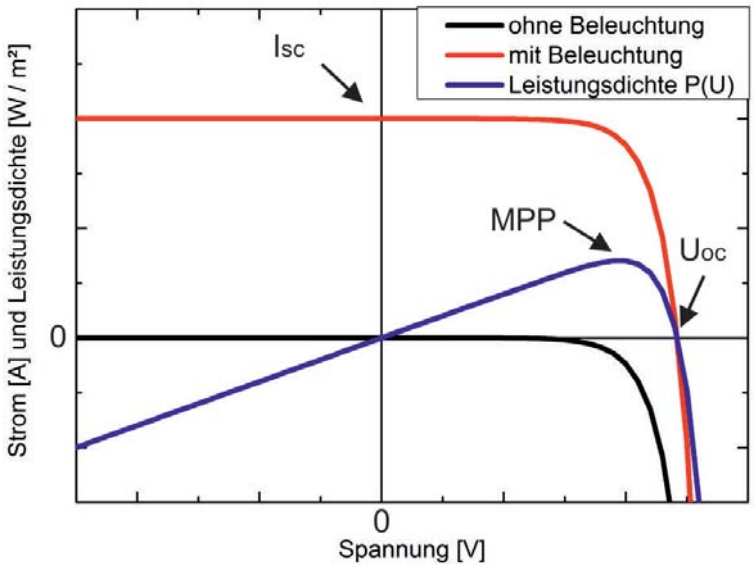


Abbildung 7: Die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle gleicht ohne Beleuchtung der Kennlinie einer Diode (schwarze Linie). Mit Beleuchtung ist die Kurve parallel verschoben (rote Kurve) und an den Schnittpunkten mit den Achsen lassen sich Kurzschlussstrom und offene Klemmspannung ablesen. Zudem ist die Leistungsdichte mit Maximum Power Point MPP eingezeichnet (blau).

Größe, im Gegensatz zur üblichen Konvention für elektronische Geräte. Aus diesem Grund wird der Dunkelstrom vom Photostrom abgezogen

$$I(U) = I_{sc}(U) - I_{Dunkel}(U) \tag{3.2}$$

$$= I_{sc}(U) - I_o\left(\exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1\right) \quad . \tag{3.3}$$

Aus der Kennlinie lassen sich die Solarzellenparameter und damit die Effizienz einer Zelle ablesen, weshalb sie eine wichtige Charakterisierungsmethode darstellt. Der Photostrom I_{sc} aus der obigen Gleichung gibt den Kurzschlussstrom (short circuit current) an. Er wird ermittelt, indem die Kontakte der Solarzelle ohne einen Widerstand kurzgeschossen werden, und lässt sich aus dem IU-Diagramm am Punkt $I(U = 0\,V)$ ablesen.

Die Spannung, bei der der Gesamtstrom der Solarzelle verschwindet, nennt man Leerlaufspannung (open circuit voltage) oder offene Klemmspannung, U_{oc} und entsteht, wenn die Anschlüsse der Zelle nicht verbunden sind, bzw. wenn sich ein unendlich großer Widerstand dazwischen befindet.

Die Eigenschaften einer Solarzelle können durch ein Ersatzschaltbild dargestellt werden, bei dem eine Stromquelle parallel mit einem nicht-linearen Widerstandselement (z.B. einer idealen Diode) geschaltet ist. Zur Veranschaulichung ist die Schaltskizze in Abbildung 8 gezeigt. Bei Beleuchtung wird von einer idealen Zelle proportional zur einfallenden Lichtintensität Strom

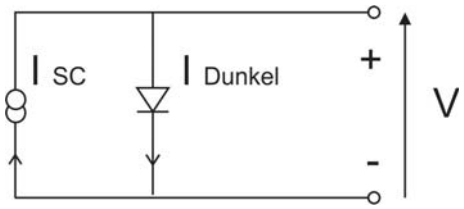


Abbildung 8: Ersatzschaltbild einer idealen Solarzelle. Dabei entsteht der Gesamtstrom durch den generierten Kurzschlussstrom I_{sc} der Zelle selbst und den Dunkelstrom I_{Dunkel} eines nicht-linearen Widerstand-Elements (Diode).

erzeugt, welcher von der Diode moduliert wird, sodass ein Gesamtstrom wie in Gleichung 3.3 entsteht.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist der Füllfaktor FF der IU-Kennlinie einer Zelle. Die Strom-Spannungs-Kennlinie einer guten Solarzelle nähert sich einem mit der x- und y-Achse geschnittenem Rechteck mit einem Füllfaktor FF$= 0,75$ bis $0,85$ (Füllfaktor einer kristallinen Solarzelle). Je näher der FF der gemessenen Zelle an Eins liegt, umso besser ist auch ihr Wirkungsgrad. Damit ist der Füllfaktor ein Maß für die Güte einer Solarzelle.

Um dem FF zu berechnen benötigt man den Punkt maximaler Leistung der Zelle, den MPP (Maximum Power Point). Dieser Wert ist das Extremum der Kurve der Solarzellen-Leistungsdichte. Die Leistungsdichte ist das Produkt

$$P(U) = U \cdot I(U) \quad , \tag{3.4}$$

womit sich durch Ableiten nach der Spannung U der Maximum Power Point berechnen lässt (siehe Abbildung 7). Weil der Füllfaktor über den Quotienten

$$FF = \frac{MPP}{I_{sc} \cdot U_{oc}} \tag{3.5}$$

definiert wird, und I_{sc} sowie U_{oc} die begrenzenden Randbedingungen sind, kann er nie größer als Eins werden. Je näher U_{MPP} an U_{oc} und I_{MPP} an I_{sc} liegt, umso mehr nähert sich der FF dem Wert Eins und der Wirkungsgrad der Solarzelle erreicht ihr Maximum. Bildlich gesehen erreicht der FF sein Maximum, wenn das Rechteck $U_{MPP} \cdot I_{MPP}$ den größten Überlapp mit dem Rechteck $U_{oc} \cdot I_{sc}$ hat.

Der Wirkungsgrad, auch Effizienz genannt, ist ein Maß für die Effektivität einer Zelle, Strahlungsenergie in elektrische umwandeln zu können. Sie ist somit das Verhältnis von elektrisch extrahierbarer zu optisch eingestrahlter Leistungsdichte

$$\eta = \frac{P_{elektrisch}}{P_{optisch}} = \frac{MPP}{1000\,W/m^2} = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot U_{oc}}{1000\,W/m^2} \quad . \tag{3.6}$$

Die Leistungsdichte des einfallenden Lichts ist abhängig von der Lichtquelle. Im Aufbau zur Messung der IU-Kennlinie wird eine Lampe mit dem AM1,5G-Spektrum (siehe Abbildung 9) und einer Leistungsdichte von 1000 W/m^2 verwendet.

Aus Gleichung 3.6 wird ersichtlich, dass der Füllfaktor, sowie I_{sc} und U_{oc} sehr wichtige Faktoren für eine effiziente Solarzelle sind und eine einheitliche Basis bilden beim Vergleich von unterschiedlichen Solarzellen.

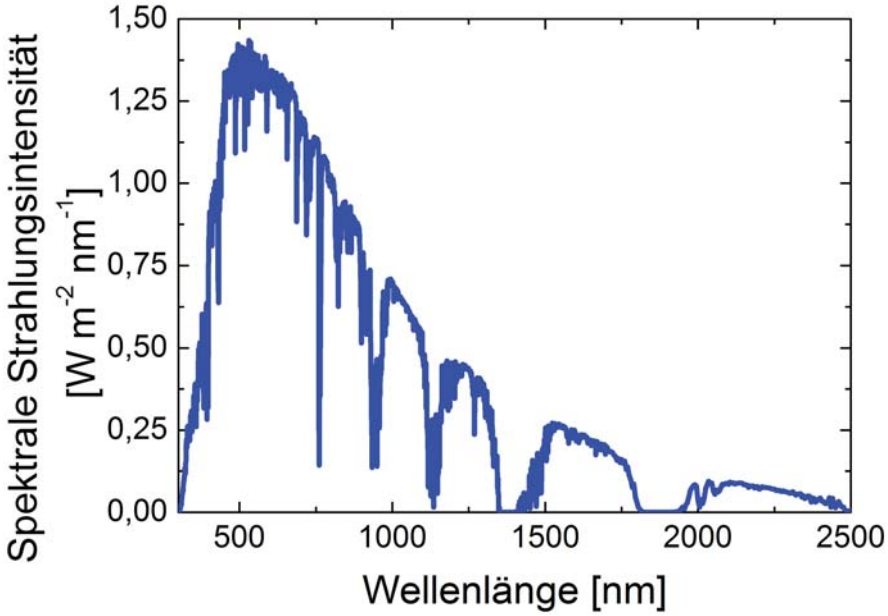


Abbildung 9: Das AM1,5G-Spektrum [1] wird von der American Society for Testing and Materials (ASTM) zur Verfügung gestellt und zeigt welche Bestrahlungsintensität auf eine um 37° (= mittlere nördliche Breite der 48 Kontinentalstaaten der USA) zur Sonne hin geneigte Solarzelle wirkt. Die Zahl 1,5 steht für die Anzahl der von Licht durchquerten Luftmassen, wodurch berücksichtigt wird, dass die Sonneneinstrahlung nicht senkrecht durch die Atmosphäre läuft. Der Zusatz G steht für global, wodurch noch ein diffuser Anteil zum Einstrahlungsspektrum hinzukommt, welcher Streuung der Sonnenstrahlung in der Atmosphäre und Reflexion vom Boden mit einbezieht.

3.2 DIE QUANTENEFFIZIENZ

Eine weitere wichtige Messung um die Leistung einer Solarzelle festzustellen, ist die Bestimmung ihrer Quanteneffizienz. Dieser Wert gibt Information über das Vermögen der Zelle an, wie gut sie wellenlängenabhängig einfallendes Licht in Strom umwandelt. Dabei wird zwischen externer und interner Quanteneffizienz (EQE und IQE) unterschieden. Die externe Quanteneffizienz ist das Verhältnis der Zahl der extrahierbaren Elektronen/Ladungsträger zu der Zahl aller einfallenden Photonen bei eingestrahltem monochromatischem Licht. Für die IQE hingegen werden nicht alle einfallenden Photonen, sondern nur die tatsächlich in der photovoltaisch aktiven Schicht absorbierten Photo-

nen berücksichtigt. Die IQE entspricht somit der EQE ohne die Reflektivität $R(\lambda)$ und Absorption $A(\lambda)$ der nicht-photoaktiven Schichten [16]

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda) - \sum A(\lambda)} \quad . \tag{3.7}$$

Im Rahmen dieser Arbeit ist ein Messplatz zur Bestimmung der externen Quanteneffizienz aufgebaut worden. Aus diesem Grund wird im Folgenden nur auf die Theorie der externen Quanteneffizienz eingegangen.

Die Größe EQE(λ) ist abhängig von der optischen Dichte des Materials, der Effizienz der Ladungstrennung und der Ladungsextraktion, aber sie ist unabhängig von der Form des eingestrahlten Spektrums. Aus einer Quanteneffizienz-Messung lässt sich auch Information über den spektralen Überlapp mit dem Sonnenspektrum sammeln und man erhält Erkenntnisse über das Verhältnis der optischen und elektrischen Verluste. Die Quanteneffizienz ist also eine nützliche Größe zum Vergleich unterschiedlicher Solarzellen.

Um die EQE zu bestimmen, muss die Anzahl der erzeugten Ladungsträger und der eingestrahlten Photonen bekannt sein

$$EQE(\lambda) = \frac{N_e(\lambda)}{N_\gamma(\lambda)} \quad . \tag{3.8}$$

Die Quanteneffizienz ist ein prozentualer Wert, welcher die Wahrscheinlichkeit angibt, ob ein einfallendes Photon erfolgreich ein Ladungsträgerpaar erzeugt hat.

Die Anzahl der erzeugten Ladungsträger $N_e(\lambda)$ lässt sich experimentell aus dem Kurzschlussstrom berechnen:

$$N_e(\lambda) = \frac{I_{sc}(\lambda) \cdot t}{e} \quad . \tag{3.9}$$

Dieser Zusammenhang ergibt sich aus dem zeitlich konstanten Kurzschlussstrom I_{sc} und der zugehörigen erzeugten Ladung $Q = I_{sc} \cdot t$, wobei in Gleichung 3.9 noch durch die Elementarladung e geteilt wurde, um auf die Anzahl der Ladungen zu normieren.

Um die Anzahl der einfallenden Photonen $N_\gamma(\lambda)$ zu erhalten, wird die gesamte eingestrahlte Energie $E(\lambda)$ durch die Energie eines einzelnen einfallenden Photons $E_\gamma(\lambda)$ geteilt

$$N_\gamma(\lambda) = \frac{E(\lambda)}{E_\gamma(\lambda)} = \frac{E(\lambda)}{h \cdot c/\lambda} \quad . \tag{3.10}$$

Die Ausdrücke für $N_e(\lambda)$ und $N_\gamma(\lambda)$ werden nun in Gleichung 3.8 eingesetzt

$$EQE(\lambda) = \frac{h \cdot c}{e} \frac{I_{sc}}{\lambda \cdot E(\lambda)/t} \quad . \tag{3.11}$$

Die Solarzelle wird bei der EQE-Messung nur auf einer begrenzten Fläche A beleuchtet. Deshalb interessiert die Leistungsdichte $P(\lambda) = E(\lambda)/(t \cdot A)$, wobei $E(\lambda)$ und $I(\lambda)$ auf die Fläche normiert betrachtet werden:

$$EQE(\lambda) = \frac{h \cdot c}{e} \frac{J_{sc}}{\lambda \cdot P(\lambda)} \quad . \tag{3.12}$$

Der Parameter J_{sc} gibt die Photostromdichte an, also die Stromstärke pro Fläche. Die eingestrahlte Leistung kann über eine kalibrierte Photodiode bestimmt werden. Es ist auch möglich, die Quanteneffizienz über eine Referenzmessung mit einer kalibrierten Photodiode mit bekannter EQE zu berechnen. Dazu wird vor der eigentlichen Messung der Kurzschlussstrom einer Referenzzelle unter Einstrahlung von monochromatischem Licht gemessen. Für jede Wellenlänge ist die Quanteneffizienz dieser Zelle bekannt, da es sich um eine kalibrierte Referenzzelle handelt. Wird nun die gleiche Messung mit der Solarzelle durchgeführt, lässt sich mit

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{sc,Zelle}(\lambda)}{J_{sc,Ref-Zelle}(\lambda)} \cdot EQE_{Ref-Zelle}(\lambda) \tag{3.13}$$

ihre Quanteneffizienz berechnen. Durch die Umrechnung der Quanteneffizienz der Referenzzelle auf die der Solarzelle, spielt die Form des eingestrahlten Spektrums keine Rolle. Für jede Wellenlänge wird die Abweichung beider Stromdichten voneinander ermittelt und mit diesem Wert die Quanteneffizienz der Referenzzelle multipliziert.

Die externe Quanteneffizienz ist auch nützlich, um die Kurzschlussstromdichte J_{sc} bei Beleuchtung mit dem einfallenden AM1,5G-Spektrum in Beziehung zu setzen. Dafür wird Gleichung 3.12 nach der Stromdichte J_{sc} aufgelöst und über die Wellenlänge integriert:

$$J_{sc} = \frac{e}{h \cdot c} \int EQE(\lambda) \cdot P_{AM1,5G}(\lambda) \cdot \lambda \, d\lambda \ . \tag{3.14}$$

Als Leistungsspektrum $P_{AM1,5G}$ wird das Sonnenspektrum AM1,5G angenommen.

Durch die Funktionsweise der Farbstoffsolarzelle sind die resultierenden EQE-Kurven dem Absorptionsspektrum der verwendeten Farbstoffe sehr ähnlich. Denn nur den Photonen mit der Energie im Bereich der Absorption der Solarzelle ist es möglich den Farbstoff anzuregen und somit Ladungen zu erzeugen. Für die Wellenlängen, bei denen die Zelle transparent ist, werden keine Ladungsträger erzeugt und die EQE ist null. Als Beispiel ist in Abbildung 10 die EQE-Kurve einer Zelle mit dem Standard Rutheniumfarbstoff Z907 gezeigt.

Alle EQE Messungen von DSSCs zeigen zwischen 300 und 400 nm einen charakteristischen Peak. Dieser ist auf die Absorption des TiO_2 zurückzuführen und somit wird deutlich, dass auch die Absorption des Halbleiters zur Ladungsträgergeneration beiträgt. Der genaue Aufbau der Farbstoffsolarzelle wird im folgenden Kapitel erklärt.

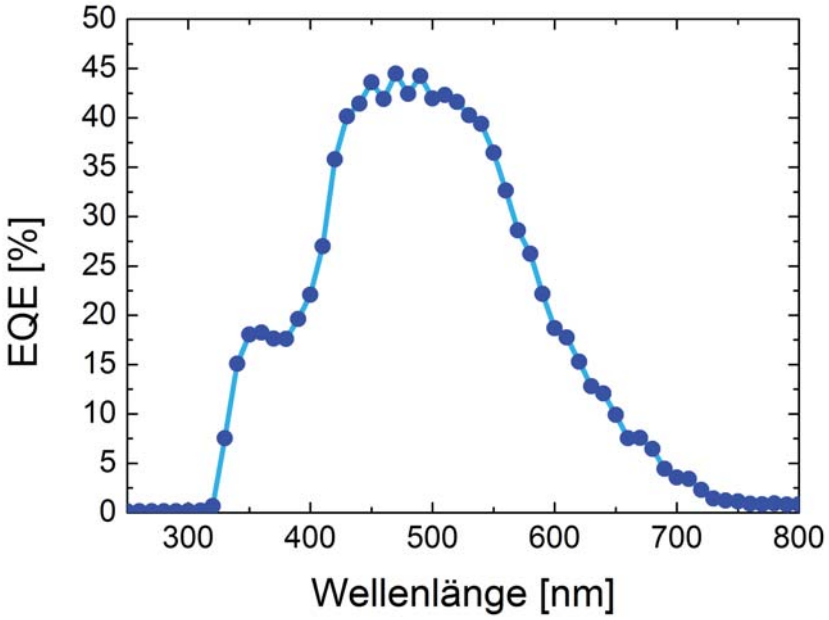


Abbildung 10: Die EQE einer solid-state DSSC mit dem Standardfarbstoff Z907. Die Effizienz dieser Zelle betrug $\eta \approx 3$ %.

4 DIE FARBSTOFFSOLARZELLE

Eine konventionelle Solarzelle wandelt absorbiertes Sonnenlicht mit Hilfe einer geeigneten Halbleiterstruktur in elektrische Energie um. Bei einer Farbstoffsolarzelle sorgt ein elektrochemischer Prozess für den Stromfluss. In diesem Kapitel wird der grundlegende Aufbau einer Farbstoffsolarzelle und die Prozesse in einem Farbstoff bei Lichtabsorption erläutert.

4.1 AUFBAU EINER FARBSTOFFSOLARZELLE

In der Farbstoffsolarzelle, Grätzelzelle [35] oder englisch Dye-Sensitized Solar Cell (abgekürzt als DSSC) kann Licht in Strom umgewandelt werden. Dazu wird das Licht durch einen Farbstoff absorbiert und das durch die Anregung entstandene Exziton kann getrennt werden, indem das Elektron durch den Übergang ins Leitungsband des Halbleiters TiO_2 eine energetisch günstigere Lage einnimmt und so zur Anode gelangt. Gleichzeitig wird der oxidierte Farbstoff mit einem Elektronendonor, welcher mit der Kathode in Verbindung steht, regeneriert und es entsteht ein Stromkreislauf.

Im Detail besteht die DSSC aus einem Glassubstrat, welches mit einer transparenten, leitfähigen Schicht FTO (Fluor-dotiertes Zinndioxid SnO_2:F) versehen ist. Sie bildet die Anode zu der sich die Elektronen bewegen. Darauf befindet sich eine dünne ca. 100 nm dicke Schicht von kompaktem TiO_2. Diese Sperr-Schicht (engl.: blocking-layer) verhindert, dass sich die generierten Löcher zur leitfähigen FTO-Schicht bewegen und mit den Elektronen rekombinieren [36].

Auf dieser Sperr-Schicht wird eine ca. 2-10 µm dicke mesoporöse Metalloxidelektrode (hier TiO_2) aufgebracht, auf welcher sich eine Monolage an adsorbierten Farbstoffmolekülen befindet. Die mesoporöse Struktur wirkt wie ein Schwamm und erreicht dadurch eine 100-fache Oberflächenvergrößerung im Vergleich zu einem flachen Film [44]. Dies hat den Vorteil, dass viele Farbstoff-Moleküle an der TiO_2-Oberfläche adsorbieren können und damit für eine optimale Lichtabsorption sorgen.

Die Regeneration des Farbstoffs und die Leitung der Löcher kann durch verschiedene Materialien bewerkstelligt werden. Eine häufig genutzte Möglichkeit ist die Verwendung eines flüssigen Elektrolyten (auf Iodid/Triiodiden basierend). Weil solche Solarzellen versiegelt werden müssen, sind sie anfällig gegen äußere Umwelteinwirkungen. Zudem wirken die Elektrolyten korrosiv und sind durch das notwendige Versiegeln aufwändig zu verarbeiten. Weitere Lochleiter sind z.B. anorganische Halbleiter oder „ionic liquids“

Eine andere Möglichkeit, eine DSSC zu realisieren ist die Verwendung eines organischen Lochleites. Diese Arbeit konzentriert sich auf die Bauart mit dem organischen Lochleiter: die Solid-State DSSC. Als Lochleiter wird Spiro-MeOTAD (2,2′,7,7′-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9′-

spirobifluorene) verwendet, ein organisches Molekül, welches den oxidierten Farbstoff regeneriert. Dieses Material wurde erstmals 1998 durch Bach et al. eingeführt [8]. Der Name Lochleiter kommt daher, dass er Elektronen an den Farbstoff weitergibt und im Gegenzug die „Löcher“ zur Kathode leitet.

Die letzte Komponente der DSSC ist eine aufgedampfte Kathode, welche meistens aus Gold oder Silber besteht. Sie hat eine Schichtdicke von > 60 nm und an ihr wird der Strom von der Zelle abgegriffen.

Der gesamte Aufbau einer solid-state DSSC ist schematisch in Abbildung 11 dargestellt.

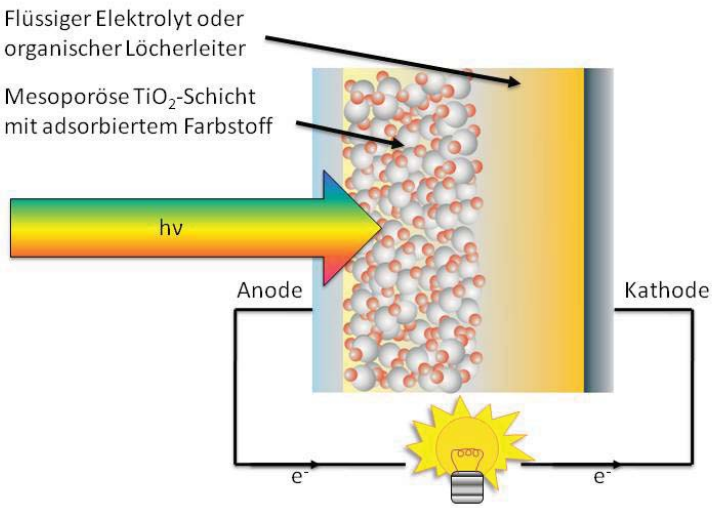


Abbildung 11: Die Farbstoffsolarzelle besteht aus einer Anode, einer mesoporösen TiO_2-Schicht mit adsorbiertem Farbstoff, einem flüssigen Elektrolyten oder einer organischen Lochleiter-Schicht, welche in die TiO_2-Poren eindringt, und einer Kathode.

4.2 FUNKTIONSWEISE EINER SOLID-STATE DSSC

In einer solid-state DSSC entsteht Strom aufgrund von Lichtabsorption im Farbstoff, dem daraus resultierenden Elektronenübertrag auf das TiO_2 und Farbstoffregeneration durch den Lochleiter. Dabei können Verluste auftreten, welche den Wirkungsgrad der Solarzelle vermindern. Die Lichtabsorption, Ladungsgeneration und -rekombination spielen dabei eine Schlüsselrolle.

Bei Absorption von Licht wird der Farbstoff in einen angeregten Zustand versetzt und es entsteht ein gebundenes Elektronen-Loch Paar, das sogenannte Exziton. Der gebundene Zustand zwischen dem Elektron und Loch wird getrennt, indem die Elektronen des angeregten Zustands ins Leitungsband

des TiO_2 injiziert werden (blaue Pfeile in Abbildung 12). Dieser Prozess läuft innerhalb von Femtosekunden ab [46]. Das fehlende Elektron (Loch) im photooxidierten Farbstoff (Kation) wird durch den organischen Lochleiter regeneriert (rote Pfeile in Abbildung 12), dies benötigt ca. 0,3 bis 1 ns [9]. Die Löcher werden dabei direkt vom Farbstoff zum Lochleiter transferiert. Danach werden die Löcher Richtung Gegenelektrode transportiert. Dies geschieht durch „Hüpfen" der Löcher zwischen den HOMOs der Spiromoleküle, ein Prozess, der als Redoxreaktion zwischen gleichen Redoxpartnern verstanden werden kann.

Ein Verlustmechanismus dieses Prozesses ist die Rekombination der Elektronen, die ins Leitungsband des TiO_2 injiziert werden und mit den Farbstoff-Kationen oder den Löchern des Lochtransportmaterials. Diese Prozesse laufen auf Zeitskalen zwischen einigen hundert Mikrosekunden (Wiedereinfangen der Elektronen aus dem TiO_2) bis hin zu Millisekunden (Rekombination mit den Löchern des Lochtransporters) ab (schwarze Pfeile in Abbildung 12).

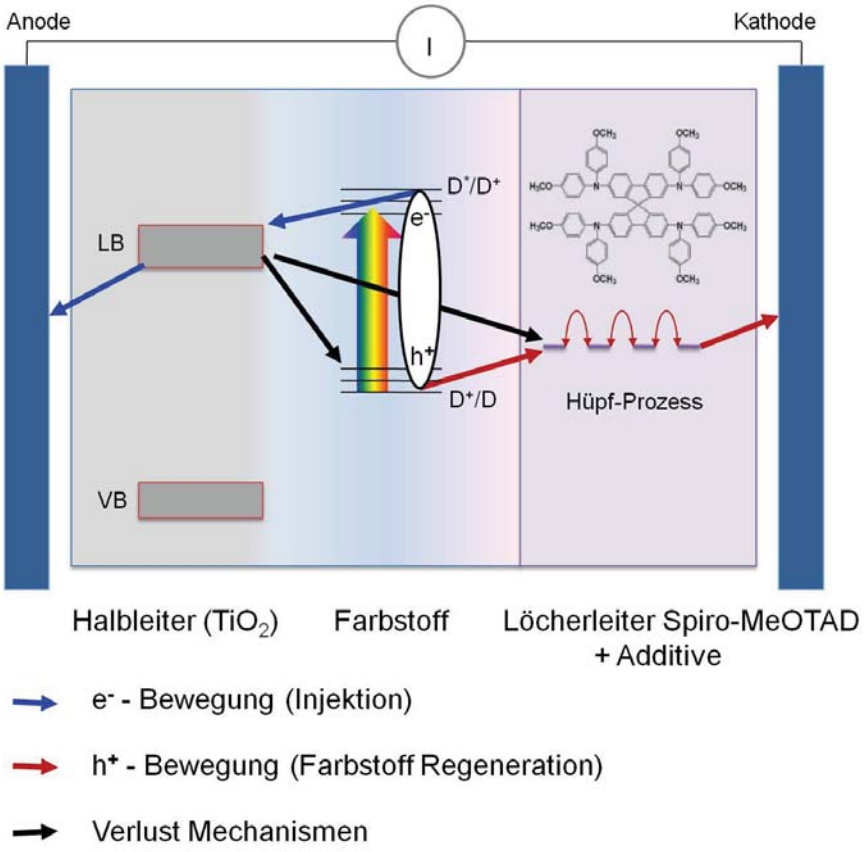


Abbildung 12: Der Ladungstransport in einer DSSC. Durch Licht wird der Farbstoff angeregt (Zustand D^*/D^+). Die Ladungsträgerpaare trennen sich, indem die Elektronen über das Leitungsband (LB) des Halbleiters zur Anode geleitet werden und die Löcher (h^+) über die Zustände des Lochleiters hüpfend zur Kathode gelangen. Der Verlustmechanismus der Rekombination der Leitungsband-Elektronen mit dem ionisierten Farbstoff (Elektronen-Farbstoff Rekombination) und die Elektronen-Loch Rekombination ist eingezeichnet.

Teil II

EXPERIMENTALTEIL

5 EXPERIMENTELLE METHODEN UND PROBENPRÄPARATION

Der Vorteil der Farbstoffsolarzelle ist, dass sie trotz ihrer komplexen Wirkungsweise vergleichsweise einfach herzustellen ist. Eine solche Zelle kann sogar mit Hilfe der in Traubensaft enthaltenen Pflanzenfarbstoffe (Anthocyane) und Kochsalzlösung als Elektrolyt angefertigt werden, sodass auch in Schulen mit selbstgebauten Solarzellen experimentiert werden kann.

Für die Herstellung einer effizienten solid-state DSSC sind hochwertige Materialien und große Reinheit im Labor erforderlich. Im Vergleich zu den konventionellen Solarzellen ist sie allerdings immer noch mit deutlich weniger Aufwand herstellbar.

In diesem Kapitel wird im Detail erläutert, wie eine solid-state DSSC präpariert wird. Anfängliche Experimente zur Verbesserung der Effizienz der Zellen mit einem Standardfarbstoff (Kapitel 5.3) tragen zum allgemeinen Verständnis der Funktion dieser Zellen bei. Darüber hinaus wurde das Oxidationsverhalten des in den Zellen verwendeten Lochleiters Spiro-MeOTAD analysiert (siehe Kapitel 5.3.2).

Zunächst jedoch folgt eine kurze Erläuterung der verwendeten Spektroskopietechniken, mit deren Hilfe die Solarzellen im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

5.1 SPEKTROSKOPIETECHNIKEN

Um die elektrochemischen Eigenschaften und Strukturen eines Atoms, Moleküls oder auch einer komplexen Solarzelle zu untersuchen, bietet sich die optische Spektroskopie an. Mit dieser wird die Wechselwirkung von Materie mit Licht untersucht und sie ist im Allgemeinen nicht destruktiv. Es existiert eine Vielzahl von verschiedenen Spektroskopietechniken, die in ihren experimentellen Aufbauten unterschiedlicher nicht sein könnten. Es wird deshalb zwischen Absorptions-, Reflexions-, Streuungs- oder Lumineszenzspektroskopie unterschieden [41].

In den folgenden Kapiteln ist eine Beschreibung der Absorptionsspektroskopie, der transienten Absorptionsspektroskopie und der zeitaufgelösten Photolumineszenz-Spektroskopie zu finden.

5.1.1 *Absorptions-Spektrometer: UV-VIS*

Mit Hilfe des Absorptions-Spektrometers lassen sich Absorptionsspektren über einen Bereich vom UV bis nahen Infrarot aufnehmen. Dafür wird ein monochromatischer Lichtstrahl erzeugt, durch die zu messende Probe geleitet und der transmittierte Strahl mit einer Photodiode detektiert. Als Lichtquelle für den monochromatischen Strahl wird eine Deuterium- oder Halogen-

Lampe (je nachdem, welche Wellenlänge gewünscht ist) verwendet. Dadurch ist eine Messung im Wellenlängenbereich von 250 bis 1000 nm möglich. Die Berechnung der Absorbanz der Probe basiert auf dem Gesetz von Lambert und Bouguer [11]:

$$I_2 = I_1 \; e^{-\alpha \Delta x} \quad . \tag{5.1}$$

Die Intensität des eingestrahlten Lichtstrahls I_1 wird mit dem transmittierten Lichstrahl I_2 verglichen und somit die Absorbanz der Probe ermittelt. α steht für den Absorptionskoeffizienten der Probe und Δx ist ihre Dicke. Die intrinsische Absorbanz A ergibt sich somit aus

$$A = \log(I_1/I_2) = \alpha \; \Delta x \; \log(e) \quad ..k \tag{5.2}$$

Mit dem Lambert-Beer-Gesetz, welches den proportionalen Zusammenhang zwischen der Absorbanz A und der Konzentration c der Probe beschreibt, lassen sich Rückschlüsse auf die molare Konzentration schließen [29]

$$A = \epsilon \; c \; d \quad . \tag{5.3}$$

Der molare Absoptionskoeffizient ist $[\epsilon]$=L mol^{-1} cm^{-1}, [c]=mol L^{-1} die molare Konzentration und [d]=cm die Dicke der Probe. In allen folgenden Absorptionsspektren wird die Absorbanz auch mit OD (optische Dichte) abgekürzt und gegen die Wellenlänge aufgetragen.

5.1.2 *Zeitaufgelöste Photolumineszenz-Spektroskopie*

Die Photolumineszenz ist die Lichtaussendung von durch Lichtbestrahlung angeregten Atomen oder Molekülen. Diese Lichtemission ist für jedes Molekül charakteristisch und gleicht „einem spektroskopischen Fingerabdruck“ [41]. Aus der Fluoreszenzmessung lässt sich eine Reihe an Erkenntnissen gewinnen, z.B. über die Quantenausbeute, die Lebensdauer, die Polarisation oder die Stokesche Verschiebung. Für die Untersuchung von Farbstoffen ist es sehr aufschlussreich nicht nur das Spektrum der Photolumineszenz zu kennen, sondern auch die Zeit, mit der der angeregte Zustand wieder zerfällt. Mit dieser Information und der Kenntnis der Photolumineszenz Quanteneffizienz (PLQE) lässt sich auf das Verhältnis strahlender zu strahlungsloser Übergänge im untersuchten Farbstoff schließen.

Der vereinfachte Aufbau einer zeitaufgelösten Photolumineszenz-Messung unter Verwendung einer Streak-Kamera ist in Abbildung 13 zu sehen, wobei das verwendete Streak-System von Hamamatsu (Modell C5680) ist. Die zu untersuchende Probe wird durch einen fs-Puls eines fs-Oszillators (MIRA) angeregt. Die Emission der Probe ist auf einen Spektrographen fokussiert, der das emittierte Licht spektral auflöst. Das spektral zerlegte Licht trifft auf eine Photokathode und löst über den Photoeffekt Elektronen aus. Diese werden über ein zeitabhängiges, elektrisches Feld abgelenkt und treffen auf den zweidimensionalen CCD-Detektor, welcher in der horizontalen Achse das Spektrum aufzeichnet und in der vertikalen die Zeit. Durch das zeitabhängige elektrische Feld im Streak-System wird die abklingende Emission

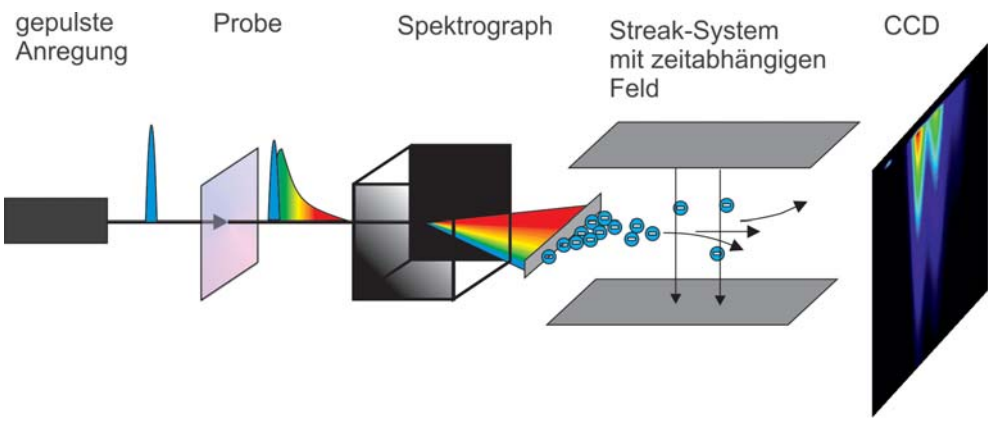


Abbildung 13: Schematischer Aufbau einer zeitaufgelösten Photolumineszenz Messung.

der Probe unterschiedlich stark abgelenkt und das Spektrum ist zeitlich auf der CCD aufgelöst. Das aufgenommene Bild liefert dreierlei Informationen: spektrale Auflösung, zeitliche Auflösung und Intensität des Signals, als Beispiel in Abbildung 14 zu sehen. Die Daten werden durch horizontale und vertikale Integration ausgewertet. Aus den horizontalen Daten erhält man das Spektrum der Photolumineszenz und aus den vertikalen die Dynamik des Zerfalls.

Bei der Durchführung des Experiments ist darauf zu achten, dass der zu untersuchende Farbstoff mit einer geeigneten Wellenlänge angeregt wird. Es empfielt sich eine Wellenlänge, bei der das Molekül eine hohe Absorption hat. Allerdings sollte sie so weit unterhalb des Emissionsspektrums liegens, sodass keine Überlagerung beider Signale stattfindet (siehe Abbildung 14).

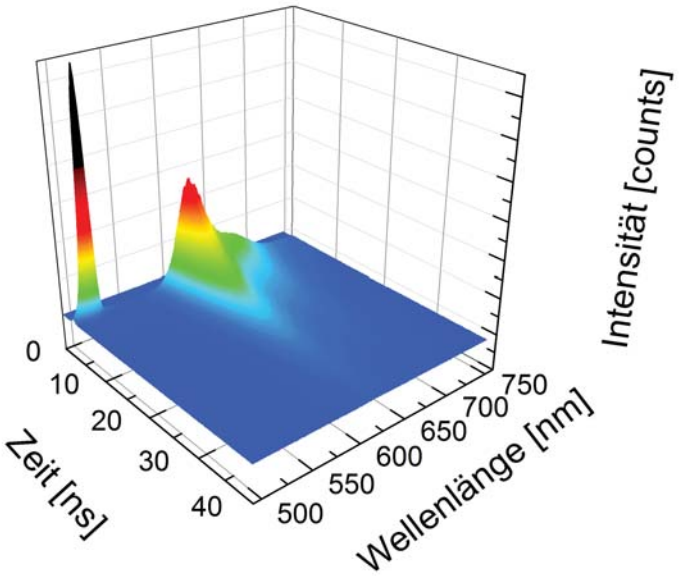
5.1.3 *Transiente Absorptionsspektroskopie (TA)*

Bei der transienten Absorptionsspektroskopie wird das Absorptionsspektrum eines zuvor optisch angeregten Zustands aufgenommen. Das Prinzip beruht auf einer sogenannten „Pump-Abfrage"-Technik, wobei der relative Unterschied der Transmission zwischen angeregter und nicht angeregter Probe $\Delta T/T$ gemessen wird.

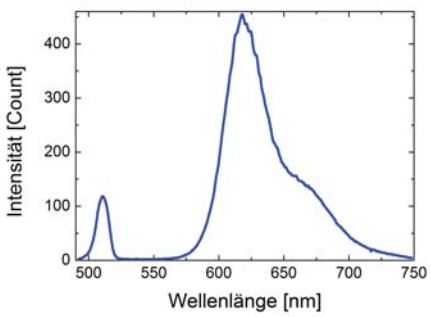
Für die TA Messungen standen zwei Konfigurationen zur Verfügung, mit denen die Prozesse in den Zeitbereichen 1 ps bis 4 ns (short delay) und 1 ns bis 1 ms (long delay) aufgelöst werden können. Für das Kurzzeit-Setup mit einer Auflösung von ca. 100 fs wird der Strahl eines kommerziellen Titan:Saphir-Verstärkers (Coherent LIBRA HE, 3,5 mJ, 1 kHz, 100 fs, 800 nm) in zwei Teile gespalten, welche zur Erzeugung des Pump- und des Abfragestrahls (Weißlichterzeugung) dienen.

Nun gibt es mit den uns verfügbaren Mitteln zwei Möglichkeiten mit den beiden Strahlteilen den Pump- und den Abfragestrahl zu erzeugen. Je nachdem mit welcher Wellenlänge angeregt werden soll und in welchem Bereich des Spektrums ein stabiles Weißlicht gewünscht ist, wird sich für eine Möglichkeit entschieden.

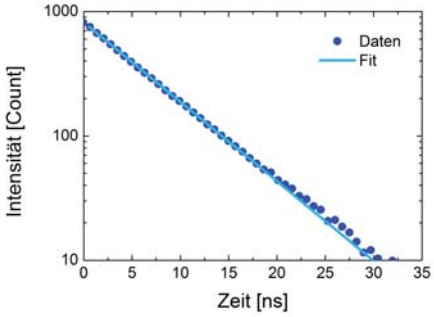
Für einen weit variierbaren Wellenlängenbereich wird mit dem einen Teilstrahl der Pumpstrahl durch einen optischen parametrischen Verstärker (Co-



(a) Bild einer Streak-Kamera-Messung.



(b) Spektrum



(c) Kinetik der Zerfalls.

Abbildung 14: Auswertung der Streak-Kamera Messung. Aus den gemessenen Daten lässt sich das Photolumineszenz-Spektrum und die Kinetik extrahieren. Der Anregungsstrahl ist bei der Wellenlänge 510 nm zu sehen.

herent OPerA Solo) erzeugt. Das Weißlicht wird mit dem anderen Teil des Strahls direkt erzeugt, indem er auf ein Saphir-Plättchen fokussiert wird.

Die andere Möglichkeit ist, mit dem optischen parametrischen Verstärker Licht im nahen Infrarotbereich zu erzeugen und damit das Weißlicht mittels eines Saphir-Plättchens zu generieren. Für die Erzeugung des Pumpstrahls wird in diesem Fall ein nicht-kolinearer optischer parametrischer Verstärker (NOPA) verwendet. Dadurch sind monochromatische Wellenlängen im Bereich von 500 bis 580 nm mit verwendbarer Intensität erhältlich.

Die zeitliche Verzögerung von bis zu 4 ns zwischen Pump- und Abfrage-Strahl erhält man durch die Verwendung eines Breitband Retroreflektors, welcher sich auf einer mechanischen Verzögerungsstrecke befindet. Einer der beiden Strahlen wird auf den Retroreflektor gelenkt und durch den Reflektor immer ein Stück weiter linear verfahren. Dadurch wird die zeitliche Verzögerung zwischen den beiden Strahlteilen erzielt. Zum Beispiel entsteht

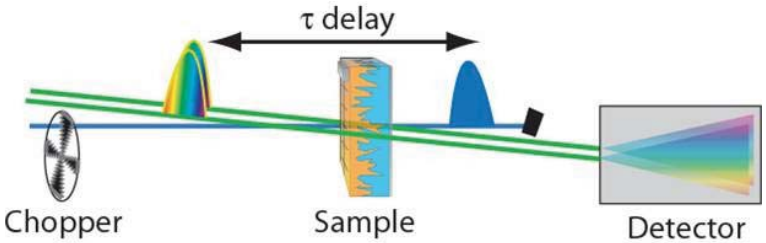


Abbildung 15: Bei der zeitaufgelösten transienten Absorptionsspektroskopie wird die Probe über einen monochromatischen Puls angeregt und zeitverzögert mit einem kohärenten Weißlichtspektrum beleuchtet. Vom Weißlicht wird ein Referenzstrahl abgeteilt, welcher nicht durch die Probe transmittiert wird, um Intensitäts-Schwankungen der Pulse zu korrigieren. Abbildung aus [24].

bei einer optischen Wegstrecke s von einem Zentimeter eine Zeitverzögerung von $t = 30$ ps ($t = s/c$, mit der Lichtgeschwindigkeit c).

Wenn Weißlicht durch Linsen mit wellenlängenabhängigen Brechungsindizes transmittiert wird, entsteht aufgrund der wellenlängenabhängigen Laufzeit in Glas eine zeitliche Verschiebung innerhalb des Weißlichtsspektrums zwischen den spektralen Bereichen. Um diesen sogenannten Chirp möglichst klein zu halten, wird der Abfrage-Strahl nur über reflektive Optiken auf das Substrat gelenkt.

Die Wiederholrate des Anregungspulses wird mittels eines Choppers auf 500 Hz reduziert. Die Weißlicht-Pulse werden durch einen Spektrographen auf eine lineare Photodioden Matrix dispergiert und ausgelesen. Nachdem die Probe mit dem Pump-Strahl angeregt wurde, wird das durch die Probe transmittierte Signal des Weißlichts mit den Photodioden ausgelesen und verwendet, um den relativen Unterschied der Transmission zwischen angeregter und nicht angeregter Probe $\Delta T / T$ für jede Wellenlänge zu berechnen:

$$\Delta T / T\,(\lambda, t) = \frac{T_p(\lambda, t) - T(\lambda)}{T(\lambda)} \quad , \tag{5.4}$$

wobei T_p die gemittelte Transmission zum Zeitpunkt t nach dem Pump-Puls und T die Transmission ohne den Pump-Puls ist.

Für die Langzeit-Messung mit einer Auflösung von bis zu 600 ps wird als Anregung der Strahl eines aktiven, gütegeschalteten Nd:YVO_4 Lasers (AOT Ltd. MOPA) genutzt. Die zeitliche Verzögerung zwischen dem Pump- und Abfrage-Strahl erhält man in diesem Fall durch eine elektronische Verzögerung (delay generator, Stanford Research Systems DG535).

Mit der TA konnten Proben sowohl in Lösung, als auch als dünne Schicht vermessen werden. Die Farbstoffe in Lösung befanden sich während der Experimentdurchführung in 1 mm Quarz-Küvetten. Die Präparate mit den Farbstoffen in Form von dünnen Filmen auf Quarz-Substraten wurden, um gleiche, definierte Bedingungen zu haben, in speziellen Probenhalter unter Vakuum-Bedingungen ($< 10^{-5}$ mbar) vermessen.

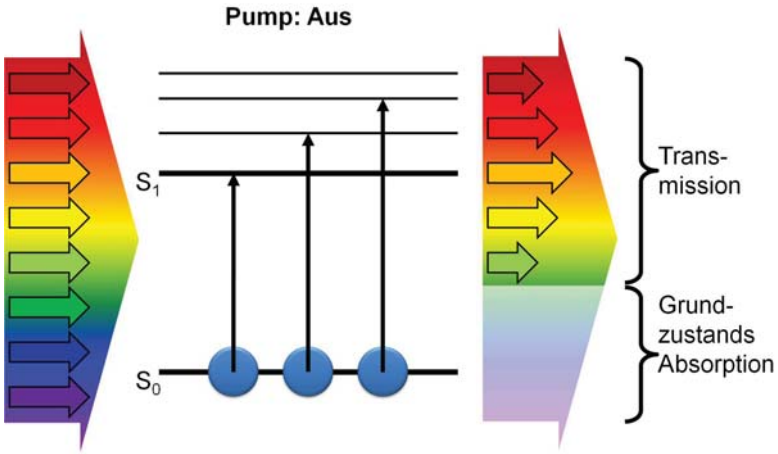
In den Daten sind bei einer Auftragung von $\Delta T / T$ gegen die Wellenlänge üblicherweise Signale zu sehen, die durch ein Ausbleichen der Absorption

(engl.: Bleach) entstehen, durch photoinduzierte Absorption oder durch stimulierte Emission. Der sogenannte Bleach entsteht, wenn der Grundzustand der Probe durch den Anregungsstrahl depopuliert wurde und dadurch die Probe weniger absorbiert (siehe Transmission in Abbildung 16 b). Dies führt zu einer höheren Transmission im Vergleich zu der nicht angeregten Probe und zu einem positiven Beitrag beim $\Delta T / T$ Signal. Die Form des Bleachs ist die Gleiche, wie die des Absorptionsspektrums des untersuchten Farbstoffs, weil genau die Wellenlängen transmittiert werden, welche normalerweise zum Absorptionsspektrum beitragen.

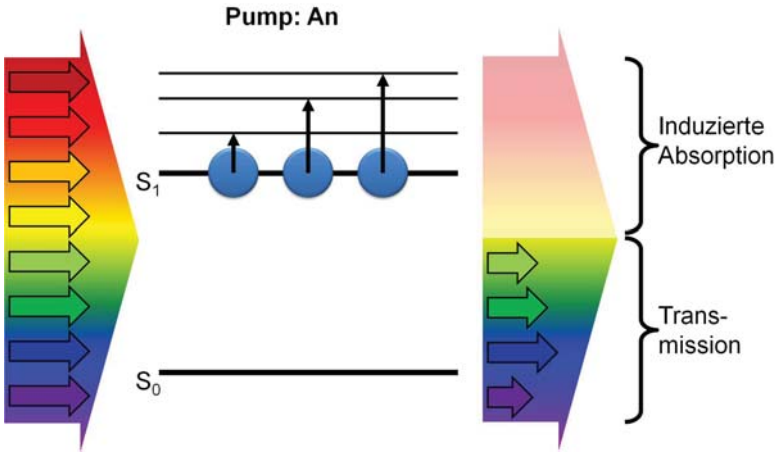
Die induzierte Absorption ist ein negativer Beitrag zum $\Delta T / T$ Signal. Durch den Pump-Strahl befindet sich die Probe in angeregten Zuständen, welche wiederum in noch höhere elektronische Zustände angeregt werden können, wenn auf die Probe das Weißlicht trifft (siehe induzierte Absorption in Abbildung 16 b). Weil diese Absorption von Licht niederenergetischer ist als die Grundzustandsabsorption, liegt die induzierte Absorption häufig bei größeren Wellenlängen als der Bleach. Aufgrund des Fehlens dieser Wellenlängen im transmittiertem Signal entsteht ein negatives $\Delta T / T$ Signal (siehe Abbildung 16 c).

5.1.4 *Photoinduzierte Absorptionsspektroskopie (PIA)*

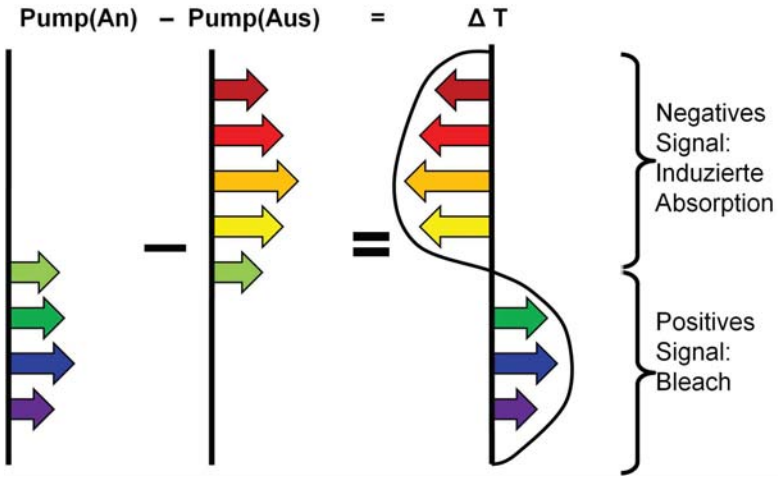
Die PIA (quasi-steady-state) wurde verwendet um das photoinduzierte Absorptionsspektrum, also den Unterschied in der Absorption mit und ohne Anregung auf einer relativ langen Zeitskala im Mikrosekunden-Bereich, von Farbstoff-Filmen auf Quartzsubstraten aufzunehmen. Dazu wurde mit einer 100 W Halogenlampe (Müller Duo 150) und einem Monochromator (LOT-Oriel Omni-λ 300 Monochromator) monochromatisches Licht als Probe-Strahl erzeugt. Als Anregung (Pump-Licht) wurde eine LED (Newport, 527 nm) oder ein Helium-Neon-Laser (Soliton, 633 nm) verwendet. Der durch das Substrat transmittierte Probe-Strahl durchläuft einen zweiten Monochromator und trifft danach auf einen verstärkten Silizium Photodetektor (Thorlabs PDA100A mit Wellenlängenbereich 500 bis 1100 nm) oder einen InGaAs Detektor (Thorlabs DET10D mit Wellenlängenbereich 900 bis 1800 nm), je nachdem welcher Messbereich gewünscht ist. Das Pump-Licht wird mit einem mechanischen Chopper, oder elektronisch mit einer Frequenz von 317 Hz moduliert. Wie auch bei der TA wird bei der steady-state PIA die Änderung der Transmission ΔT, die durch die Anregung hervorgerufen wird, gemessen. Dieses Signal wird über einen Lock-In-Verstärker (EG&G Princeton Applied Research Model 5210) ausgelesen. Vor jeder PIA-Messung wird für jede Wellenlänge des Probe-Strahls die Transmission ohne die zusätzliche Anregung aufgenommen, um mit diesen Daten dann $\Delta T / T$ zu berechnen.



(a) Transmittiertes Signal bei ausgeschaltetem Pumpstrahl.



(b) Transmittiertes Signal bei eingeschaltetem Pumpstrahl.



(c) Graphische Darstellung von Δ T.

Abbildung 16: Entstehung von Bleach und photoinduzierter Absorption schematisch dargestellt. Die Signale entstehen durch die Subtraktion der Transmissionssignale mit und ohne dem Anregungsstrahl (Pump).

5.2 PRÄPARATION EINER DSSC

Bei der Herstellung der Farbstoffsolarzellen wurde nicht die Optimierung der in den Zellen arbeiten Schichten angestrebt. Hierzu sind Additive und empirische Variation der Bedingungen nötig. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt darauf, die bisher noch nicht vollständig verstandenen Prozesse innerhalb der Solarzelle im besonderen Hinblick auf den Farbstoff zu erforschen.

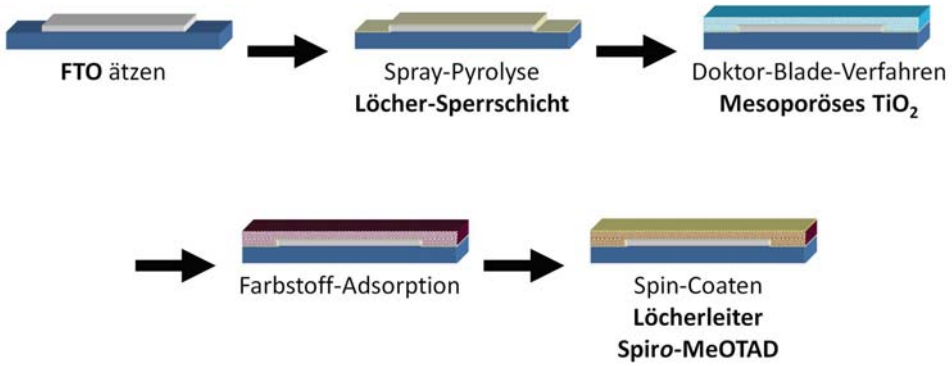


Abbildung 17: Herstellung einer Farbstoffsolarzelle. Gezeigt werden die einzelnen Arbeitsschritte, welche in den Kapiteln 5.2.1 bis 5.2.3 erläutert werden.

Die einzelnen Schichten, die durch die Arbeitsschritte 1.) ätzen, 2.) Spray-Pyrolyse, 3.) Doktor-Blade-Verfahren, 4.) Farbstoff-Adsorption und 5.) Spincoaten entstehen, sind in Abbildung 17 schematisch dargestellt. Diese Begriffe werden in den folgenden Kapiteln erklärt.

5.2.1 *Vorbereitung der Substrate*

Die Glasplatten für die Solarzellen werden von Pilkington (TEC15) hergestellt und haben eine Dicke von 3,1 mm. Sie sind beschichtet mit einer leitfähigen, transparenten FTO-Schicht (Fluor-dotiertes Zinndioxid). Sie wurden in quadratische, 24 × 24 mm große Stücke geschnitten, um eine Symmetrie zu erzielen, die jedem Pixel (aktive Zone einer Solarzelle) gemittelt den gleichen Abstand zwischen den Elektroden ermöglicht und die Widerstandswerte aller Pixel angleicht.

Für die spätere Solarzellen-Architektur mit sechs einzelnen Pixeln wird ein mittiger FTO-Streifen benötigt. Deshalb wird mit einem Kapton-Klebeband ein mittiger Streifen abgeklebt und mit Hilfe von Zinkpulver und halbkonzentrierter Salzsäure (Konzentration HCl:Wasser 1:1) die FTO-Schicht am Rand geätzt (siehe Abbildung 18).

Für eine ausreichende Reinheit der Substrate sind drei Reinigungsschritte mit dem Ultraschallbad notwendig. Die Sustrate werden nacheinander in 2 % Hellmanex Lösung, in Ethanol und in Isopropanol gegeben und jeweils ca. 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Zum Schluss wird mit Argon-Plasma bei einem Druck von 0,2 mbar und einer Gasentladung bei 300 Watt

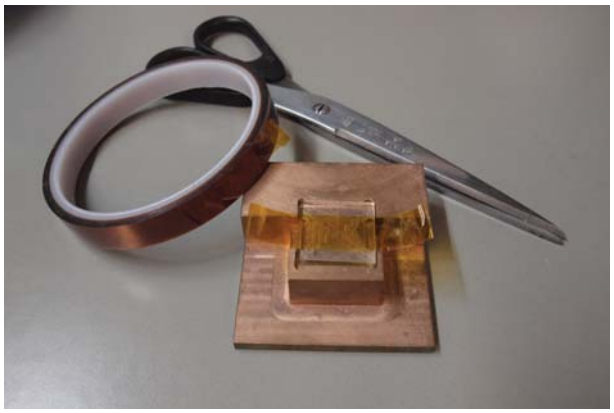


Abbildung 18: Vorbereitung zum Ätzen der Substrate. Zunächst wird ein mittlerer Streifen mit Hilfe einer Schablone abgeklebt. Danach wird die FTO-Schicht der Ränder geätzt. Nach Abspülen der Substrate mit destilliertem Wasser erhält haben die Substrate einen FTO-Streifen in der Mitte.

ca. 10 Minuten gereinigt. Danach können die Substrate zur Herstellung von Solarzellen verwendet werden.

5.2.2 *Aufbringen der TiO2-Schicht*

Der nächste Schritt nach der Reinigung ist das Beschichten der Substrate mit TiO_2. Wie in den theoretischen Grundlagen beschrieben, werden auf die Substrate vor der mesoporösen TiO_2-Schicht ca. 100 nm dünne Sperrschichten aus kompakten TiO_2 durch Spray-Pyrolyse aufgetragen. Dazu werden die Substrate auf einer Heizplatte auf 450°C erhitzt und mit einer Titanacetylacetonat-Lösung (0,2 mol/Liter TiAcAc mit Ethanol verdünnt) im 10 sekündigem Abstand besprüht. Dadurch bleibt genügend Zeit um den Precursor zu verbrennen und die kompakte TiO_2-Schicht zu bilden. Außerdem wird so verhindert, dass die Substrate durch das Besprühen zu sehr herunterkühlen.

Nach 50 Sprühvorgängen entsteht eine ca. 50 nm dicke Schicht. Für eine effiziente Solarzelle ist eine kompakte TiO_2-Schicht mit der richtigen Dicke unbedingt notwendig. Ist sie zu dünn, kann sie die Bewegung der Löcher zum TiO_2 nicht vollständig verhindern. Bei einer zu dicken Schicht allerdings werden die Elektronen am Erreichen der Anode gehindert, was wiederum zu einer schlechten Leistung der Solarzelle führt.

Auf diese kompakte Sperrschicht wird nun mesoporöses TiO_2 mit einer Dicke von $2-3$ µm mit dem Doktor-Blade-Verfahren aufgetragen. Dazu wird eine kommerziell erhältliche Paste von Dyesol (DSL-18NR-T, 1:1,5 (g:mL) mit Etanol verdünnt) verwendet. Beim Doktor-Blade-Verfahren werden die Substrate mit zwei Tesafilmstreifen (Scotch Magic Tape) an den Seiten senkrecht zum FTO-Streifen fixiert. Zusätzlich dienen die Tesafilmstreifen als Abstandhalter für die richtige Schichtdicke. 35 µl der TiO_2-Paste wird an dem einen Rand des Substrates aufgetragen und zügig mit einem Glasstab verstrichen.

Danach werden die Zellen für ca. zwei Stunden über fünf Stufen auf einer Heizplatte erhitzt. In der ersten Stufe wird 20 Minuten lang bei 100°C geheizt, dann 15 Minuten lang bei 150°C, 40 Minuten lang bei 325°C, in Schritt vier wird 10 Minuten lang eine Temperatur von 400°C gehalten und als letzte Stufe wird 35 Minuten lang bei 500°C geheizt. Das sogenannte Sintern führt zum Verdampfen der Lösemittel, sowie zum Verbrennen der organischen Bindemittel und es trägt zur Bildung der nanoporösen Schicht bei. Außerdem ernsteht durch die hohe Temperatur die Anatase Struktur des TiO_2. Für das TiO_2 sind in der Natur mehrere Kristallformen vorhanden: Brookit, Anatas und Rutil. Die Anatas Phase ist die bevorzugte Struktur für DSSCs, weil ihre Bandlücke größer ist (3,2 vs. 3,0 eV für Rutil) und das Leitungsband höher liegt [23]. Dies führt zu einem höheren Fermi-Niveau und einer höheren Offenen-Klemmspannung U_{oc} in DSSCs mit der gleichen Konzentration an Elektronen im Leitungsband.

Um die Leistungsfähigkeit der TiO_2-Struktur zu verbessern, wird die mesoporöse TiO_2-Schicht mit einem ultra-dünnen und sehr reinen TiO_2-Film beschichtet ($TiCl_4$-Behandlung). Die $TiCl_4$-Behandlung bewirkt die Ablagerung eines sehr reinen TiO_2-Mantels ($\approx$ 1 nm) auf der nanoporösen Schicht. Die Anbindung von Farbstoffmolekülen auf die Oberfläche (Farbstoffadsorption) wird so verbessert und die Injektions-Effizienz der Elektronen gesteigert, weil die Energie des Akzeptor-Niveaus des TiO_2 verringert und zudem die Elektronen-Lebenszeit und somit deren Diffusionslänge verlängert wird [45].

Die Zellen liegen bei der $TiCl_4$-Behandlung für eine Stunde bei 70°C in einem Bad aus wässriger $TiCl_4$-Lösung (400 µl 2 Mol $TiCl_4$-Lösung in 40 ml destilliertem Wasser). Danach werden die trockenen Zellen für eine weitere Stunde auf der Heizplatte bei 500°C geheizt, anschließend auf 70 °C heruntergekühlt und dann bei dieser Temperatur in ein Farbstoffbad gegeben.

Für die Färbung der Zelle wird eine bestimmte Menge Farbstoff in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Üblicherweise werden Konzentrationen von ca. 0,3 mmol pro Liter verwendet. Sobald sich die Zelle im Farbstoff befindet sollte darauf geachtet werden, dass sie vor Licht geschützt ist. Denn bei optischer Anregung gibt der Farbstoff seine Elektronen ans TiO_2 ab, kann aber noch nicht wieder regeneriert werden. Um eine solche dauerhafte Oxidation des Farbstoffes zu vermeiden, werden die Zellen im Farbstoffbad mit Alufolie abgedeckt. Die Färbezeit beträgt ca. 16 Stunden, wobei sie aber auch von der Molekülgröße und der Art der Bindung, die der Farbstoff mit dem TiO_2 eingeht, abhängen kann. Zum Beispiel muss für die Bindung zwischen dem Halbleiter und einer Anhydridgruppe zuerst der Anhydrid-Ring geöffnet werden und dies kann zu einer längeren Adsorptionszeit für diese Farbstoffe führen (siehe dazu 8.3). Es gibt auch Farbstoffe, die kürzere Färbezeiten erfordern, wenn z.B. der Sensibilisator dazu neigt zu aggregieren.

Die Zellen kommen leicht erhitzt ins Farbstoffbad, weil dadurch verhindert wird, dass Wassermoleküle aus der Luft ans TiO_2 binden und den Platz für den Farbstoff besetzen.

Sind die Zellen gefärbt, werden sie aus dem Bad herausgenommen, im Lösemittel gespült um ungebundene Farbstoffmoleküle zu entfernen und danach getrocknet.

5.2.3 *Aufbringen des Lochleiters und der Elektroden*

Der letzte Schritt zur Vollendung der Farbstoffsolarzelle ist das Auftragen des Lochleiters und der Elektroden. Dazu wird der Lochleiter in Lösung gebracht und mittels des Spin-Coat-Verfahrens auf die Zelle aufgetragen. Beim Spincoaten wird das Substrat schnell um den eigenen Mittelpunkt rotiert. Durch das vorherige Auftragen einer Lösung entsteht beim Rotieren ein dünner Film auf dem Substrat.

Die Lösung für das Spin-coaten enthält bei 12vol% Spiro-MeOTAD (Struktur in Abbildung 21b), ca. 97 mM TBP und 18 mM Li-TFSI (Strukturen in Abbildung 23), wobei das Li-TFSI vorher in Acetonitril gelöst wurde.

Diese Komponenten werden nacheinander in Chlorbenzol gegeben, wobei das Spiro-MeOTAD zuerst, durch leichtes Erhitzen des Chlorbenzols auf 100°C, gelöst wird und nach anschließendem Abkühlen die beiden Additive hinzugefügt werden.

Die Additive (Li-TFSI und TBP) erhöhen die Effizienz einer Farbstoffsolarzelle erheblich und ihr Einfluss auf die DSSC ist eines der am meisten diskutierten Themen in der DSSC-Forschung [3], [27], [30]. Das Lithium-Salz erhöht die Beweglichkeit der Löcher, dieser Effekt ist allerdings noch nicht vollständig charakterisiert [42], [43]. Es gibt jedoch Hinweise darauf, dass Spiro-MeOTAD durch das Li-Salz dotiert wird und sich die energetische Unordnung im Film sowie auch die Zustandsdichte des TiO_2 Leitungsbands erhöht, sodass es energetisch erniedrigt wird [10].

Die Wirkung des TBP dagegen erhöht vermutlich das Leitungsband des TiO_2 wieder ein wenig und hat den positiven Effekt, dass es sich in die Lücken setzt, wo sich kein Farbstoff befindet und dadurch die direkte Rekombination der Elektronen aus dem TiO_2 mit den Löchern aus dem Spiro-MeOTAD verhindert.

Für das Spin-coaten wird die Spiro-Lösung direkt vor dem Beschichten auf 100°C erhitzt. Damit wird erzielt, dass sie leichter in die TiO_2-Poren eindringen kann. Auf jede Zelle werden 60 µl aufgetragen und durch das Rotieren verteilt sich der Lochleiter in der Zelle und ca. $60 - 65$ % der TiO_2-Poren sind gefüllt [25].

Als letzter Arbeitsschritt wird die Kathode aufgedampft. Sie sollte eine Schichtdicke von etwa 160 nm haben. Ist sie zu dünn, kann es passieren, dass bei den Messungen mit der Solarzelle die Kontakte des Probenhalters die dünne Kathoden-Schicht durchstoßen.

Der gesamte Querschnitt einer DSSC wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (engl. SEM, scanning electron microscope) aufgenommen, indem die Oberfläche des Querschnitts mit einem Elektronenstrahl abgetastet wurde. Es sind alle einzelnen Schichten zu sehen, nur die Silber-Elektrode fehlt, weil sie sich nicht an der untersuchten Stelle befand.

In Abbildung 20 ist eine Farbstoffsolarzelle abgebildet.

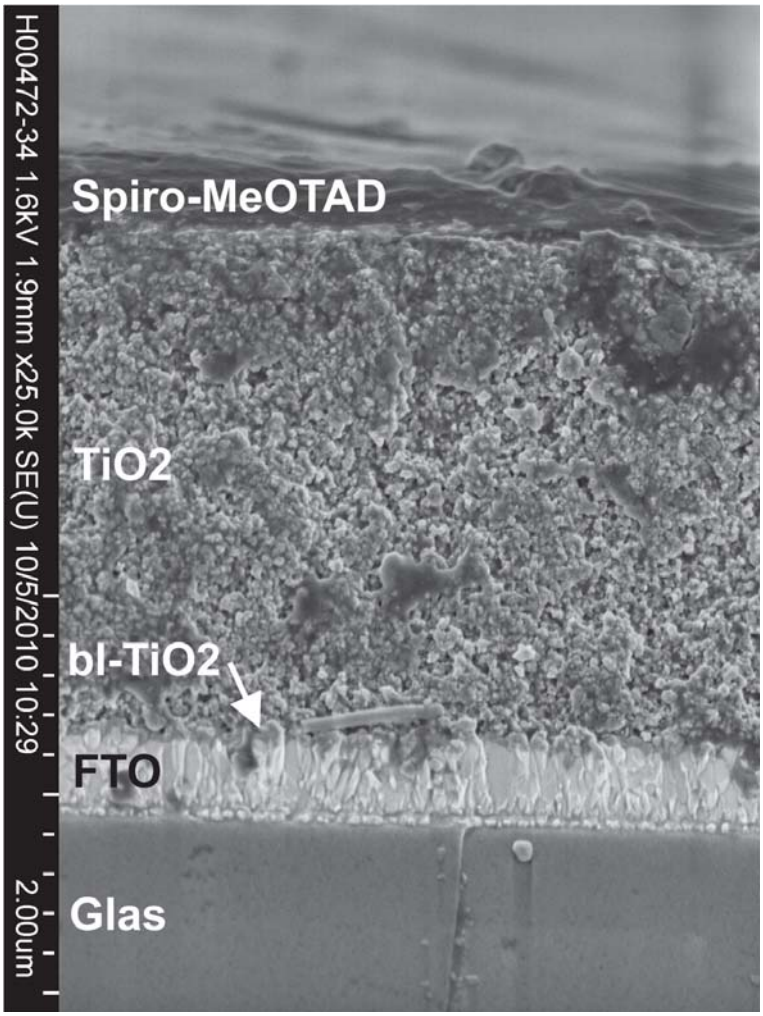


Abbildung 19: SEM Aufnahme des Querschnitts durch eine DSSC. Von unten nach oben sind folgende Schichten zu sehen: Glas, 0,4 µm FTO, Sperrschicht aus kompaktem TiO_2 (bl-TiO2), ca. 2,6 µm mesoporöses TiO_2, welches von Spiro-MeOTAD benetzt ist. Die oberste Schicht bildet das Spiro-MeOTAD, welches nicht in die Poren eindringen konnte.

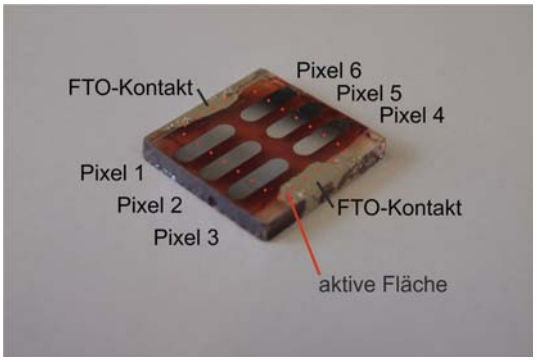
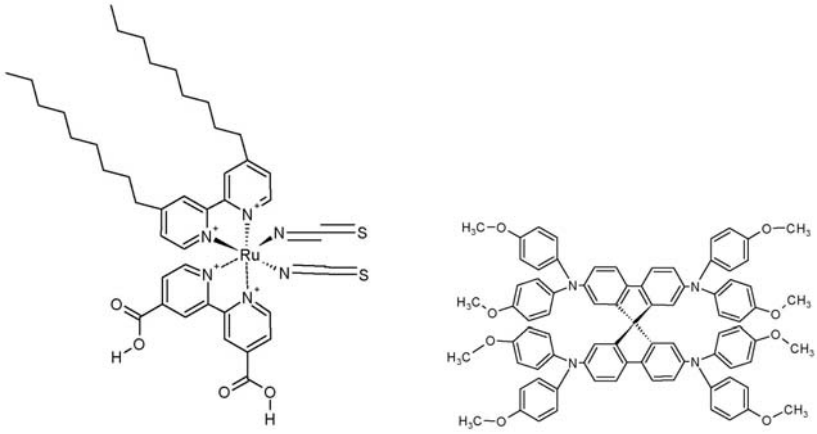


Abbildung 20: Foto einer Farbstoffsolarzelle mit dem Sensibilisator Z907. Die silbernen Kontakte sind die einzelnen Pixel über die der Strom abgegriffen wird. Beleuchtet wird die Zelle von der unten liegenden Seite.

5.3 EXPERIMENTE MIT DEM STANDARDFARBSTOFF Z907

Um die Probenpräparation zu optimieren, wurden zunächst Solarzellen mit einem Standardfarbstoff (hier: Ruthenium-Komplex Z907) hergestellt. Dies ermöglicht eine bessere Vergleichbarkeit mit Literaturwerten und erleichtert die Fehlersuche bei der Präparation. Dazu wurden Parameter wie der Spiro-Anteil und die Dicke der Sperrschicht verändert und mit Hilfe der IU-Kennlinie die Effizienzen der Solarzellen verglichen.



(a) Standardfarbstoff Z907. (b) Lochleiter Spiro-MeOTAD.

Abbildung 21: Strukturformeln von Z907 und Spiro-MeOTAD.

5.3.1 *Variation des Spiro-Anteils*

Für die Bestimmung des optimalen Anteils an Spiro-MeOTAD in einer Solarzelle mit dem Farbstoff Z907 (Strukturformeln siehe Abbildung 21) wurden mehrere Zellen gebaut und der prozentuale Anteil des Lochleiters in der Lösung zum Spincoaten variiert. Weil die bisherigen Zellen in der Arbeitsgruppe immer 12 vol% Spiro enthielten, wurde bei diesen Zellen der zusätzliche Parameter, die Schichtdicke d_{bl} des blocking-layers, verändert. Dabei entstanden drei Messreihen:

- $d_{bl} = 30$ nm mit 12 vol% und 18 vol%
- $d_{bl} = 40$ nm mit 12 vol% und 13 vol%
- $d_{bl} = 50$ nm mit 12 vol% und 15 vol%

Wie viel Spiro-MeOTAD abgewogen werden muss, lässt sich über den prozentualen Anteil in der gesamten Lösung (Lösungsmittel plus Additive wie TBP und Li-TFSI) berechnen. Die Dicke der kompakten TiO_2-Schicht wurde für jeden gebauten Zellensatz über eine nur mit Spray-Pyrolyse behandelte Zelle bestimmt. Sie wurde mit Röntgendiffraktometrie vermessen und die Daten mit Hilfe eines Fit-Programms ausgewertet.

Für jede Messreihe wurde ein Zellensatz gebaut, die Strom-Spannungs-Kennlinien gemessen und daraus die Effizenz und der Füllfaktor bestimmt. Die Strom-Spannungskennlinien sind in Abbildung 22 abgebildet. Die beste Effizienz $(2,25 \pm 0,25)$ % ergibt sich für einen Spiro-Anteil von 13 vol%. Aus diesem Grund wurden alle Zellen bei den folgenden Messungen mit

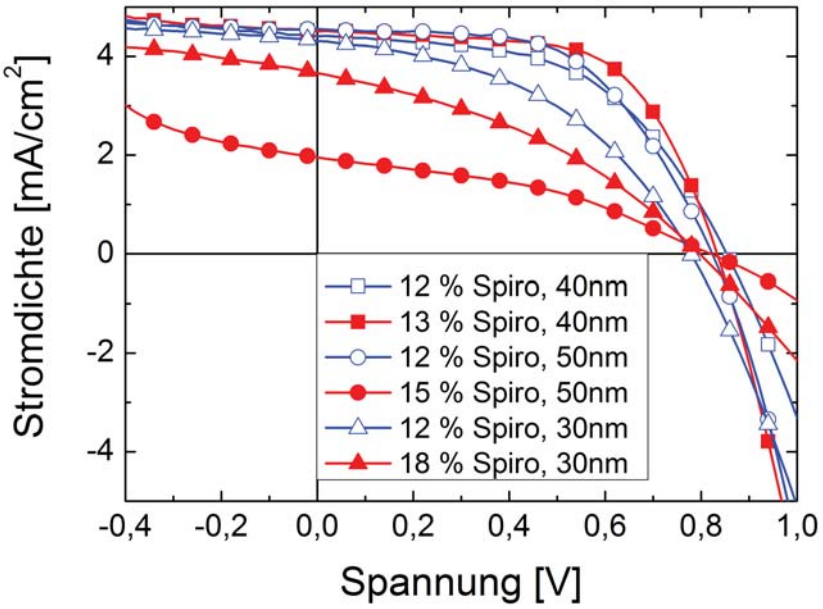
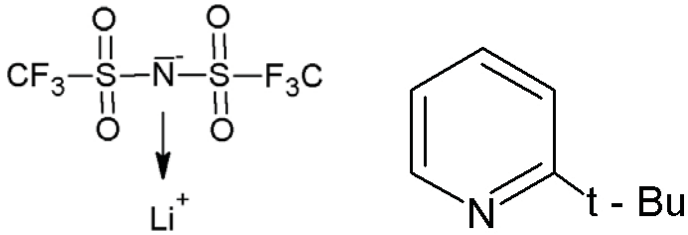


Abbildung 22: Strom-Spannungs-Kurven der Messung „Variation des Spiro-Anteils“.

diesem Spiro-Anteil hergestellt. Die Schichtdicke der Sperrschicht beträgt im optimalen Fall 50 nm. Auch an diesen Richtwert wurde sich bei weiteren Experimenten gehalten.

5.3.2 *Oxidation von Spiro-MeOTAD durch Luftsauerstoff*

Experimente mit Solarzellen ohne das Additiv TBP (Strukturformel in Abbildung 23) haben ergebenen, dass nach dem Erhitzen der Solarzelle ein charakteristisches Band zwischen 450 und 700 nm im Absorptionsspektrum entsteht. Dabei kann schon die Erwärmung durch den Sonnensimulator bei Aufnahme einer IU-Kennlinie ausreichen, um diese Veränderung im Absorptionsspektrum hervorzurufen und diese macht sich bei einigen Solarzellen sogar durch eine Farbveränderung bemerkbar. Der durch Erwärmung entstandene Peak bei der Wellenlänge 530 nm ist auf eine Oxidation des Spiro-MeOTAD zurück-



(a) Li-TFSI (b) TBP

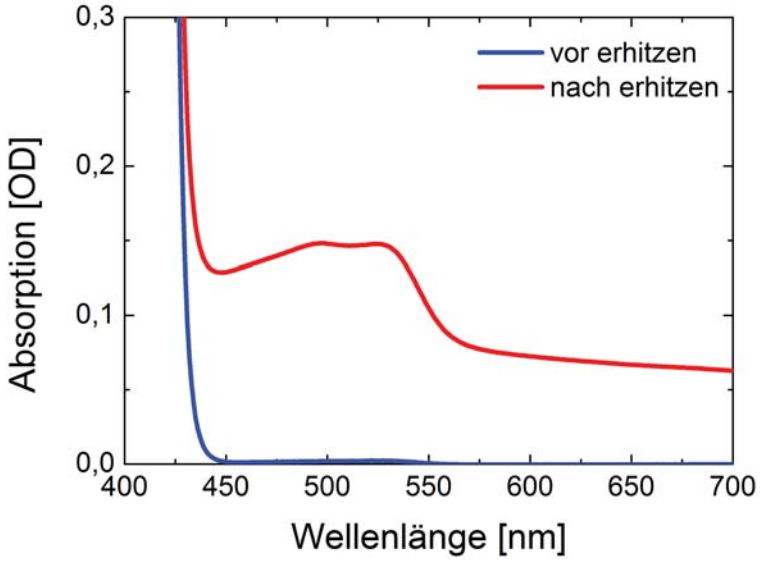
Abbildung 23: Strukturformeln der Additive Li-TFSI (Lithium-bis-trifluoromethanesulfonamide) und TBP (2-tert-Butylpyridin).

zuführen [43]. Weil wir vermuteten, dass Luftsauerstoff bei diesem Vorgang eine Rolle spielt, wurden zwei Lösungen unter verschiedenen Bedingungen hergestellt. Beide Lösungen enthielten zum gleichen Teil Spiro-MeOTAD und Li-TFSI in Xylol (C_8H_{10}) gelöst. Eine der Lösungen wurde unter normalen Bedingungen an Luft hergestellt und erhitzt, die zweite wurde in einer Stickstoff-Atmosphäre unter Ausschluss von Luft hergestellt und erhitzt. Bei beiden Lösungen betrug die Heiztemperatur 120°C und der Zeitraum des Erhitzens ca. 16 Stunden (über Nacht). Zum Vergleich wurden die Absorptionsspektren der Lösungen vor und nach dem Erhitzen aufgenommen (siehe Abbildung 24).

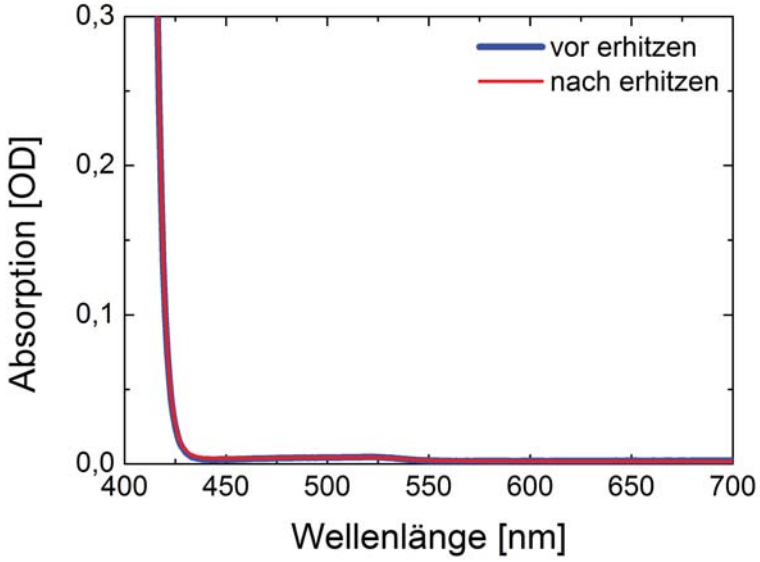
Die Lösung an Luft zeigt den charakteristischen Peak bei 530 nm, wobei die unter Luftausschluss hergestellte Lösung keine Veränderung zeigt. Dies weist darauf hin, dass das Spiro-MeOTAD durch Luftsauerstoff oxidiert wird. Das redox inaktive Lithium-Salz kann nicht zur Oxidation des Spiro-MeOTAD beigetragen haben. Allerdings ist es möglich, dass der Sauerstoff aus dem Lochleiter wegen seines energetisch hoch liegenden HOMO ein Elektron entfernt hat. Diese Reaktion wird durch das Erhitzen deutlich beschleunigt. Daraus ergibt sich die Veränderung im Spektrum, in dem die Absorption des entstandenen Spiro-Kation zu sehen ist. Für die Oxidation ist die Zugabe von Li-TFSI notwenig, Spiro-MeOTAD alleine oxidiert nicht durch Erhitzen. Die Umgebung des Lithium-Salzes scheint beim Spiro-MeOTAD die Abgabe von Elektronen zu begünstigen.

Weil die Zugabe von TBP diesen Vorgang verhindert, ist es möglich, dass entweder TBP selbst mit dem Sauerstoff reagiert und dadurch die Reaktion des Spiro verhindert, oder dass es zusätzliche Elektronen bereitstellt, welche den Lochleiter wieder reduzieren. So weisen nur Zellen ohne TBP nach einiger Lagerungszeit den Absorptionspeak bei 530 nm auf.

Dieses zusätzliches Absorptionsmaximum könnte hilfreich sein, um die Effizienz von Solarzellen weiter zu verbessern. Bei Messungen der externen Quanteneffizienz ist der Spiro-Kation-Peak in den Spektren zu erkennen. Allerdings hat sich in der Anwendung keine Effizienzsteigerung der Zellen ergeben, da bei den meisten Farbstoffen TBP als Additiv gebraucht wird, um gute Effizenzen zu erreichen. Das Fehlen von TBP hatte eine größere Auswirkung auf die getesteten Farbstoffe (Z907, Anhydrid PDI, Anhydrid DBQDI) als das oxidierte Spiro-MeOTAD, sodass trotz der zusätzlichen Absorption durch das Spiro-Kation keine bessere Effizienz erreicht werden konnte. Allerdings ist die Verwendung von oxidiertem Spiro bei Farbstoffsolarzellen, die kein TBP zur Effizienzsteigerung benötigen, denkbar.



(a) Präparation an Luft.



(b) Präparation unter Ausschluss von Luft.

Abbildung 24: Absorptionsspektrum der Lösung „Spiro-MeOTAD plus Li-TFSI“. Beides zu einem Anteil an 3 mmol pro Liter in Xylol gelöst. Das Absorptionsband entsteht nach dem Erhitzen nur bei der Lösung, die an Luft präpariert wurde.

6 AUFBAU EINES QUANTENEFFIZIENZ MESSPLATZES

Die Messung der externen Quanteneffizienz EQE liefert fundamentale Informationen über eine Solarzelle. Anhand des EQE-Spektrums lässt sich der Beitrag des Absorptionsspektrums der Zelle zum Kurzschlusstrom feststellen und es kann die Kurzschlussstromdichte berechnet werden (siehe Gleichung 3.14). Aus diesem Grund hat ein Messplatz zur Bestimmung der EQE eine große Bedeutung in der Solarzellencharakterisierung. Ein solches Experiment wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut, die zugehörige Steuerung programmiert und der Aufbau getestet. Insbesondere wurde dabei auf die besonderen Anforderungen, welche eine Farbstoffsolarzelle an einen solchen Versuchsaufbau stellt, geachtet.

Zunächst möchte ich auf die Funktionsweise des Quanteneffizienz-Messplatzes und die für das Experiment benötigten Komponenten eingehen (6.1). Im Kapitel 6.2 befindet sich eine Dokumentation des Aufbaus des Messplatzes. Im darauf folgenden Kapitel wird auf die Implementierung des Steuerprogramms eingegangen und dieser Abschnitt wird abgeschlossen mit ersten experimentellen Tests (6.6).

6.1 FUNKTIONSWEISE

Wie in den theoretischen Grundlagen (Kapitel 3.2) bereits beschrieben, wird die externe Quanteneffizienz über die wellenlängenabhängige Messung des Kurzschlussstromes und Vergleich mit einer Referenzzelle gemessen und mit Gleichung 3.13 berechnet. Für die Messung wird somit ein Probenhalter benötigt, welcher an den Elektroden der Solarzelle den Kurzschlussstrom abgreift und diesen einem Messgerät zuführt. Der im Experiment verwendete Probenhalter ist in Abbildung 25 zu sehen. Er wird an einen Pixelwechsler angeschlossen, mit dessen Hilfe der Strom einzelner Pixel abgegriffen werden kann. Dieser Pixelwechsler kann über LabVIEW angesteuert werden.

Um den Kurzschlussstrom der Zellen wellenlängenabhängig messen zu können, wird die Zelle mit monochromatischen Licht bestrahlt und für jede Wellenlänge der Strom ausgelesen. Dabei ist darauf zu achten, dass der Raum völlig dunkel ist, da der von der Zelle erzeugte Strom nur von diesem monochromatischen Lichtstrahl stammen soll. Der Lichtstrahl muss dabei immer eine gleich große Fläche der Zelle beleuchten. Aus diesem Grund wird der monochromatische Lichtstrahl durch ein Linsen- und Blendensystem auf die Größe eines Pixels fokussiert. So ist bei jeder Messung die beleuchtete Fläche exakt gleich groß. Der Kurzschlussstrom wird über eine mit dem Computer verbundene Auslese-Einheit ausgelesen. Mit Hilfe eines selbst geschriebenen LabVIEW Programms wird der Kurzschlussstrom graphisch dargestellt und die EQE der Solarzelle daraus berechnet (siehe 6.5).

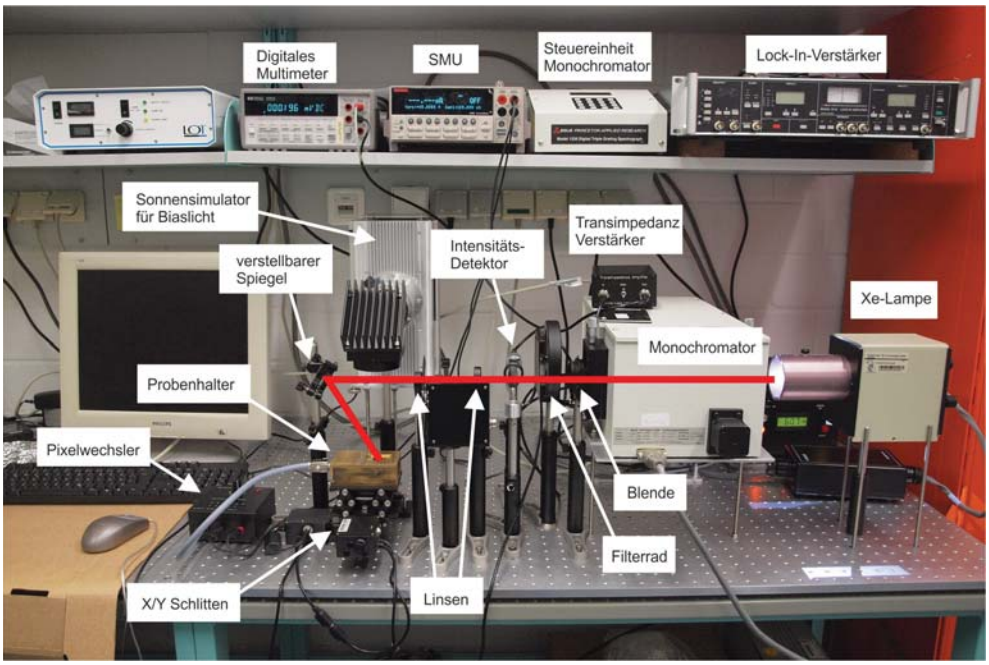


Abbildung 25: Foto des EQE-Messplatzes.

6.2 AUFBAU UND EINZELNE KOMPONENTEN

In diesem Kapitel soll nun im Detail auf den Aufbau und die einzelnen Komponenten des Messplatzes eingegangen werden. Ein Foto des Messplatzes ist in Abbildung 25 gezeigt, eine schematische Skizze ist in Abbildung 26 zu sehen.

Der monochromatische Lichtstrahl für die Beleuchtung der Solarzelle wird mit einer Xenon-Dampflampe (Müller Elektronik-Optik XH100) und einem Monochromator (Model 1235 Digital Triple Grating Spectrograph von Princeton Applied Research) erzeugt. Das Lampenspektrum ist in Abbildung 27 zu sehen. Der Monochromator wird über einer Steuereinheit bedient. Sie ist manuell einstellbar oder kann über GPIB[1] mit dem PC bedient werden.

Für die Messung des Lampenspektrums wurde mit einem feinen Gitter (1200 Linien/mm) im Monochromator gearbeitet und um höhrere Beugungsordnungen zu vermeiden wurden Filter benutzt. Durch das feine Liniengitter wurden die einzelnen Linien des Xenon-Spektrums gut aufgelöst, wie in Abbildung 27 zu sehen ist.

Für das EQE-Experiment ist es wichtig, dass der monochromatische Strahl nur einen kleinen Wellenlängenausschnitt des Spektrums darstellt. Nur so erreicht man eine hohe Auflösung der Messung und gute Genauigkeit für jeden einzelnen Messpunkt. Aus diesem Grund wird für alle EQE-Messungen das feinste, im Gerät verfügbare Gitter mit 1200 Linien/mm verwendet.

1 Der GPIB (General Purpose Interface Bus) wird auch IEEE-Bus genannt. Er ist eine standardisierte Verbindung der Firma Hewlett-Packard mit deren Hilfe bis zu 15 Messgeräte an einem Anschluss am PC angeschlossen werden können.

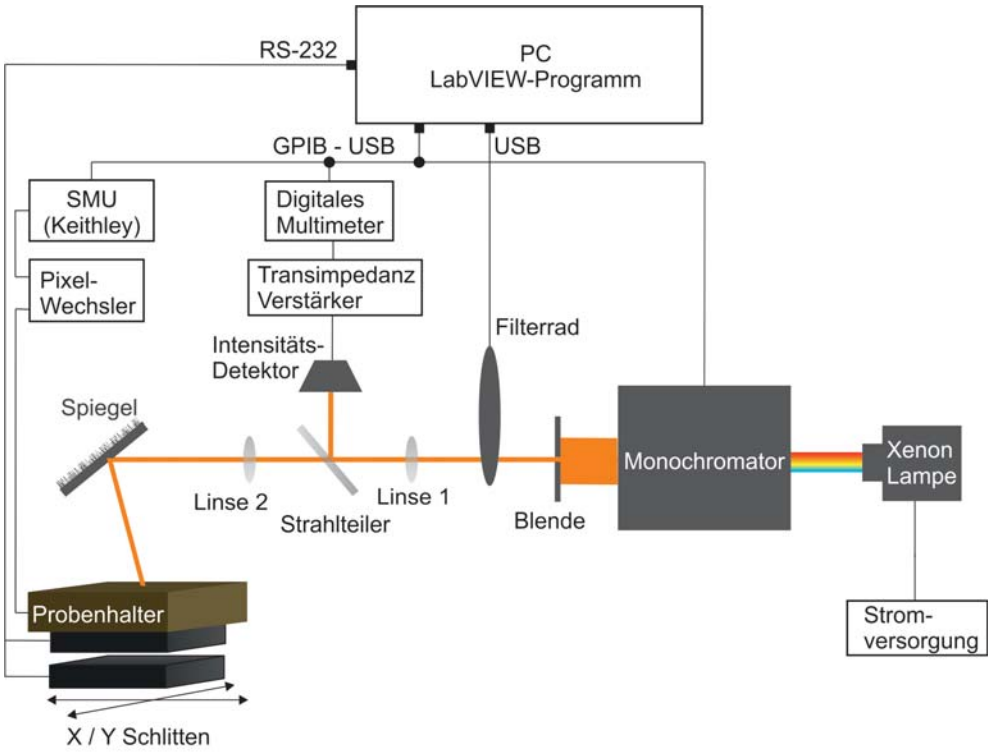


Abbildung 26: Schaltplan der verwendeten Geräte und Strahlengang für die Messung der externen Quanteneffizienz.

Um so viel wie möglich in diesem Experiment zu automatisieren, wurde die Ansteuerung des Monochromators in das EQE-Programm integriert. Durch die Verwendung eines Gitters im Monochromator kommt es zu höheren Beugungsordnungen im Spektrum, wenn keine Filter verwendet werden. Dies lässt sich mit Hilfe folgender Gleichung erklären:

$$n \cdot \lambda = g \cdot \sin \phi \quad , \tag{6.1}$$

wobei n für die Beugungsordnung, λ für die Wellenlänge, g für die Gitterkonstante und ϕ für den Ablenkwinkel steht. Für einen konstanten Ablenkwinkel, also für den aus dem Monochromator austretenden Strahl, bei einem Gitter mit Konstante g, sind somit halbzahlige Vielfache der Wellenlänge (λ, $\lambda/2$, $\lambda/3$, ...) in diesem Strahl mit vertreten. Dadurch befindet sich z.B in einem Strahl von 600 nm auch ein kleiner Anteil von 300 nm (die 2. Beugungsordnung). Um trotzdem in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 1000 nm messen zu können, wird ein Filterrad (FW 102C von Thorlabs) benutzt, welches durch den PC gesteuert verschiedene Kantenfilter in den Strahlengang hinter dem Monochromator einfügt. Die Langpass-Filter zeichnen sich dadurch aus, dass sie unterhalb einer bestimmten Wellenlänge eine hohe Absorption haben und somit nur langwelliges Licht durchlassen. Die Absorptionen der verwendeten Filter ist in Abbildung 28 gezeigt.

Weil der Photostrom einer Solarzelle stark von der einfallenden Lichtintensität abhängig ist, ist es sehr wichtig, eventuelle Schwankungen der Lampe

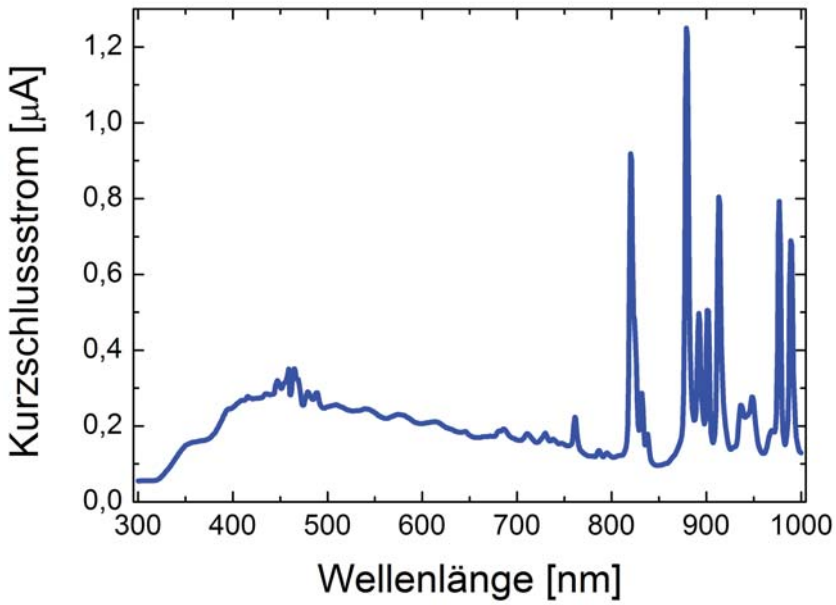


Abbildung 27: Spektrum der Xenon-Lampe mit der Referenzzelle aufgenommen. Die Form des Spektrums weicht wegen der Transmissions-Effizienz des Monochromators zum Teil vom realen Xe-Spektrum ab. Zum Beispiel hat die Reflexionseigenschaft des Gitters, die bei ca. 500 nm maximal ist, einen Einfluss auf die Spektrenform.

zu korrigieren. Zu diesem Zweck wurde in den EQE-Aufbau ein Intensitäts-Detektor integriert. Bei jeder Messung wird der durch die Lampe erzeugte Photostrom einer Si-Diode mitgeschrieben. Wenn die Lampe unterschiedliche Leistungen zwischen der Solarzellen- und Referenzmessung aufweist, kann man so die Messungen korrigieren.

Durch einen Objektträger werden ca. 8 % des monochromatischen Strahls abgeteilt und auf den Detektor reflektiert. Bei dem Detektor handelt es sich wie beim Intensitätsdetektor um eine einfache Si-Photodiode, welche proportional zur Lichteinstrahlung Strom produziert. Dieser Strom wird über einen Transimpedanz-Verstärker in eine Spannung umgewandelt und verstärkt, da das verwendete Digitale Multimeter (Hewlett Packard 34401A) die so entstehenden relativ kleinen Ströme nicht messen kann. Der Verstärker wurde eigens für den Messplatz angefertigt, sein Schaltplan ist im Anhang in Abbildung 60 abgebildet.

Der monochromatische Lichtstrahl wird über einen P01 Spiegel von Thorlabs auf die Probe gelenkt. Dieser Spiegel mit einer Silberbeschichtung reflektiert alle Wellenlängen oberhalb von ca. 300 nm zu nahezu 100 %. Die Zelle im Probenhalter wird nicht direkt angeleuchtet um eine Erweiterung des Messplatzes mit zusätzlicher Sonnensimulator-Beleuchtung zuzulassen. Deswegen ist es mit dem Setup möglich, die Zelle von oben mit einem Sonnensimulator zu beleuchten und die externe Quanteneffizienz der untersuchten Zelle unter Arbeitsbedingungen zu messen. Aufgrund der speziellen Anforderungen an

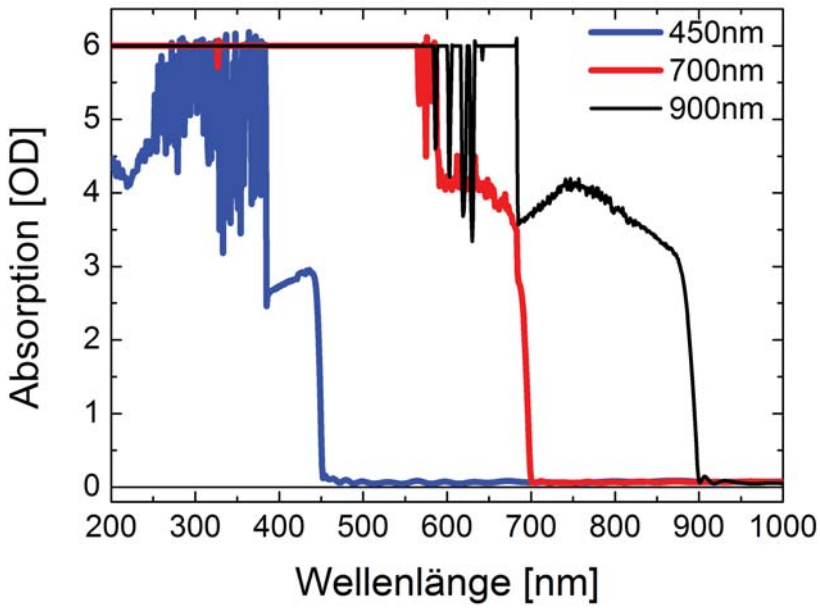


Abbildung 28: Absorptionen der verwendeten Filter. Deutlich ist die Transmission durch die Filter ab den Wellenlängen 450, 700 und 900 nm sichtbar. Die Wellenlängen unterhalb werden stark unterdrückt und durch die geringe Empfindlichkeit des UVvis-Spektrometers sind die Linien bei optischen Dichten oberhalb von 3 sehr verrauscht, denn bei einer OD von drei wird nur $0,1$ % der Eingangintensität transmittiert.

diesen Aufbau für die Messung von Farbstoffsolarzellen ist die Konfiguration mit zusätzlicher Beleuchtung noch nicht realisiert worden, die Überlegungen und nötigen Arbeitsschritte dazu sind in Kapitel 6.8 zu finden.

Um Größenunterschiede der aktiven Fläche zwischen den Solarzellen und der Referenzelle auszugleichen, wird der Lichtstrahl durch eine Blende und zwei plankonvexen Linsen zu einem pixelgroßen Punkt auf die Probenhöhe fokussiert. Durch die Blende geht ein Teil der gesamten Lichtintensität verloren. Sie ist aber nötig um eine Kreisform zu erreichen, da durch den Monochromatorschlitz das Licht in Form eines Streifens gebracht wird und dieser sich schlecht auf einen kleinen Pixel fokussieren lässt.

Die Zelle selbst befindet sich im Probenhalter eingebaut auf zwei linearen Verschiebetischen (T-LS28-M von Zaber Technologies). Diese Verschiebetische können mit einer Präzision von $< 0,4$ µm um maximal 28 mm verfahren werden. Jeder der sechs Pixel der Zelle kann dadurch mit dem Computer angesteuert werden, was die Bedienung und die Reproduzierbarkeit der Messungen erheblich verbessert. Der Probenhalter auf den Verschiebetischen wird mit einem Pixelwechsler verbunden, über den das Messprogramm die Ströme der Pixel nacheinander auslesen kann. Die Kurzschlussströme der Pixel aus dem Pixelwechsler werden über eine SMU (Source-Meter Unit 2400 von Keithley) ausgelesen und die Daten über GPIB- zu USB-Anschluss an den PC übertragen. Der Monochromator, das digitale Multimeter und die

SMU sind alle in Reihe über GPIB verbunden und über einen GPIB- zu USB-Adapter an den Computer angeschlossen.

6.3 KALIBRIERUNG DES MONOCHROMATORS

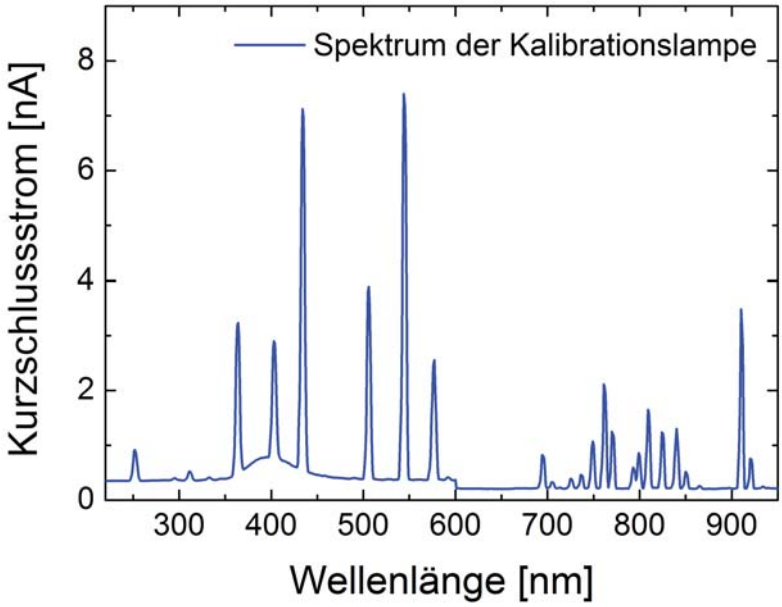


Abbildung 29: Spektrale Linien der Hg-Ar-Kalibrationslampe zur Kalibration des Monochromators. Ab Wellenlänge 600 nm wurde ein Kantenfilter verwendet, wodurch der Offset im Spektrum entstanden ist.

Für die Messung der externen Quanteneffizienz benötigt man eine möglichst genaue Kalibration der Wellenlängen des Monochromators. Es muss also überprüft werden, ob die beim Monochromator eingestellten Wellenlängen auch tatsächlich den vom Gerät ausgegebenen Wellenlängen entsprechen.

Für diese Überprüfung wurde eine Kalibrationslampe (CAL-2000 Mercury Argon Calibration Source) verwendet, welche bekannte Emissionslinien von Quecksilber und Argon aussendet. Diese Lampe wurde frontal vor den Monochromator-Eingang gestellt. Dabei ist es wichtig, dass der Strahl der Kalibrationslampe senkrecht ins Gerät leuchtet, weil bei einer Abweichung vom 90° Winkel das im Monochromator befindliche Gitter auf einer anderen Stelle beleuchtet wird. Dadurch ergibt sich eine Abweichung in der Wellenlänge.

Am Ausgang des Monochromators misst der Referenzdetektor das Spektrum der Kalibrationslampe. Hierfür wurde ein LabVIEW-Programm entworfen, welches den Monochromator ansteuert, ihn durch einen benutzerdefinierten Wellenlängenbereich fahren lässt und den Strom des Detektors ausliest und speichert. Im Monochromator wurde ein Gitter mit 1200 Linien/mm verwendet und beide Schlitze auf die Breite von 1 mm beschränkt, um eine

gute Auflösung[2] der einzelnen, recht eng beieinander liegenden spektralen Linien der Lampe zu erhalten. Ab der Wellenlänge 600 nm wurde ein Kantenfilter verwendet, welcher Licht nur oberhalb einer Wellenlänge von 590 nm transmittieren lässt.

Die spektralen Linien im gemessenen Spektrum der Kalibrationslampe (Abbildung 29) können nun mit den Kalibrationswerten identifiziert und verglichen werden. Dazu wurde eine Tabelle mit den Wellenlängen der gemessenen Peaks und den dazugehörigen Kalibrationswerten erstellt. Weil die Messwerte überwiegend um 1 bis 2 nm von den Kalibrationswerten abweichen, und dies im Rahmen des Messfehlers liegt, der auf 2 nm geschätzt wird, ist der Monochromator bereits vollständig kalibriert und kann für die Messung von externen Quanteneffizienzen verwendet werden.

6.4 DIE REFERENZZELLE

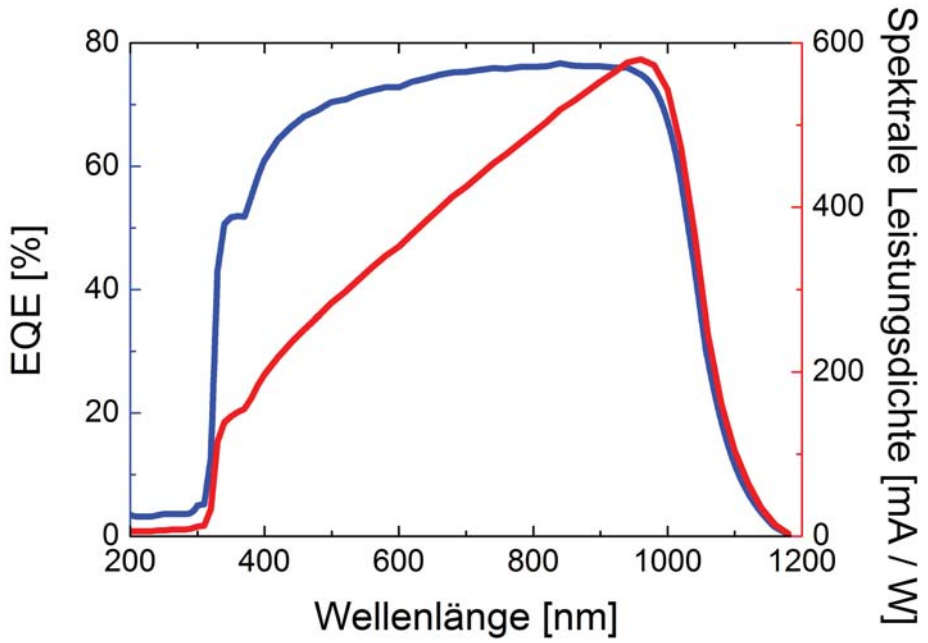


Abbildung 30: Externe Quanteneffizienz (blau) und spektrale Leistungsdichte (rot) der kalibrierten Referenzzelle.

Die Referenzzelle ist genau wie der Intensitätsdetektor eine Silizium-Photodiode (S2387-1010R von Hamamatsu). Sie ist empfindlich für den sichtbaren bis hin zum nahen Infrarot-Bereich. Die Photosensivität der Zelle fängt bei 320 nm an, hat ein Maximum bei 960 nm und lässt deutlich ab 1100 nm nach, wie man der spektralen Leistungsdichte aus Abbildung 30 entnehmen kann. Die aktive Schicht ist quadratisch und beträgt 100 mm^2. Zu dieser Referenzzelle gibt es einen Datensatz über die externe Quanteneffizienz EQE(λ), mit dessen Hilfe die EQE eigener Solarzellen berechnet werden kann. Diese Daten der

2 Auflösungsvermögen des Monochromators liegt bei 3 nm/mm mit einem 1200 g/mm Gitter.

gemessene Spektrallinie / nm	Kalibrationswert [a] / nm
252	253,56
295	296,73
-	302,15
312	313,16
333	334,15
364	365,01
403	404,66
-	407,78
434	435,84
506	2. Ordnung von Peak 253,56
544	546,08
577	576,96
-	579,07
593	2. Ordnung von Peak 296,73
695	696,54
705	706,72
713	710,75
725	727,29
736	738,40
749	750,39
761	763,51
770	772,40
793	794,82
799	800,62
809	811,53
824	826,45
840	842,46
850	852,14
865	876,17
910	912,30
920	922,45

Tabelle 1: Gegenüberstellung der gemessenen Spektrallinien mit den Kalibrationswerten zur Kalibration des Monochromators. Die mit dem Minus „-“ gekennzeichneten Spektrallinien waren in der Intensität so gering, dass sie nicht im gemessenen Spektrum zu identifizieren waren. Der Messfehler betrug geschätzt 2 nm.

a Daten von Avantes, CAL-2000 Hg-Ar-Ligthsource

Referenzzelle sind ebenfalls in Abbildung 30 gezeigt. Sie wurden von Hamamatsu bei einer Arbeits-Temperatur von 25°C aufgenommen. Von 200 bis 400 nm lagen die Daten im 10 nm -Abstand vor, von 400 bis 1180 nm im 20 nm Abstand. Um bei der späteren EQE-Messung unterschiedliche Messabstände zu ermöglichen, wurden die Zwischenwerte mit Origin linear interpoliert.

Für die Verwendung am Messplatz wurde die Referenzzelle in eine Halterung so eingebaut, dass sich ihre aktive Schicht bei der Messung möglichst genau auf der gleichen Höhe befindet, wie die aktive Schicht der zu messenden Solarzelle im Probenhalter. Nur so bleibt die beleuchtete Fläche gleich groß, befindet sich also im richtigen Fokus des Strahls, und die Kurzschlussströme der Referenzzelle und der Solarzellenprobe wurden unter vergleichbaren Bedingungen gemessen.

6.5 DAS STEUERPROGRAMM

Eine Anforderung an den Aufbau des Messplatzes zur externen Quanteneffizienzbestimmung war es, die Messung so weit wie möglich zu automatisieren. Deshalb werden alle Geräte über ein selbstentwickeltes LabVIEW Programm gesteuert und lediglich der Wechsel von Referenzzelle auf die zu messende Solarzelle ist von Hand durchzuführen. Im Anhang A befindet sich eine Bedienungsanleitung und Abbildungen zur Benutzeroberfläche des Programms.

6.6 TEST-MESSUNGEN

Zum Test des Messplatzes stand eine zweite kalibrierte Photodiode mit bekannter EQE zur Verfügung, sowie selbst gebaute Solarzellen mit dem Standardfarbstoff Z907.

Für die Kontrollmessung mit der zweiten kalibrierten Photodiode fand ein Detektor der gleichen Art, wie es die Referenzzelle ist, Verwendung. Mit diesem Detektor wurde eine EQE-Messung durchgeführt, wobei statt der Solarzelle die zweite kalibrierte Photodiode eingesetzt wurde. Weil die kalibrierte Photodiode keinen mit dem Messplatz kompatiblen Probenhalter hatte, wurde die aktive Fläche zwar möglichst genau an die gleiche Position der Referenzzelle gebracht, allerdings beeinhaltete diese Messung trotzdem eine Ungenauigkeit durch einen falschen Abstand und damit eine Abweichung in der beleuchteten Fläche. Die Messung ergab dennoch eine gute Reproduktion des EQE-Spektrums der kalibrierten Photodiode, wodurch das richtige Arbeitsprinzip des Messplatzes verifiziert wurde.

Die Messung der Solarzellen mit dem Standardfarbstoff Z907 konnte die Daten aus dem Artikel [26] reproduzieren, wo die Solarzellen auch ein EQE-Maximum bei ca. 45 % erreicht haben. Wie in Abbildung 31 gezeigt, erreichte die vermessene Zelle nach mehrmaligem Messen eine bessere Effizienz, wobei die Messungen einen zeitlichen Abstand von 30 Minuten hatten. Genau dies ist auch bei der Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinie zu beobachten. Wird bei der Farbstoffsolarzelle die IU-Kennlinie über einen Zeitraum von einer halben Stunde wiederholt gemessen, verbessert sich die Effizienz erheblich (siehe Tabelle 2). Der genaue Grund für diese Verbesserung lässt sich wegen

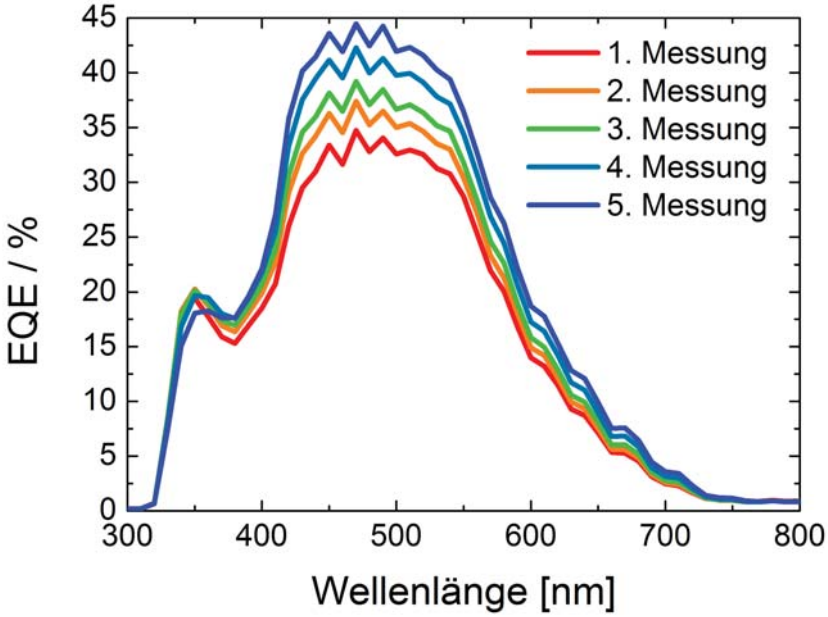


Abbildung 31: EQE einer Z907-Zelle nach mehrmaligem Messen.

Messung	Richtung	V_{oc} / mV	I_{sc} / mA	Effizienz / %	FF
1	- nach +	800	1,1	1,8	0,29
1	+ nach -	780	0,5	2,3	0,76
2	- nach +	780	1,0	2,7	0,49
2	+ nach -	780	0,8	2,8	0,60
3	- nach +	760	9,3	3,2	0,63
3	+ nach -	760	9,9	3,0	0,56

Tabelle 2: Solarzellenparameter der Solarzelle mit Z907.

der sehr komplexen Prozesse in der Farbstoffsolarzelle nur schwer feststellen. Eine Vermutung ist unter anderem, dass durch die angelegte Spannung und die fließenden Ströme eine Umordnung in der aktiven Schicht stattfindet, welche die Effizienz steigert. Zum Beispiel könnte durch die Wärme des Sonnensimulators das Li-TFSI im Spiro beweglicher werden. Allerdings ist die Wärmeentwicklung bei der EQE-Messung vernachlässigbar. Vielleicht spielen bei der Messung entstehende Raumladungen eine Rolle, welche die Additive, den Lochleiter oder den Farbstoff über einen längeren Zeitraum so beeinflussen, dass sich eine günstigere Anordnung in der Schicht bildet und Ladungen besser injiziert werden oder weniger Rekombination stattfindet.

6.7 FEHLERQUELLEN

Bei der Messung der externen Quanteneffizienz treten durch die Messapparatur Fehler auf, welche über eine Fehlerrechnung korrigiert werden können.

Der Fehler auf den Kurzschlusstrom der Referenzzelle $\Delta I_{sc,Ref}$ lässt sich über eine Hintergrundmessung ermitteln. Für eine exakte Messung muss die Hintergrundstrahlung, die durch Lichtquellen wie die Xe-Lampe selbst und leuchtende Displays in den Geräten entstehen kann, berücksichtigt werden. Die Hintergrundstrahlung der Referenzzelle beträgt, bei gleichen Messbedingungen, immer $\Delta I_{sc,Ref} = 53,6$ nA. Dieser Wert wurde gemessen, indem alle Geräte wie beim EQE-Experiment eingeschaltet waren und nur der monochromatische Lichtstrahl geblockt wurde. Dies ist mit einem Hebel am Monochromator möglich, sodass kein weiteres Element, welches Schatten werfen könnte, zum Strahlblockieren verwendet werden musste.

Auch der Kurzschlussstrom der Zelle $\Delta I_{sc,Zelle}$ ist fehlerbehaftet. Um diesen Fehler zu berechnen, benötigt man eine Korrektur der Hintergrundstrahlung. Allerdings ist der Korrekturwert, je nach Leistung der vermessenen Zelle, verschieden. Wird der aus dem Monochromator kommende Strahl blockiert, beträgt der durch den Hintergrund verursachte Fehler für die in Abbildung 31 vermessene Zelle $K_{Background} = 1,0$ nA. Zusätzlich zu diesem Fehler ist zu berücksichtigen, dass eine Unsicherheit durch eine nicht optimale Strahlposition auf dem Pixel entsteht. Weil vor jeder Messung der Fokus des monochromatischen Lichtstrahls auf der Zelle von Hand justiert wird, gibt es bei Abweichungen im Kurzschlusstrom, der in einem Bereich von $K_{Pixelfehler} = 5$ % variiert.

Daraus ergibt sich für den Fehler $\Delta I_{sc,Zelle}$, der rein durch den Messaufbau verursacht wird, folgende Berechnung:

$$\Delta I_{sc,Zelle} = K_{Background} + K_{Pixelfehler} \cdot I_{sc,Zelle} \quad . \tag{6.2}$$

Wenn der externe Quanteneffizienz Datensatz der kalibrierten Referenzzelle als fehlerlos angenommen wird, und die Größen $I_{sc,Zelle}$ und $I_{sc,Ref}$ fehlerbehaftet sind, ergibt sich der Fehler für die externe Quanteneffizienz $EQE(\lambda)$ nach Gaußscher Fehlerfortpflanzung zu

$$\Delta EQE(\lambda) = EQE_{Ref}(\lambda) \cdot \frac{I_{sc,Zelle}(\lambda)}{I_{sc,Ref}(\lambda)} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta I_{sc,Zelle}(\lambda)}{I_{sc,Zelle}(\lambda)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I_{sc,Ref}(\lambda)}{I_{sc,Ref}(\lambda)}\right)^2} \quad . \tag{6.3}$$

Ein weiterer Fehler ist in den Spektren durch Peaks bei Wellenlängen um 450 bis 500 nm zu sehen. Diese Peaks sind Artefakte aus dem Xe-Lampen-Spektrum. Weil die Berechnung der externen Quanteneffizienz unabhängig vom Lichtquellen-Spektrum ist, muss dies ein Fehler in der Messapparatur sein. Möglicherweise liegt der Ursprung dieser Ungenauigkeit im Monochromator, der bei wiederholter Messung nicht immer exakt die gleiche Wellenlänge ausgibt. Dies macht sich nur bei hohen Peakintensitäten bemerkbar, weil dort eine Wellenlängenabweichung von nur 2 nm schon einen großen Unterschied in der Strahlintensität ausmachen kann.

Es gibt mehrere Möglichkeiten diesen Fehler zu beheben. Durch eine Vergrößerung der Spalteinstellung am Monochromatoreingang oder der Benutzung

eines gröberen Gitters können die Peakbreiten vergrößert und ihre Auflösung verringert werden. Allerdings bewirkt dies auch eine Vergrößerung des Messfehlers auf die Wellenlänge, weshalb bei den Messungen darauf verzichtet wurde.

Eine weitere Möglichkeit die Messartefakte zu entfernen ist es, eine andere Lampe mit einem kontinuierlicherem Spektrum zu verwenden, oder einen exakter arbeitenden Monochromator.

6.8 AUSBLICK

Der Messplatz zur Bestimmung von externen Quanteneffizienzen ist so konzipiert, dass die Möglichkeit besteht, auch die EQE von Solarzellen zu messen, die mit der Intensität einer Sonne bestrahlt werden. Dadurch sind zusätzliche Informationen über die Quanteneffizienz der Zelle unter tatsächlichen Arbeitsbedingungen erhältlich. Dazu wird die Zelle schräg von oben mit dem monochromatischem Licht angestrahlt und zusätzlich senkrecht über einen Sonnensimulator (siehe Abbildung 25). Um aus dem Kurzschlussstrom der Zelle den Strom herauszufiltern, welcher durch den monochromatischen Lichtstrahl produziert wurde, muss der monochromatische Strahl mit einem Chopper moduliert und das Signal über einen Lock-In-Verstärker ausgelesen werden. Dieser Verstärker liest aus dem Kurzschlussstrom genau das Signal heraus, welches mit der gleichen Frequenz wie der Chopper schwingt.

Allerdings ergibt sich bei Farbstoffsolarzellen die Schwierigkeit, dass sie nach dem Einschalten einer Lichtquelle erst eine gewisse Zeit benötigen, bis sie maximalen Strom erzeugen. Diese Antwortzeit hängt von der Elektronenkonzentration im TiO_2 ab und kann unter Beleuchtung länger als 1 s sein. Dieser Effekt tritt bei der EQE- und auch bei der IU-Messung auf und wurde in einigen Veröffentlichungen untersucht [14], [22]. Diese lange Antwortzeit der Farbstoffsolarzellen macht die EQE-Messung unter Beleuchtung etwas schwieriger, da der Lock-In-Verstärker nicht nur ein sehr schwaches, sondern auch ein sehr langsam moduliertes Signal herausfiltern muss.

Die Ansteuerung des Lock-In-Verstärkers ist bereits im EQE-Messprogramm integriert und kann über die Wahl der Messmethode ausgewählt werden. Folgende Arbeitsschritte sind noch nötig, um die Messung zu ermöglichen:

Um das Signal richtig auslesen zu können, muss der Kurzschlusstrom der Solarzelle über einen weiteren Transimpedanzverstärker verstärkt und in eine Spannung umgewandelt werden. Als Chopper ist möglicherweise ein Shutter geeignet, welcher eine variable Schließzeit von länger als einer Sekunde haben sollte. Für die optimale Frequenz sind Tests notwendig.

Weiterhin muss geprüft werden, ob es dem Lock-In-Verstärker möglich ist, das langsam modulierende Signal herauszufiltern.

Durch die Schaltung des Transimpedanzverstärkers wird ein Widerstand an die Solarzelle angelegt, welcher die Zelle aus ihrem Arbeitspunkt herausholt und dadurch wird ein anderer Kurzschlussstrom gemessen. Um diesen Fehler zu korrigieren, muss an die Schaltung eine variable Spannung angelegt werden, welche diesen Effekt gegenregelt. Optimalerweise ist diese Spannung,

z.B. aus einer mit LabVIEW ansprechbaren Spannungsquelle (NI USB-6211), für jede gemessene Zelle einzeln einstellbar.

Mit diesen Erweiterungen und zusätzlichen Tests ist die Aufnahme von EQE-Kurven unter Beleuchtung mit einer Sonne durchführbar.

Teil III

PHOTOPHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNG VON RYLENDIIMIDEN UND -ANHYDRIDEN

7 RYLENDIIMIDE

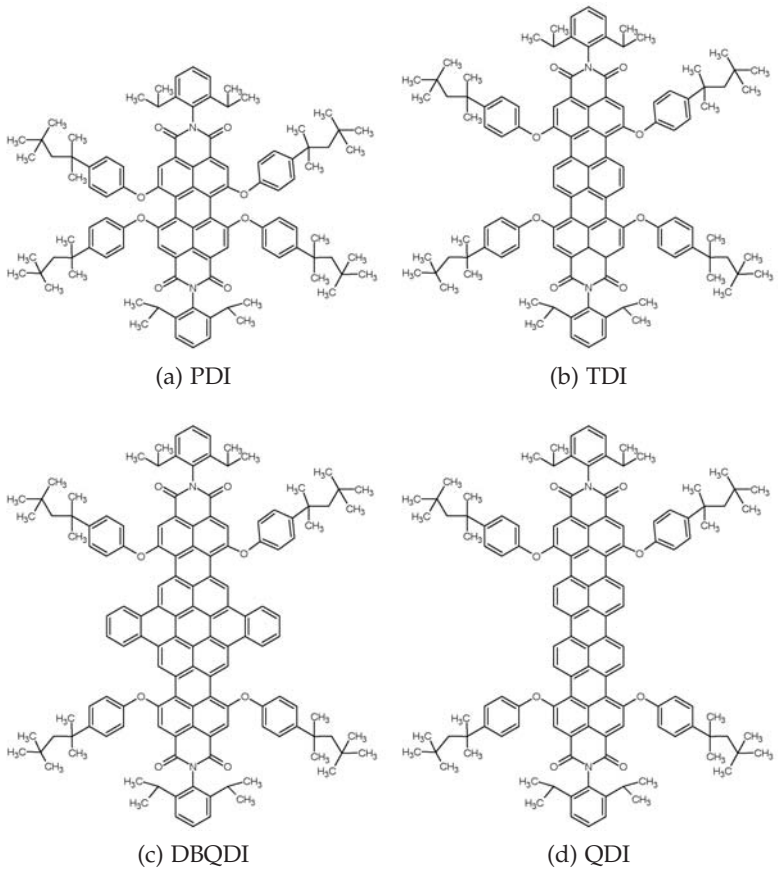
Der Farbstoff (Photosensibilisator) ist das zentrale Element zur Stromerzeugung in der DSSC und muss deshalb gewisse Anforderungen erfüllen: Das Absorptionsspektrum sollte möglichst breit sein und mit dem Sonnenspektrum überlappen. Für die Adsorption an die Halbleiteroberfläche benötigt der Farbstoff eine Ankergruppe. Solche Gruppen können z.B. -COOH, -H_2PO_3 und Anhydrid-Gruppen sein. Für die Injektion der Ladungen und die Farbstoffregeneration sollten die HOMOs und LUMOs der Farbstoffe eine geeignete energetische Lage besitzen. Das LUMO muss oberhalb des Leitungsbands des Halbleiters TiO_2 liegen, das HOMO unterhalb der elektronischen Zustände des Lochleiters. Weitere Anforderungen an den Farbstoff für eine Solarzelle sind Photostabilität, elektrochemische Stabilität und thermische Stabilität. Nur dadurch ist die Nutzung des Photosensibilisators über einen langen Zeitraum möglich.

Die in den folgenden Kapiteln untersuchte Farbstoffreihe der Rylene erfüllt diese Kriterien. Um die Zusammenhänge zwischen der chemischen Struktur, den photophysikalischen Eigenschaften der Farbstoffe und ihrer Performance in den Solarzellen zu ergründen, wurden Methoden wie transiente (TA) und steady-state photoinduzierte Absorption (PIA), sowie zeitaufgelöste Photolumineszenz-Spektroskopie verwendet. Dadurch ergeben sich Erkenntnisse über die Dynamiken der Ladungsgeneration und -rekombination der Farbstoffe in DSSCs.

Zunächst wurden die Absorptions- und Emissionsspektren der Rylendiimide in Lösung untersucht (Kapitel 7.1) und im Abschnitt 8.1 eine Auswahl der Rylenanhydride in DSSC-Strukturen präpariert und analysiert.

7.1 ABSORPTIONS- UND EMISSIONSSPEKTREN DER RYLENDIIMIDE

Die Strukturformeln der Rylendiimide sind in Abbildung 32 zu sehen. Von PDI, TDI bis QDI wurde das konjugierte System immer um eine Naphtalin-Einheit erweitert, das DBQDI ist zusätzlich an der bay-Position phenylsubstituiert. Die Farbstoffe wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. K. Müllen entwickelt und ihre Synthese und grundlegenden chemischen Eigenschaften sind in [5], [6], [33] beschrieben. Die Auswirkung der Verlängerung des π-Systems der Moleküle auf die Absorption und Emission ist in Abbildung 33 gezeigt. Die Absorption bei gleicher Konzentration nimmt von PDI über TDI zu QDI zu. Außerdem verschiebt sich das Absorptionspektrum weiter ins Rote, je größer das Molekül wird. Beim DBQDI dagegen bewirken die zusätzlichen Benzol-Einheiten eine Abschwächung der Absorption im Vergleich zum QDI und das Absorptionsspektrum ist relativ dazu blau-verschoben. Diese Verschiebungen der Spektren sind auf die Veränderung der Größe der konjugierten Systeme zurückzuführen. Zudem sinkt die Löslichkeit mit der Größe des Moleküls. PDI, TDI und DBQDI sind gut löslich, QDI löst sich dagegen schlechter. Für die im nächsten Kapitel beschriebenen Experimente wurden die Farbstoffe in Toluol bei Konzentrationen von 0,1 mM oder kleiner



(a) PDI (b) TDI

(c) DBQDI (d) QDI

Abbildung 32: Strukturformeln der Rylendiimide PDI, TDI, DBQDI und QDI.

gelöst. Durch diese geringen Konzentrationen wird Aggregatbildung vermieden. Aggregate bilden sich, wenn zwei identische Moleküle sich räumlich sehr nahe kommen, sie aber keine chemische Bindung eingehen. Durch die räumliche Nähe der Moleküle und die daraus resultierende Wechselwirkung der π-Elektronensysteme bilden sich Zwischenniveaus und durch diese zusätzlichen energetischen Übergänge wird das Spektrum bei den Hauptmaximas verbreitert und die Oszillatorstärke nimmt ab. Anhand dieser Merkmale lässt sich Aggregatbildung erkennen. Sie trat bei den untersuchten Lösungen nicht auf.

Aufgrund der erhöhten optischen Dichte der größeren Moleküle im Vergleich zum PDI wird auch eine bessere Absorption des Sonnenspektrums erwartet. Faltet man die Absorptionsspektren mit dem Sonnenspektrum und berechnet die Fläche der Integrale, so ergibt sich für die Absorption des QDI der größte Überlapp mit dem AM1,5G-Spektrum. Die berechneten Werte sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Daraus kann man bei alleiniger Berücksichtigung der Lichtausbeute schließen, dass das QDI am besten für Solarzellen geeignet sein müsste.

Ein Vergleich der Fluoreszenz der Moleküle zeigt einen gegenläufigen Trend. Hierzu wurden PLQE-Messungen (PLQE = Photoluminescence Quantum Efficiency) durchgeführt. Die PLQE gibt die Wahrscheinlichkeit an, wie stark ein angeregter Zustand über strahlende statt nichtstrahlende Übergänge

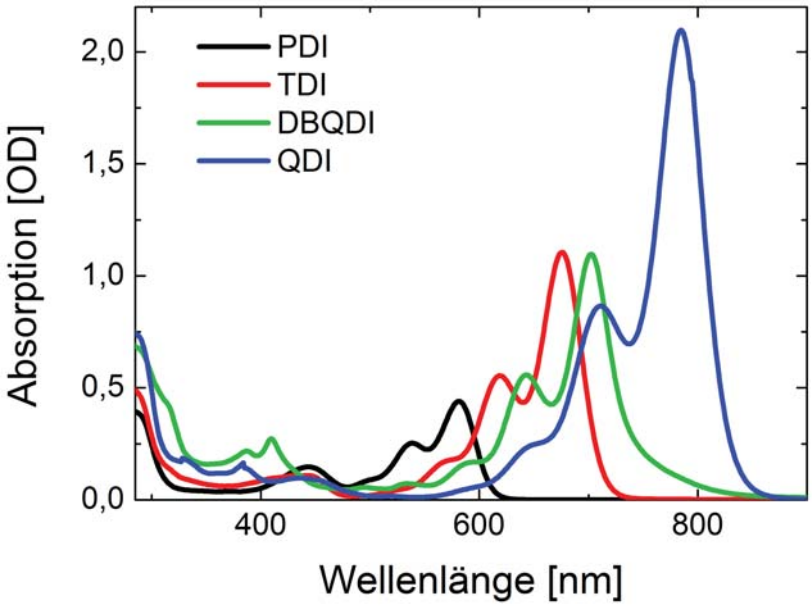


Abbildung 33: Absorptionsspektren der Rylendiimide zu 0,1 mM in Toluol gelöst.

zerfällt. Die Ergebnisse der PLQE-Messungen der Rylendiimide sind in Tabelle 3 aufgeführt. Das PDI ist mit einem Wert von 99 % ein sehr guter Fluoreszenz-Emitter, das QDI mit 3% überhaupt nicht. Mit der Erweiterung des QDI Moleküls an der kurzen Achse ergibt sich beim DBQDI wiederum ein erhöhter PLQE Wert von 40 %. Das DBQDI emittiert folglich mehr Photonen als das QDI.

Bei Betrachtung der Form der Absorptions- und Emissionsspektren der Farbstoffe in Lösung in Abbildung 34 ist bei allen Rylendiimiden ein Absorptions- und Emissionsmaximum mit mehreren vibronischen Banden sichtbar. Beide Spektren folgen nahezu einer Spiegelsymmetrie, wobei die $0-0$ Übergänge immer um 20 bis 30 nm verschoben sind. Lediglich beim QDI ist die Seitenschulter in der Emission nicht zu sehen, der Grund dafür kann die nur noch schwache Sensitivität des Messgerätes bei Wellenlängen oberhalb von 850 nm sein. Auch die wellenförmige Verrauschung des Emissionsspektrums des TDI's ist ein Messartefakt. Bei niedrigen Konzentrationen ist das Signal zu Rauschverhältnis nicht mehr ideal. Allerdings sollte bei jeder Photolumineszenzmessung immer darauf geachtet werden, dass die Konzentration in einer 1 mm Küvette eine optische Dichte von 0,3 nicht übersteigt, da sonst Selbstabsorption auftritt und der Farbstoff seine eigene Emission wieder reabsorbiert. Zudem wird mit geringeren Konzentrationen der Farbstofflösung die Bildung von Aggregaten, wie oben bereits beschrieben, verhindert.

Bei genauerem Blick auf die Abstände der Emissions- und Absorptionshauptmaxima ist zu sehen (Tablle 3, 3. Zeile), dass beim DBQDI der Abstand (Stokes Shift) am geringsten ist. Das Lösungsmittel ist zum Teil mitverantwortlich für diesen Abstand (Solvatochromismus), wie in den theoretischen

	PDI	TDI	DBQDI	QDI
Überlapp	$0,5 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^7$
PLQE [a] / %	99	90	40	3
Abstand der Maxima / nm	30	30	17	26
HOMO [b]	$-3,8$	$-3,8$	–	$-3,7$
LUMO [b]	$-5,8$	$-5,4$	–	$-4,9$
Bandlücke (berechnet) / eV	2,08	1,80	1,74	1,56

Tabelle 3: Der Überlapp beschreibt die integrierten Flächen der Spektren der Rylendiimide über die Faltung Sonnenspektrum∗molarer Absorptionskoeffizient ϵ. In der zweiten Zeile sind die PLQE-Werte der Farbstoffe zu sehen. Die 3. Zeile zeigt den Abstand (in nm) der Hauptmaxima der Emission und Absorption. Zeile 4 und 5 geben die energetische Lage der Zustände der Farbstoffe an und in der letzten Zeile sind die Werte der aus den Spektren berechneten Bandlücken zu sehen.

a Die Werte sind aus [6],[28] entnommen.
b Die Werte sind aus [31] entnommen.

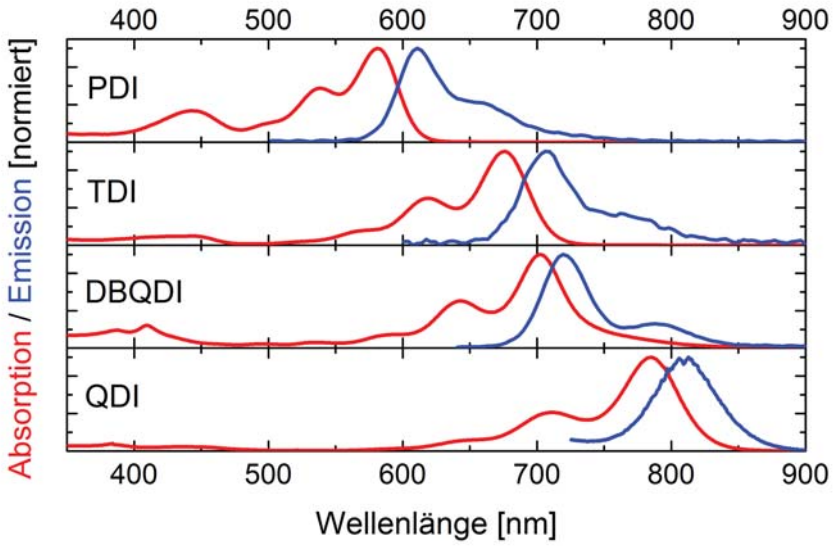


Abbildung 34: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der Rylendiimide in Toluol gelöst.

Grundlagen bereits beschrieben wurde. Allerdings sind alle Farbstoffe in dem gleichen Lösungsmittel gelöst und somit miteinander vergleichbar. Der kleinere Stokes-Shift mit zunehmender Molekülgröße ist eine Konsequenz der starren Struktur der Moleküle.

Sind die Absorptions- und Emissionsspektren spiegelsymmetrisch und wird Solvatochromismus vernachlässigt, ist aus dem Schnittpunkt der beiden Kurven die Energie der Bandlücke zwischen HOMO und LUMO berechnenbar [21]. Je spiegelsymmetrischer die Spektren sind, umso exakter ist die Methode, weil die beiden $0-0$ Übergänge übereinander liegen und keine Relaxationsprozesse eine Abweichung hervorrufen. Aufgrund des in diesen Daten vorhandenen Stokes Shift lassen sich die Bandlücken nur näherungsweise bestimmen.

Für jeden der vier Farbstoffe wurde der Schnittpunkt der $0-0$ Übergänge ermittelt und die zugehörige Wellenlänge über $E = hc/\lambda$ in Energie umgerechnet. Die auf diese Weise berechneten Werte sind in Tabelle 3 aufgelistet. Zusätzlich sind auch die bekannten Daten der HOMO und LUMO eingetragen. Ein Vergleich beider Daten macht deutlich, dass die berechneten Bandlücken mit den Literaturwerten näherungsweise übereinstimmen. Die Bandlücke des PDI weicht nur um $0,08$ eV vom Literaturwert ab, beim TDI sind es $0,20$ eV und beim QDI $0,36$ eV. Für das DBQDI sind keine Daten bekannt. Die Abweichung beim QDI lässt sich auf die schlechte Spiegelsymmetrie der beiden Spektren zurückführen. Vegleicht man die Farbstoffe untereinander, so verkleinert sich die Bandlücke kontinuierlich von PDI zu QDI, wobei die Lage des HOMO nahezu konstant bleibt und das LUMO abgesenkt wird.

7.2 LEBENSDAUER DER PHOTOLUMINESZENZ DER RYLENDIIMIDE

Ein erster Schritt einen Einblick in die Absorptions- und Emissionsmechanismen der Rylendiimide zu erhalten ist die Photolumineszenz (PL) zeitaufgelöst zu beobachten. Eine Beschreibung der Messmethode ist in Kapitel 5.1.2 zu finden. Von jedem Farbstoff wurde eine Lösung in Toluol (Konzentration: $0,01$ mM) hergestellt und in 1 mm dicke Küvetten gefüllt. Diese Lösungen wurden der Reihe nach im Streak-Kamera-Setup mit geeigneten Wellenlängen angeregt und die Photoluminseszenz zeitaufgelöst detektiert. Die Farbstoffe PDI und TDI wurden bei 500 nm angeregt, DBQDI bei 700 nm und QDI bei 380 nm.

Die Messung ergab für jedes der Moleküle ein Emissionsspektrum wie in 34 gezeigt. Die Auswertung des zeitlichen Signals ist in Abbildung 35 zu sehen. Um den mono-exponentiellen Verlauf der Signale zu verdeutlichen ist die Y-Achse (PL Intensität) logarithmisch dargestellt. Außerdem wurden die Daten normiert und auf die Nullzeit verschoben. An jede Kurve wurde mit Origin ein mono-exponentieller Fit der Form

$$f(x) = A \cdot e^{-x/\tau} \tag{7.1}$$

angepasst, wobei x der Zeit, und A der Amplitude, bzw. der Anfangsintensität entspricht. Die Werte der so bestimmten Lebensdauern sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

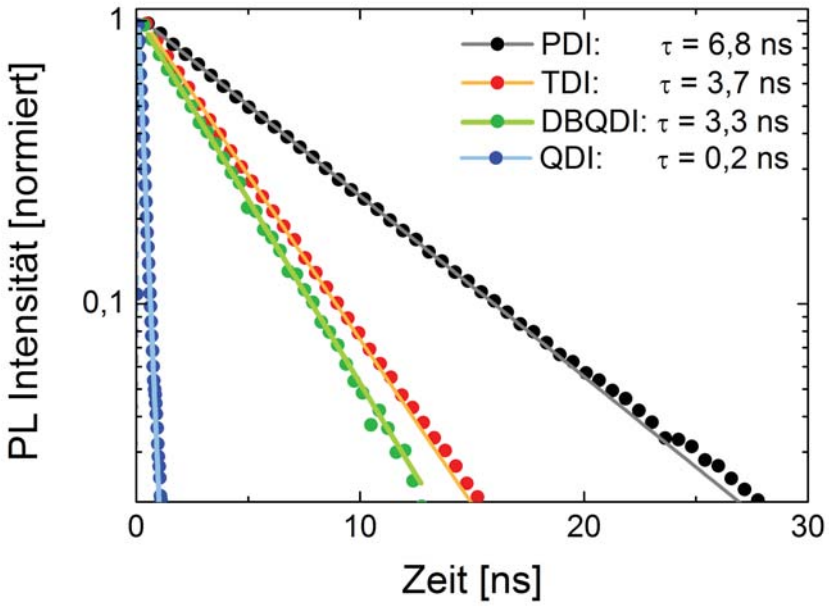


Abbildung 35: Zerfall der Photolumineszenz der Rylendiimide in Toluol Lösung und daraus bestimmte Lebensdauern τ der Zustände.

Parameter	PDI	TDI	DBQDI	QDI
τ / ns	6,8	3,7	3,3	0,2

Tabelle 4: Über einen mono-exponentiellen Fit bestimmte PL Lebensdauern der Rylendiimide.

Die auf diese Weise bestimmte Lebensdauer für das PDI $\tau_{PDI} = 6,8$ ns liegt im typischen Bereich eines Perylendiimids. Auch die Lebensdauer des TDI $\tau_{TDI} = 3,7$ ns ist in der Literatur zu finden [13]. In dieser Veröffentlichung wurden die Lebensdauern der Diimide PDI und TDI ohne die seitlichen Substituenten untersucht. Dort wurden die Lebensdauern beim PDI auf $\tau_{PDI,Lit.} = (4,5 \pm 0,1)$ ns und beim TDI auf $\tau_{TDI,Lit.} = (3,5 \pm 0,1)$ ns bestimmt. Damit weichen die Lebensdauern um 34 % beim PDI und um 6 % beim TDI voneinander ab. Diese Diskrepanz zwischen den Messergebnissen lässt sich auf die fehlenden Seitenketten zurückführen. Durch die Sauerstoffatome in den Seitenketten wird die elektronische Struktur der Diimide verändert und kann zu anderen Lebensdauern der Photolumineszenz führen. Scheinbar hat das Fehlen der Substituenten beim PDI eine größere Auswirkung als beim TDI.

Eine weitere Möglichkeit für die Abweichung ist die Auswirkung von Selbstabsorption. Um dies Auszuschließen wurden die Messungen mit verdünnten Lösungen erneut durchgeführt. Weil die Ergebnisse identisch waren, kann der Einfluss von Reabsorption ausgeschlossen werden.

Zerfallskonstante	PDI	TDI	DBQDI	QDI
k_{ns}	$4,94 \cdot 10^5$	$9,55 \cdot 10^6$	$7,48 \cdot 10^7$	$3,83 \cdot 10^9$
k_s	$1,47 \cdot 10^8$	$2,58 \cdot 10^8$	$2,24 \cdot 10^8$	$3,55 \cdot 10^8$

Tabelle 5: Zerfallskonstanten der Rylendiimide mit den Gleichungen 7.4,7.5 berechnet.

Aus der Kenntnis der PL Lebensdauer und der PLQE lassen sich die Ratenkonstanten der nichtstrahlenden k_{ns} und strahlenden k_s Zerfälle berechnen. Für die PLQE gilt:

$$\Phi = \frac{k_s}{k_s + k_{ns}} \tag{7.2}$$

Außerdem lässt sich die PL Lebensdauer, welche aus der Summe aller strahlenden und nichtstrahlenden Prozesse entsteht, wie folgt beschreiben:

$$\tau = \frac{1}{k_s + k_{ns}} \tag{7.3}$$

Man erhält zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten, d.h. es existiert eine Lösung dieses Gleichungssystems. Die vereinfachten Lösungsgleichungen sind

$$k_{ns} = \frac{1 - \Phi}{2\tau\Phi + \tau} \tag{7.4}$$

$$k_s = \frac{1}{\tau} - k_{ns} \tag{7.5}$$

Für jedes Rylendiimid wurden die PLQE-Werte Φ und Lebensdauern τ eingesetzt und damit die Zerfallskonstanten berechnet (siehe Tabelle 5). Vergleicht man die Zerfallsraten der nichtstrahlenden und strahlenden Übergänge, gilt näherungsweise:

- PDI : $k_{ns} << k_s$
- TDI : $k_{ns} < k_s$
- DBQDI: $k_{ns} \approx k_s$
- QDI : $k_{ns} > k_s$

Während beim PDI die nichtstrahlenden Übergänge eine vergleichsweise kleine Zerfallsrate haben, fallen die nichtstrahlenden Übergänge beim TDI und DBQDI stärker ins Gewicht. Durch die kurze Lebensdauer beim QDI und auch die ineffiziente PLQE ergibt sich eine höhere Zerfallsrate für nichtstrahlende Übergänge als für strahlende. Es finden also mehr strahlungslose Übergänge im Molekül statt, je größer das konjugierte System ist. Die Erweiterung an der bay-Position beim DBQDI vermag es, diesen Effekt zu vermindern und das Verhältnis der strahlenden und nichtstrahlenden Zerfälle ist ungefähr gleich. Der große Anteil an strahlungslosen Übergängen beim QDI kann durch

innere Konversion entstehen. Bei diesem Prozess gehen angeregte Zustände ohne Licht zu emittieren in die höheren vibronischen Banden der niedriger gelegenen Zustände über.

Wie im folgenden Kapitel 7.3 nachgewiesen wird, hat das DBQDI auch Triplettzustände. Bei diesem Farbstoff kann zusätzlich zur internen Konversion auch Intersystem Crossing (ISC) zu Triplettzuständen stattfinden und dadurch werden zusätzliche nichtstrahlende Übergänge ermöglicht.

7.3 TRANSIENTE ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE DER RYLENDIIMIDE

Im vorherigen Kapitel wurden die Emissionseigenschaften der Rylendiimide untersucht. In diesem Abschnitt wird die photoinduzierte Absorption der Farbstoffe zeitaufgelöst betrachtet um Erkenntnisse über den Zerfall der angeregten Zustände zu erhalten. Eine kurze Beschreibung dieser Messmethode ist in Kapitel 5.1.3 zu finden.

Für diese Experimente wurden die Farbstoffe in Toluol gelöst und in 1 mm dicke Küvetten gefüllt. Für die geeignete Konzentration gelten die gleichen Überlegungen, wie bei einer Absorptionsmessung an einem UV-VIS-Spektrometer. Die optische Dichte sollte gering genug sein, sodass Selbstabsorption vermieden wird. Zu gering sollte die Konzentration der Farbstoffe in der Lösung allerdings auch nicht sein, damit ein ausreichend großes $\Delta T / T$ Signal detektiert werden kann. Die so präparierten Lösungen (PDI: 0,05 mM; TDI und DBQDI zu 0,01 mM in Toluol) wurden mit der Langzeitmessung (long delay) und aufgrund der kurzen Lebensdauer wurde das QDI (0,01 mM in Toluol) mit der Kurzzeitmessung (short delay) im Zeitbereich von 100 fs - 1 ms spektroskopiert. Die Anregungswellenlängen der einzelnen Messungen waren beim PDI, TDI und DBQDI 532 nm, beim QDI wurde mit 630 nm angeregt. Von den so erhaltenen Messdaten wurde der Hintergrund abgezogen sowie der Chirp (wellenlängenabhängige Verzögerung des Abfragelichts) und die Nullzeit korrigiert.

In Abbildung 36 ist für eine Auswahl an Zeiten das Spektrum der Rylendiimide gezeigt. Deutlich ist die Korrelation mit den Absorptionsspektren aus Abbildung 34 zu sehen. Die Hauptmaxima des jeweiligen Bleachs stimmen mit den Absoptionsmaxima der Farbstoffe überein. Auffällig sind allerdings die Einkerbungen bei den Spektren der Langzeitmessung (PDI, TDI, DBQDI). Diese Form entsteht nicht durch die Absorption des Farbstoffs selbst, sondern wird durch das Spektrum des Weißlichts verursacht (Interferenzen durch Strahlteiler und andere optische Elemente). Dies kann die Messung nur beeinflussen, wenn sich der Weißlichtstrahl räumlich bewegt und somit nicht durch Hintergrundkorrektur berichtigt werden kann.

Bei der Kurzzeitmessung des QDI wurde kein Strahlteiler verwendet. Deshalb lässt dich das kleine Nebenmaximum bei 710 nm auch eindeutig mit dem Absorptionsnebenmaximum identifizieren. Hier kann also nicht nur die Dynamik des S_1^0-Zustands verfolgt werden, sondern auch die der ersten vibronischen Bande des S_1-Zustands.

Zusätzlich zur Verzerrung des Spektrums entsteht ein weiterer Messfehler in der TA-Messung bei der Wellenlängenkalibration. Vor jeder Messung

wird der Spektrograph mit zwei Kerb-Filtern kalibriert. Sie lassen jeweils nur eine Wellenlänge durch und darüber kann im Messprogramm die Lage (Pixel) des durchgelassenen Lichts einer Wellenlänge zugeordnet und somit kalibriert werden. Allerdings kann die Lage des durchgelassenen Lichts auf dem Spektrographen variieren, wenn der Filter nicht exakt senkrecht, sondern in einem Winkel zum einfallenden Strahl steht, oder das Spektrum nicht linear ist. Dies kann einen Fehler in der Wellenlängenkalibration von $3-5$ nm hervorrufen.

Ein weiteres Merkmal in den Spektren dieser transienten Absorptionsmessungen ist der isosbestische Punkt. Wenn es sich bei den abklingenden Übergängen der Farbstoffe um ein reines Zwei-Niveau-System handelt, gibt es einen Punkt in den Spektren an dem sich alle Linien zu allen Zeiten am gleichen Punkt schneiden. Dies bedeutet, dass sich dort das Signal des Bleachs und der induzierten Absorption genau aufheben. Dieser Punkt liegt im Spektrum des PDI bei 680 nm, beim TDI bei 820 nm und beim QDI bei 860 nm, wobei es beim DBQDI einen solchen Punkt nicht gibt. Beim QDI ist der isosbestische Punkt zudem negativ. Dies kann zustande kommen, wenn es sich bei dem Zerfall nicht um ein Zwei-Niveau-System handelt oder wenn die Subtraktion des Hintergrunds fehlerhaft war. Weil der Punkt bei $\Delta T / T = 7 \cdot 10^{-4}$ nur sehr gering im Negativen liegt, ist letzteres zu vermuten. Der fehlende isosbestische Punkt im DBQDI-Spektrum lässt darauf schließen, dass mehr als zwei Niveaus bei den Übergangsprozessen beteiligt sind. Ein Hinweis, um welches zusätzliche Niveau es sich dabei handelt, geben die Dynamiken. Schon in den Spektren ist sichtbar, dass das Signal des PDI und TDI nach ca. 100 ns vollständig abgeklungen ist. Beim DBQDI dagegen ist nach 100 ns immer noch eine induzierte Absorption zwischen 750 und 900 nm erkennbar. Um die Wellenlänge 800 nm ist bei $1-2$ ns das $\Delta T / T$ Signal noch positiv, ab $3-5$ ns schon negativ. Mit der Zeit entsteht dort ein Zustand mit einer induzierten Absorption, die das Ausbleichen (Bleach) aufhebt. An dieser Stelle handelt es sich somit um eine Überlagerung mehrerer Signale.

Betrachtet man die Kinetiken der induzierten Absorption der jeweiligen Rylendiimide, lassen sich die Lebensdauern dieser Zustände bestimmen (siehe Abbildung 37). Für den jeweiligen Wellenlängenausschnitt aus dem Spektrum wurde das spektral gemittelte $\Delta T / T$ Signal gegen die Zeit aufgetragen. Die Auswahl der Daten für die Auswertung der Dynamiken fiel auf die photoinduzierte Absorption, weil dieser Teil des Spektrums eindeutig zuzuordnen ist und keine Überlagerung mehrerer Prozesse stattfindet. Die Kinetiken zeigen deutliche Ähnlichkeit zu den Kinetiken der Photolumineszenz aus Abbildung 35, wobei die Werte durch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis sehr weit streuen. Allerdings ist der Trend zu kürzeren Lebensdauern bei größeren Molekülen klar erkennbar. Um dies zu belegen, wurden die Zerfälle monoexponentiell gefittet. Die so bestimmten Lebensdauern weichen etwas von den PL Lebensdauern ab und sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Für das PDI wurde eine Lebensdauer von $\tau_{PDI} = 5,7$ ns bestimmt. Diese ist damit um ca. 1 ns kürzer als die PL Lebensdauer. Dies entspricht einer Abweichung von 16 % und ist auf Mess- und Fit-Ungenauigkeiten zurückführbar.

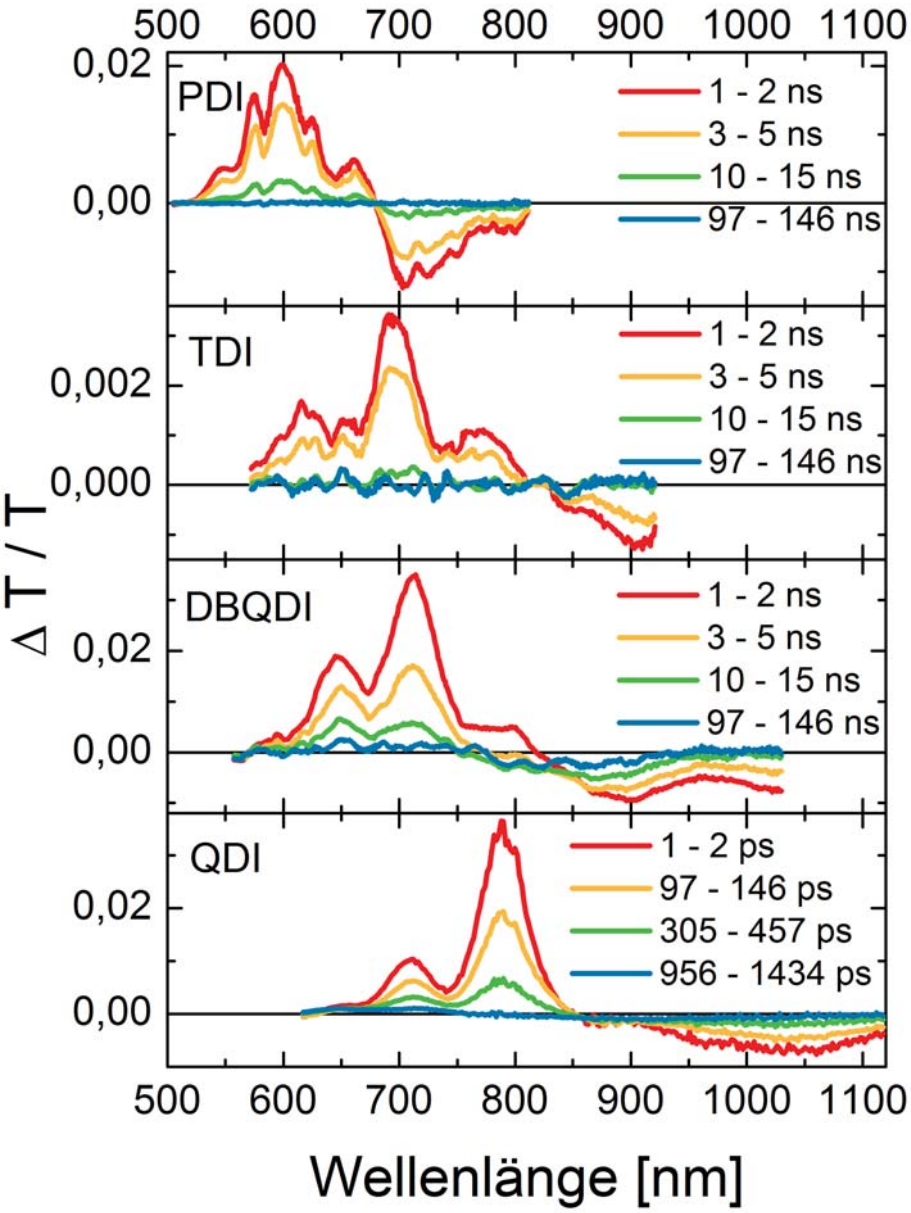


Abbildung 36: TA-Spektren der Rylendiimide in Toluol Lösung in der Reihenfolge PDI, TDI, DBQDI und QDI (von oben nach unten). Die Zeitangaben des QDI's sind aufgrund der Kurzzeitmessung im Gegensatz zu den anderen in Pikosekunden.

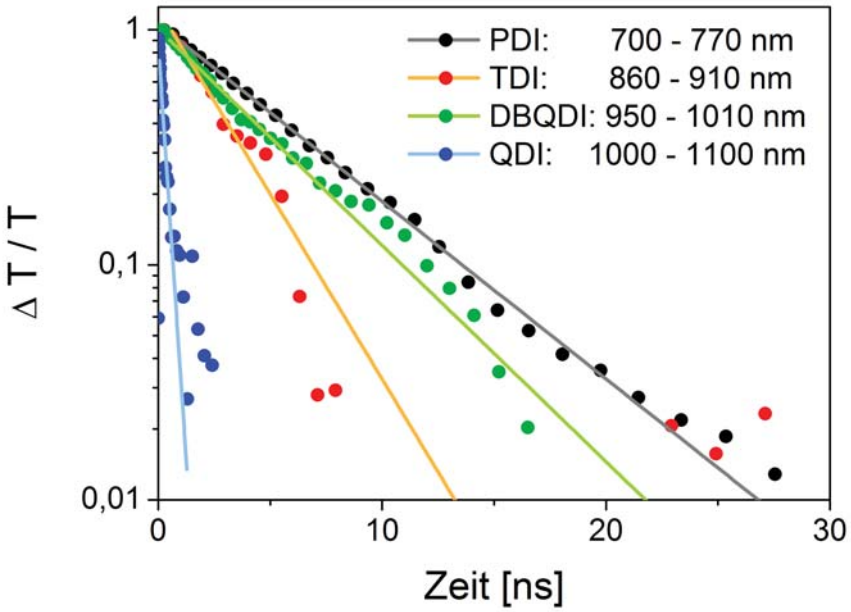


Abbildung 37: TA-Kinetiken der photoinduzierten Absorptionen der Rylendiimide in Toluol Lösung. Die Zerfallszeiten sind in Tabelle 6 zu finden.

	PDI	TDI	DBQDI	QDI
τ / ns	5,7	3,2	4,7	0,3

Tabelle 6: Zerfallszeiten der photoinduzierten Absorptionen der Rylendiimide über einen mono-exponentiellen Fit berechnet.

Beim TDI wurde die Lebensdauer der induzierten Absorption zu $\tau_{TDI} = 3,2$ ns berechnet und weicht somit um ca. 13 % von der PL Lebensdauer ($\tau_{PL} = 3,7$ ns) ab. Die Messung ist verrauscht, da das Weißlicht bei der Messung instabil war. In Anbetracht der großen Streuung der roten Messpunkte in Abbildung 37 weicht das Ergebniss verhältnismäßig wenig von der PL Lebensdauer ab.

Die Lebensdauer aus der TA-Messung für das DBQDI $\tau_{DBQDI} = 4,7$ ns weicht über 1 ns von der PL-Messung ab ($\tau_{PL} = 3,3$ ns), dies entspricht einer Abweichung von 30 %. Die Lebensdauer ist also länger als die vom TDI. Eine Erklärung dafür ist der entstandene langlebige Zustand, der oberhalb von 750 nm als mit der Zeit entstehende photoinduzierte Absorption sichtbar wird, zum Teil noch in den gewählten Wellenlängenbereich hineinragt und somit die Lebensdauer erhöht.

Für das QDI wurde eine Lebensdauer von $\tau_{QDI} = 0,3$ ns bestimmt (vgl. $\tau_{PL} = 0,2$). Die Lebensdauern weichen um 23 % voneinander ab, was bei so kleinen Messzeiten im Rahmen der Messgenauigkeit liegt.

In Abbildung 38 ist mit der blauen Linie die Dynamik des DBQDI im Wellenlängenbereich von $750 - 820$ nm gezeigt. Im Vergleich zur Kinetik des Bleachs (schwarze Linie) fällt das Signal schneller innerhalb der ersten Nanosekunden ab und läuft ins Negative. Danach erreicht es ein Minimum

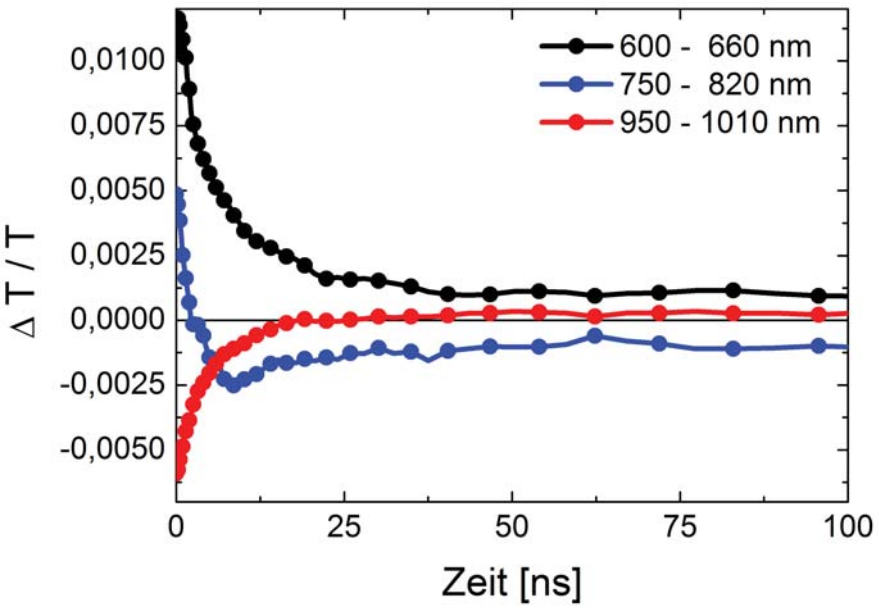


Abbildung 38: TA-Kinetiken des DBQDI bei verschiedenen Wellenlängenausschnitten.

und nähert sich an der Null-Achse an einen konstanten Wert bei ca. Δ T / T $= 0,001$ an. Die rote Linie in der Abbildung zeigt den Zerfall der photoinduzierten Absorption des angeregten S_1-Zustands. Dieses Signal hat sich nach 25 ns der Ursprungslinie genähert und somit ist der S_1-Zustand vollständig zerfallen. Es entsteht also im Zeitbereich von $1 - 10$ ns ein Zustand, welcher eine induzierte Absorption im Wellenlängenbereich von 750 nm hat und nur sehr langsam zerfällt. Dies ist ein starker Hinweis auf Triplett-Zustände, die durch Intersystem Crossing (ISC, siehe Kapitel 2.2) in diesem Zeitbereich entstehen und mit vergleichsweise langen Lebensdauern von 10^{-6} s bis 1 s [47] ein konstantes Δ T / T Signal im Experiment hervorrufen. Auch die energetische Lage entspricht dem eines Triplett-Zustands, da er unterhalb der Anregungsenergie des S_1-Zustands liegt.

Zusätzlich wird diese These dadurch unterstützt, dass auch der Bleach nicht vollständig zerfällt. Dies bedeutet, dass nach einer gewissen Zeit immer noch Elektronen im Grundzustand fehlen, da sie sich im langlebigen Triplett-Zustand befinden.

7.4 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE DER EXPERIMENTE MIT RYLENDIIMIDEN

Die Experimente mit der Farbstoffreihe in Lösung haben einige sehr interessante Eigenschaften der Rylendiimide aufgezeigt. Durch die Vergrößerung des konjugierten Systems kann die Absorption der Chromophore erhöht werden, d.h. der molare Extinktionskoeffizient wird größer. Gleichzeitig werden dadurch im Molekül nichstrahlende Übergänge stärker und die interne

Konversion nimmt zu. Dies verursacht eine kürzere Lebensdauer der Photolumineszenz und ist für den geringen PLQE-Wert beim QDI verantwortlich.

Die über die transiente Absorptionsspektroskopie berechneten Lebensdauern stimmen mit denen der Photolumineszenz-Messung im Rahmen der Messgenauigkeit des Experiments überein. Aus diesen Zerfallscharakteristiken wird geschlossen, dass die Moleküle PDI, TDI und QDI Zwei-Niveau-Systeme sind. Beim DBQDI-Molekül zeigten die Dynamiken der Zustände langlebige Komponenten. Anhand der energetischen Lage und der langen Lebensdauer können diese Zustände als Tripletts identifiziert werden.

8 RYLENANHYDRIDE

Die Anhydride der Rylenreihe sind zur Verwendung in Farbstoffsolarzellen gedacht und wurden am Institut in der Gruppe von Prof. K. Müllen synthetisiert. Für diese Arbeit standen nur die Anhydride PDI und DBQ-DI zur Verfügung, da die anderen Anhydride nicht rechtzeitig fertiggestellt wurden. Mit ihnen wurde analog zu den Rylendiimiden verfahren, wobei neben den Experimenten mit gelösten Farbstoffen auch Experimente mit Farbstoff-Filmen auf Metalloxiden, in der Solarzellenstruktur, durchgeführt wurden.

Von den Farbstoff-Lösungen wurden die Absorptions- und Emissionsspektren aufgenommen, sowie die Lebensdauer mittels zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie bestimmt. Für die Rylenanhydride auf Metalloxid wurden transiente Absorptionsspektren (zeitaufgelöste TA) aufgenommen und photoinduzierte Absorptionsspektroskopie (quasi steady-state PIA) durchgeführt. Dadurch war es möglich, die Elektroneninjektion und den Zerfall der Exzitonen in den Filmen bzw. Solarzellenstrukturen zu untersuchen.

8.1 STRUKTUR DER RYLENANHYDRIDE

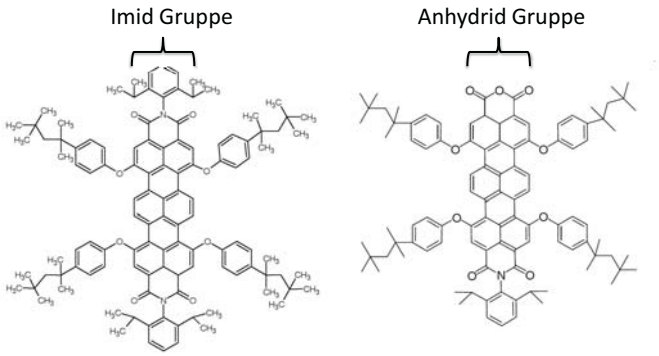


Abbildung 39: Struktur der Diimide und Anhydride am Beispiel des TDI.

Die Struktur der Anhydride ist denen der Diimide ähnlich, mit dem Unterschied, dass eine der Imid-Gruppen mit einer Anhydrid-Gruppe ersetzt wurde (siehe Abbildung 39 und 40). Diese Gruppe bildet die Ankergruppe zur Anbindung des Farbstoffes an die TiO_2-Oberfläche. Bei der Adsorption des Farbstoffs öffnet sich die Bindung im mittleren Sauerstoffatom und es entsteht eine Verbindung mit den Titan-Atomen. Allerdings ist der Adsorptionsmechanismus noch nicht genau geklärt, [38] und [4]. In der Arbeit von C. Noumissing Sao [39] wird eine einzahnige Bindung (unidentate) mit dem TiO_2 vorgeschlagen, wie in Abbildung 41 a gezeigt.

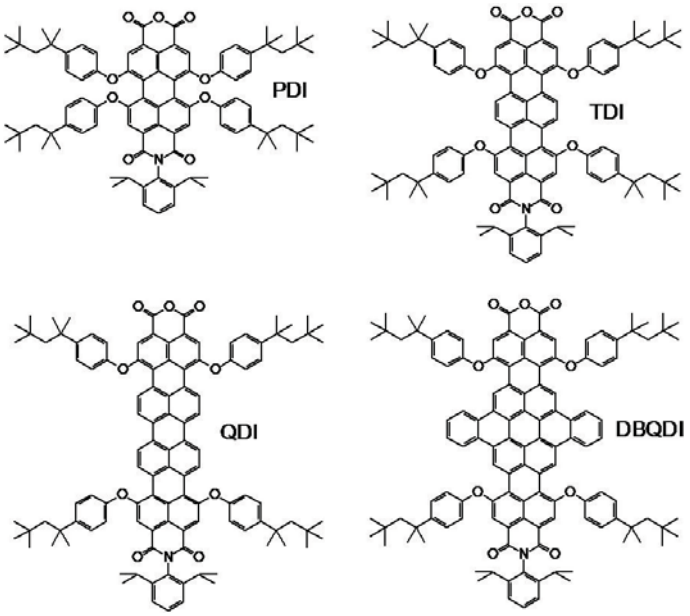


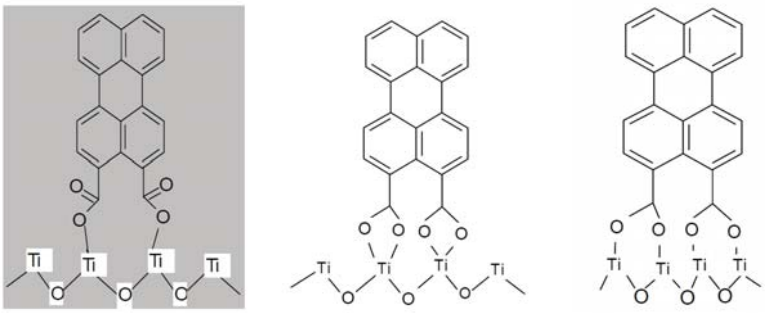
Abbildung 40: Strukturformeln der Anhydride PDI, TDI, QDI und DBQDI.

	PDI	DBQDI
HOMO , geschlossener Ring / eV	$-6,60$	$-5,12$
HOMO , geöffneter Ring / eV	$-4,46$	$-4,55$
LUMO , geschlossener Ring / eV	$-4,53$	$-3,26$
LUMO , geöffneter Ring / eV	$-2,19$	$-2,65$
$\Delta\mu$ der geöffneten Struktur / Debye	$-1,92$	$-8,35$

Tabelle 7: Übersicht über die energetischen Zustände der Rylenanhydride PDI und DBQDI. Die Daten wurden von D. Andrienko mittels DFT berechnet.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen in einem Molekül lassen sich quantenmechanisch über die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (DFT im freien Raum) berechnen. D. Andrienko hat dies für die Anhydride PDI und DBQDI numerisch bestimmt, sowie die Änderung der Dipolmomente $\Delta\mu$ und die Lage der HOMOs und LUMOs berechnet (siehe Tabelle 7). Im Anhang B sind die optimierten elektronischen Strukturen der Anhydride PDI und DBQDI dargestellt. Durch die Ringöffnung bei Adsorption der Anhydride ans TiO_2 zeigt sich anhand der theoretisch berechneten Daten eine Vergrößerung der Dipolmomentänderung. Außerdem zeigt seine Richtung entlang der Molekülachse auf die Bindung mit dem TiO_2. Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass die Ringöffnung sich nachteilig auf die Funktion in einer Solarzelle auswirken sollte. Die Verteilung der Elektronen im LUMO bei geschlossenem Ring ist gleichmäßig, hingegen befinden sich bei geöffnetem Ring mehr Elektronen auf der Seite der Imid-Gruppe. Dadurch wird sich bei Adsorption des Anhydrids an den Halbleiter ein schlechterer Überlapp zwischen dem Leitungsband des TiO_2 und dem LUMO des Farbstoffs ergeben. Somit wird die Injektion erschwert bzw. verlangsamt.

Für diese Arbeit standen zwei der vier Anhydrid-Farbstoffe zur Verfügung und sie wurden spektroskopisch untersucht, um die Ladungsinjektion und



(a) Unidentate. (b) Bidentate chelating. (c) Bridging bidentate.

Abbildung 41: Mögliche Bindungen von Perylen Sensibilisatoren aus [39]. In dieser Arbeit wird Konfiguration (a) als die wahrscheinlichste vorgeschlagen.

-rekombination zu beobachten. Zunächst sind Experimente mit den Anhydriden des PDI und DBQDI, analog zu dem Kapitel über die Diimide, in Lösung durchgeführt worden. Dafür wurden sie in Dichlormethan (DCM) gelöst und das Absorptions- und Emissionsspektrum aufgenommen, siehe Abbildung 42. Als Lösungsmittel wurde nicht mehr Toluol verwendet, da die Löslichkeit der Anhydride schlechter ist, als die der Diimide, und DCM durch seine höhere Polarität die Moleküle besser löst.

Über die Untersuchung des Elektronen-Transfers vom Anhydrid TDI ins TiO_2 gibt es bereits Veröffentlichungen, darunter die von Edvinsson et al. [18]. Das dort gezeigte Absorptionsspektrum zeigt, dass die Seitenschulter des Absorptionsmaximums deutlich weniger ausgeprägt ist, als bei den Diimiden. Auch in den Absorptionsspektren in Abbildung 42 ist die Seitenschulter besonders beim Chromophor DBQDI abgeschwächt. Das Gleiche gilt konsequenter Weise auch für die Emissionsspektren, wobei das Spektrum des DBQDI durch die schlechte Empfindlichkeit des Detektors oberhalb von 800 nm verfälscht ist, da der Detektor nicht auf seine Intensität kalibriert wurde.

8.2 LEBENSDAUER DER PHOTOLUMINESZENZ DER RYLENANHYDRIDE

Die Photolumineszenz der Anhydride wurde zeitaufgelöst gemessen. Die in DCM gelösten Farbstoffe der Anhydride PDI und DBQDI befanden sich dazu in jeweils 1 mm dicke Küvetten. Die Anregungswellenlängen betrugen in diesem Experiment 565 nm (PDI) und 630 nm (DBQDI).

Der Zerfall der Photolumineszenzen beider Farbstoffe ist in Abbildung 43 halblogarithmisch und auf Eins normiert dargestellt. An die Kurven wurden mono-exponentielle Zerfälle angepasst, die Ergebnisse der Lebensdauern sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Im Vergleich zu den Diimiden liegen die Lebensdauern in ähnlichen Bereichen. Beim Anhydrid PDI liegt die Lebensdauer mit $\tau_{PDI} = 7,9$ ns um 1 ns über der Lebensdauer des entsprechenden Diimids, für das DBQDI wurde eine um 0,6 ns kleinere Lebensdauer $\tau_{DBQDI} = 2,7$ ns ermittelt. Ein Grund für die Abweichung voneinander können die unterschiedlichen Lösungsmit-

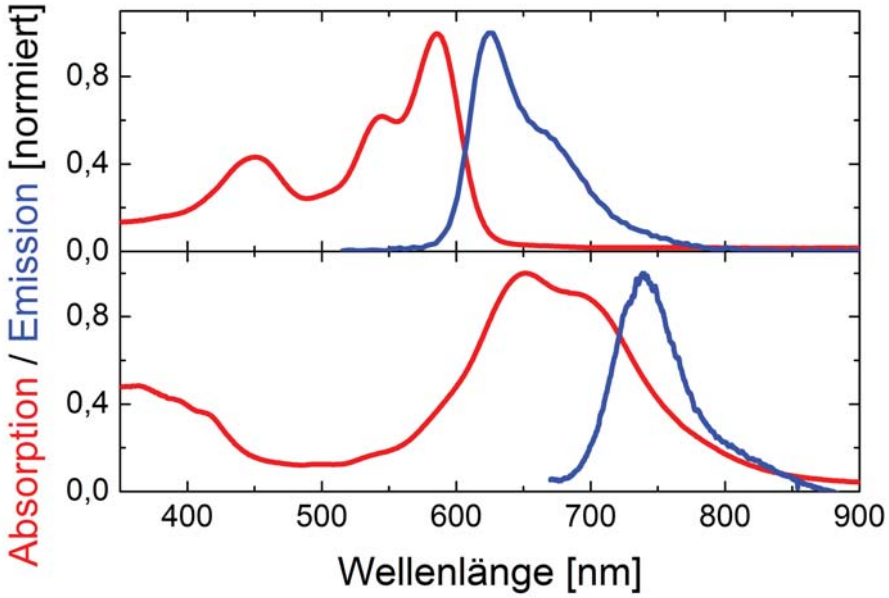


Abbildung 42: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der Rylenanhydride PDI und DBQDI in Dichlormethan Lösung.

Parameter	PDI	DBQDI
τ / ns	7,9	2,7

Tabelle 8: PL Lebensdauern der Anhydride über einen mono-exponentiellen Fit ermittelt.

tel sein (Solvatochromismus). Wenn Lösemittel unterschiedliche Polaritäten (Dipolmomente: Toluol 0,36 D, DCM 1,60 D [2]) aufweisen, kann dies Einfluss auf die Energieniveaus und somit auf die Lebensdauer haben. Der Unterschied der Lebensdauern kann also durch diesen Effekt verursacht worden sein. Sicher trägt der Austausch von einer der Imid-Gruppen gegen eine Anhydrid-Gruppe auch zu Unterschieden in den Lebensdauern bei. Aufgrund der geringen Abweichungen zwischen Diimid und Anhydrid scheint die Änderung der Struktur allerdings keinen dominierenden Einfluss auf die Lebensdauern zu haben.

8.3 VORBEREITUNGEN ZUR PHOTOINDUZIERTEN ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE (PIA)

Für die Durchführung einer photoinduzierten Absorptionsspektroskopie an den Rylenanhydriden wurde die Struktur der DSSC's auf Quarzsubstraten nachgebaut, wobei mehrere Substrate mit und ohne den Löcherleiter präpariert wurden. Die Herstellung der Quarzsubstrate verlief analog zu der einer Solarzelle, wie es in Kapitel 5.2 erklärt ist, mit folgenden Unterschieden:

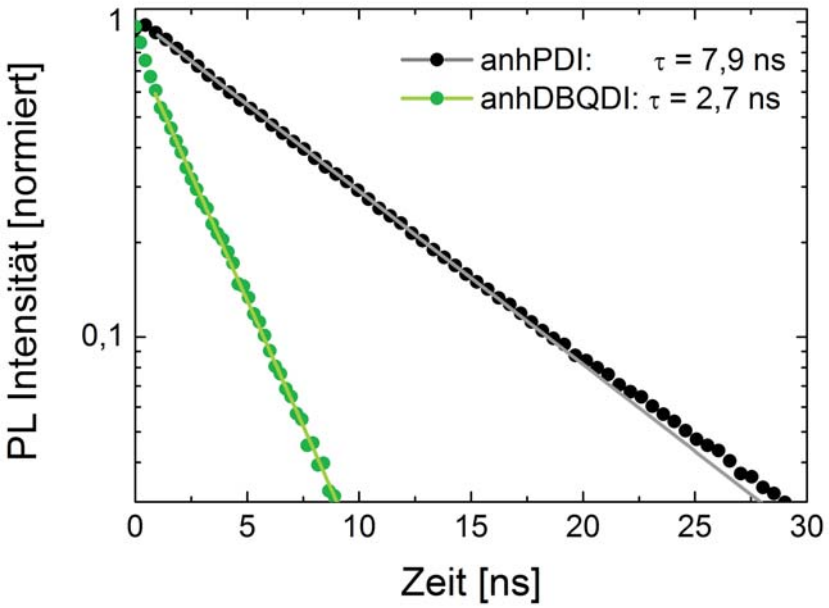


Abbildung 43: Zerfall der Photolumineszenz der Rylenanhydride in Dichlormethan Lösung und über einen mono-exponentiellen Fit bestimmte Lebensdauern τ der Zustände.

Die Quarzsubstrate hatten keine leitfähige Beschichtung, weder eine Anode, noch Kathode, denn aus den Präparaten sollte kein Strom abgegriffen werden. Deshalb war die Verwendung einer Sperrschicht nicht nötig, allerdings wurde ein dünner Film dennoch aufgesprüht um die Haftung der mesoporösen TiO_2-Schicht auf dem Quarzsubstrat zu verbessern. Die TiO_2-Schicht wurde mit demselben Verfahren aufgetragen, das auch beim Bau vollständiger Bauteile genutzt wird. Für eine dünnere Schichtdicke der Probe wird eine verdünnte Paste mit 1g:2,5ml Ethanol verwendet. Dies ergibt Schichtdicken von ca. 1 μm.

Nach den Sinter-Schritten wurden die Substrate mindestens 24 Stunden in die Farbstoff-DCM-Lösung gelegt. Die lange Färbezeit ist nötig um zu gewährleisten, dass genügend Moleküle in die TiO_2-Poren diffundieren können und die Bildung einer Bindung an das TiO_2 erfolgt. Deshalb betrug die Färbezeit mehr als die üblichen 15 Stunden und auch die Konzentration des Chromophors in der Lösung wurde erhöht. Die Auswirkung von erhöhter Konzentration und Färbezeit ist in Abbildung 44 zu sehen. Die Absorption der Proben konnte verdoppelt werden. Außerdem wird in dieser Abbildung deutlich, dass das Absorptionsspektrum des DBQDI auf TiO_2-Film leicht von dem in Lösung abweicht, das Gleiche gilt auch für PDI auf TiO_2-Film. In beiden Absorptionsspektren ist aufgrund der Ringöffnung der Anhydrid Gruppe die Seitenschulter neben dem Hauptmaximum weniger ausgeprägt. Außerdem ist im Spektrum ein leichtes Wellenmuster erkennbar, welches durch Inter-

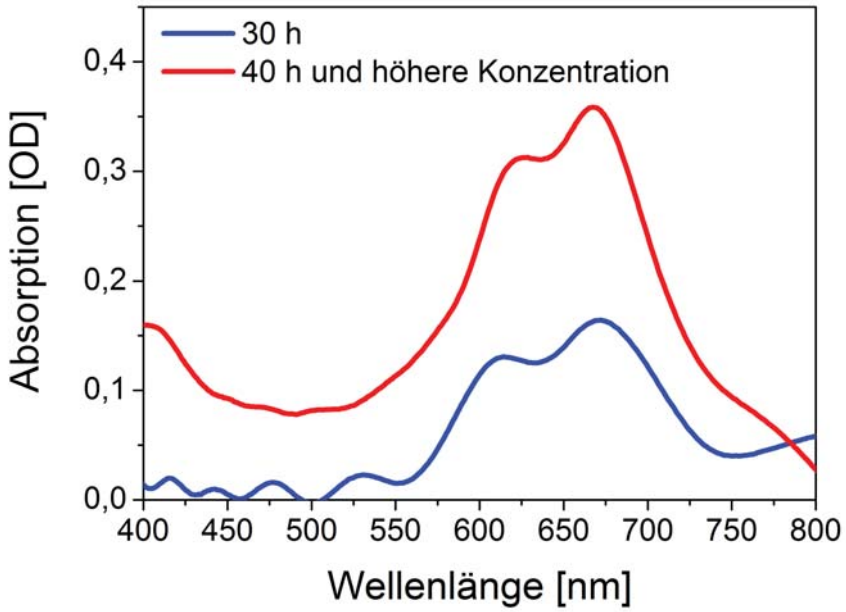


Abbildung 44: Absorptionen der Anhydrid DBQDI Substrate bei unterschiedlichen Färbezeiten. Wegen der geringen optischen Dichte wurde die Färbezeit und die Konzentration der Farbstofflösung von 0,1 auf 0,3 mM in DCM erhöht.

ferenzen an der TiO_2-Kristallstruktur und nicht durch den Farbstoff selbst hervorgerufen wird.

Insgesamt wurden für jeden Chromophor vier Substrate mit der in Kapitel 5.1.4 beschriebenen Methode spektroskopisch vermessen:

- Al_2O_3 + Farbstoff (keine Injektion)
- TiO_2 + Farbstoff (Injektion)
- TiO_2 + Farbstoff + Li-TFSI („bessere“ Injektion)
- TiO_2 + Farbstoff + Li-TFSI + TBP + Spiro-MeOTAD (Regeneration)

Der Farbstoff auf Al_2O_3 kann seine Elektronen nicht injizieren, weil das Leitungsband des Metalloxids zu hoch liegt. Dadurch wird bei Anregung des Farbstoffs die reine Exziton-Dynamik im Experiment sichtbar. Die Struktur „TiO_2 + Farbstoff“ wird betrachtet, um die Elektroneninjektion des Farbstoffs in das TiO_2-Leitungsband und die damit zusammenhängende Änderung im Absorptionsspektrum zu beobachten. Durch die Zugabe des Additivs Li-TFSI sollte die Elektroneninjektion verbessert werden. Durch die Spektroskopie der Substrate „TiO_2 + Farbstoff + Li-TFSI + TBP + Spiro-MeOTAD“ erhält man Informationen über die Farbstoffregeneration.

Das Anhydrid DBQDI wurde mit einem HeNe-Laser bei 633 nm angeregt, welcher eine Leistungsdichte von 20 mW/cm^2 hatte, das PDI erhielt seine Anregung durch eine LED (527 nm), deren Leistungsdichte auf 80% herabgesetzt

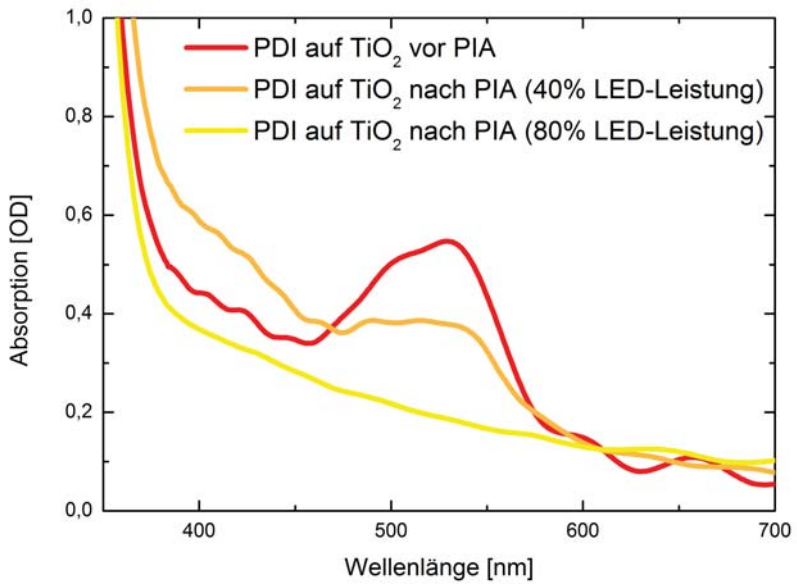


Abbildung 45: Ausbleichen des PDI durch die Bestrahlung bei der PIA Messung. Die Absorption wurde an unterschiedlichen Substraten gemessen, weshalb die optischen Dichten nicht exakt übereinander liegen. Die ansteigende Absorption unterhalb von 450 nm, sowie die Wellen in den Spektren, werden durch den TiO_2-Film selbst verursacht.

worden ist. Dies entspricht einer Leistungsdichte von 100 mW/cm^2. Durch diese hohe Leistung war nach der PIA Messung am PDI ein Ausbleichen des Films zu erkennen und dies konnte mit einem UV-VIS-Spektrometer überprüft werden (Abbildung 45). Das Haupt-Absorptionsmaximum des Farbstoffs ist durch die starke Bestrahlung verschwunden. Ein Ausbleichen des Farbstoff-Films während der Messung führt auch zu einem abnehmenden PIA Signal. Daher musste diese Messung mit einer geringeren Leistung (40%) wiederholt werden. Das zur Kontrolle nach der Messung aufgenommene Absorptionsspektrum der vermessenen Probe zeigt auch nach der Halbierung der Leistung eine durch das Ausbleichen hervorgerufene Änderung der Absorption. Allerdings ist das charakteristische Absorptionspektrum des PDI noch sichtbar, im Gegensatz zum Absorptionsspektrum nach einer 80% Bestrahlung, in dem nur noch die Absorption des TiO_2-Films im Spektrum zu sehen ist (gelbe Linie).

Für die Auswertung der Daten wurden die optischen Dichten bei der Anregungswellenlänge aller Substrate gemessen. Durch diese Werte werden die $\Delta T / T$ Werte der entsprechenden Messungen geteilt, um die Signalhöhen miteinander vergleichbar zu machen. Die Absorption der Substrate kann voneinander abweichen, wenn die TiO_2 Schichten unterschiedlich dick sind und verschieden viele Farbstoffmoleküle ans TiO_2 gebunden sind.

Weil auch das bei 40% Anregungsleistung gemessene PDI-Substrat eine leichte Ausbleichung aufwies und durch diese, nach der PIA gemessene,

optische Dichte geteilt wurde, werden die zuerst aufgenommenen Daten bei niedrigeren Wellenlängen ein wenig zu große Δ T / T Werte haben. Dies geschiet durch das Teilen durch eine Zahl, deren Wert tatsächlich kleiner war als die optische Dichte der Probe zum Zeitpunkt der Messung. Bei größeren Wellenlängen, also nach einer bestimmten Messzeit, sollte aufgrund des allmählichen Ausbleichen des Films dieser Effekt kleiner werden. Genau dies kann in den im folgenden Kapitel diskutierten Daten beobachtet werden. Eine weitere Messung bei einer noch geringeren Leistung wurde nicht durchgeführt. Der Ausbleich-Effekt scheint das Spektrum nicht signifikant beeinflusst zu haben, sodass die Daten für eine aussagekräftige Auswertung geeignet sind.

8.4 PIA MESSUNGEN DER RYLENANHYDRIDE PDI UND DBQDI

Zunächst wurden die Farbstoffe auf Al_2O_3 in der PIA spektroskopiert. Das Al_2O_3-Leitungsband liegt zu hoch um Ladungen zu injizieren, sodass die angeregten Zustände der Farbstoffe innerhalb kürzester Zeit wieder vollständig zerfallen, wenn sie am Al_2O_3 adsorbiert sind. Deshalb wurde für diese Art von Messung, in der nur langlebige Zustände beobachtet werden können, kein PIA-Signal erwartet. Um jedoch sicher zu gehen, wurden die Substrate jeweils einzeln vermessen und auf 80 K in einer Helium-Atmosphäre gekühlt. Das Herunterkühlen der Substrate bewirkt die Verlängerung der kurzlebigen Zustände, weil thermische Abregung der angeregten Zustände vermieden wird. Die Helium-Atmosphäre verhindert das Gefrieren des in Luft vorhandenen Wassers und das Beschlagen der Wände des Kryostaten oder der Probe. Dadurch können sich die Absorptionseigenschaften ändern, was natürlich verhindert werden muss. Das Resultat der beiden Messungen der Farbstoffe auf Al_2O_3 war, dass kein Δ T / T Signal von der Probe gemessen wurde. Dies bestätigt die vorangehende Vermutung, dass die Farbstoffe keine Elektronen ins Al_2O_3 injizieren und dass sie nach Anregung vollständig wieder in den Grundzustand übergehen (Exziton Rekombination).

Für die Messungen auf einem TiO_2-Film kann ein PIA-Spektrum erwartet werden, weil durch die Elektroneninjektion des Farbstoffs ins TiO_2 Leitungsband der Farbstoff photooxidiert und in einen langlebigen Zustand übergeht, der mittels der PIA detektiert werden kann. Genau diese Spektren sind in den Abbildungen 46 und 49 zu sehen. In den Abbildungen sind jeweils für PDI und DBQDI die einzelnen Spektren „Farbstoff auf TiO_2“, „Farbstoff auf TiO_2+Li-TFSI“ und „Farbstoff auf TiO_2+Li-TFSI+TBP+Spiro-MeOTAD“ zusammengefasst. Zum besseren Verständnis ist zusätzlich zu den PIA-Spektren mit schwarzer Linie die Absorption von oxidiertem Spiro in beliebigen Einheiten eingezeichnet. Diese Kurve soll lediglich den Verlauf des Absorptionsspektrums zeigen, sie ist nicht mit den Signalhöhen der PIA-Signale vergleichbar.

Das PIA Spektrum des Anhydrids PDI zeigt auf TiO_2 (blaue Linie) den erwarteten Verlauf eines positiven Bleachs und einer nachfolgenden negativen photoinduzierten Absorptionen durch das Farbstoff-Kation. Die Abgabe von Elektronen ins Halbleiterleitungsband verursacht die Bildung des Farbstoff-

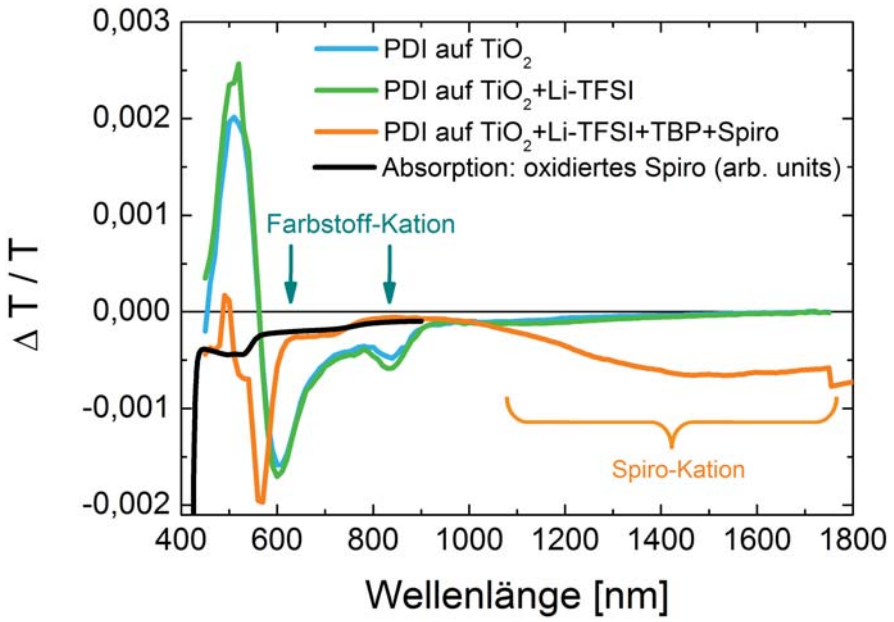


Abbildung 46: PIA Spektren der PDI Messungen.

Kations und damit eine Veränderung des Absorptionsspektrums, weil das Kation andere photoinduzierte Absorptionsbanden zeigt. Das erste Kation-Signal liegt bei 600 nm, das zweite hat sein Minimum bei 850 nm.

Die Zugabe von Li-TFSI (grüner Datenverlauf) verändert das PIA Spektrum nicht. Lediglich die fehlerhafte Korrektur der optischen Dichte (Erklärung in Kapitel 8.3) hat zu einem größeren Δ T / T Wert bei den Extrema geführt. Weil das Substrat auch bei einer Anregungsintensität von 40 % um einen Bruchteil ausbleicht, ist ein evt. vorhandenes kleine drittes Kation-Feature bei Wellenlängen oberhalb von 1000 nm nicht auszuschließen, denn die kontinuiertliche Abnahme der Signalhöhe des PDI kann auch durch das Ausbleichen hervorgerufen worden sein.

Nachdem der Lochleiter auf das PDI-Substrat aufgebracht wurde, ändert sich das PIA Spektrum grundlegend (orangene Linie). Statt des Bleachs und der photoinduzierten Absorption ist eine deutliche Veränderung in der Absorption zu sehen. Es gibt ein kleines positives Signal, maximal bei der Wellenlänge 490 nm, und ein großes negatives Signal, maximal bei der Wellenlänge 570 nm. Außerdem verschwinden die Minima des Farbstoff-Kations und oberhalb von 1000 nm entsteht eine sehr breite induzierte Absorption, die weit ins Infrarote hineinreicht. Diese breite induzierte Absorption wird durch das Spiro-MeOTAD und die Elektronen im TiO_2 verursacht. Sie ist in allen PIA Spektren bei unterschiedlichen Farbstoffen zu sehen, wenn das Spiro-MeOTAD verwendet wurde. Das Verschwinden des Kation-Peaks bedeutet, dass der Farbstoff durch den Löcherleiter regeneriert wurde.

Die Veränderung des gesamten Δ T / T Signals im Wellenlängenbereich von 400 bis 900 nm kann auch durch den Einfluss des Spiro-MeOTAD entstanden

sein. Wenn der Lochleiter den Farbstoff regeneriert, gibt er Elektronen an diesen ab und wird dadurch oxidiert. Wie der Kurvenverlauf des oxidierten Spiro-MeOTAD (schwarze Linie) zeigt, kann ein Teil der Verschiebung des Signals durch diesen Kurvenverlauf, welcher bei kleinen Wellenlängen größeren Einfluss hat, erklärt werden.

Zusätzlich zur negativen Verschiebung durch den oxidierten Spiro-MeOTAD ist ein zusätzliches Absorptionssignal im orange gefärbten Spektrum zu sehen. Weil der Farbstoff durch Spiro regeneriert wird, kann es sich dabei nicht um ein Signal des angeregten Farbstoffes handeln. Die Ursache dieser Änderung im Absorptionsspektrum kann in einem entstehenden lokalen elektrischen Feld liegen. [15]. Wenn die Probe bestrahlt wird entsteht durch die Ladungen ein elektrisches Feld, welches mit dem Dipolmoment des Farbstoffes wechselwirkt. Je nach Richtung der Änderung des Dipolmoments zum elektrischen Feld werden die HOMO und LUMO des Moleküls energetisch verschoben. Dieser Effekt wird Stark-Effekt oder auch Elektroabsorption genannt und bezeichnet die Beeinflussung der Zustände von Molekülen durch lokale elektrische Felder. Weil sich dadurch die energetische Lage des HOMO und LUMO verändert, ist auch die benötigte Energie für einen Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand eine andere. Diese Änderung der Übergangsfrequenz $\Delta\nu$ eines molekularen Übergangs durch ein externes elektrisches Feld $\vec{E}$ ist gegeben durch

$$\Delta\nu = -\Delta\vec{\mu}\cdot\vec{E} - \frac{1}{2}\vec{E}\cdot\Delta\vec{\alpha}\vec{E} \tag{8.1}$$

wobei $\Delta\vec{\mu}$ die Änderung des Dipolmoments und $\vec{\alpha}$ die Änderung der Polarisierbarkeit zwischen Grund- und angeregtem Zustand des Moleküls ist [12]. Die beiden Terme in dieser Gleichung werden linearer und quadratischer Stark-Effekt genannt, weil $\Delta\vec{\mu}$ für einen Übergang in einem monoaxial orientierten System zu einer linearen und $\vec{\alpha}$ zu einer quadratischen Verschiebung in $\left|\vec{E}\right|$ führt .

Die Änderung der Absorption unter Einfluss eines Feldes in z-Richtung und im feldfreien Fall ($\Delta A = A(\nu, E_z) - A(\nu, E_z = 0)$), kann mit einer Taylorentwicklung von A um ν bei $E_z = 0$ und mit Formel 8.1 berechnet werden (Herleitung siehe Anhang C). Die linear und quadratisch mit dem Feld E_z gehenden Terme lauten dann

$$\Delta A = -\frac{dA}{d\nu}\Delta\mu_z E_z + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2A}{d\nu^2}\Delta\mu_z^2 - \frac{dA}{d\nu}\Delta\alpha\right)E_z^2 \quad . \tag{8.2}$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass unter Vernachlässigung der höheren Ordnungen bei konstantem elektrischen Feld die Änderung der Absorption ΔA näherungsweise linear mit der Änderung der ersten Ableitung der Absorption nach der Frequenz geht

$$\Delta A \propto -\frac{dA}{d\nu}\cdot\Delta\mu_z\cdot E_z \quad . \tag{8.3}$$

Aus der Ableitung eines Absorptionsspektrums lässt sich folglich die Absorptionsänderung berechnen.

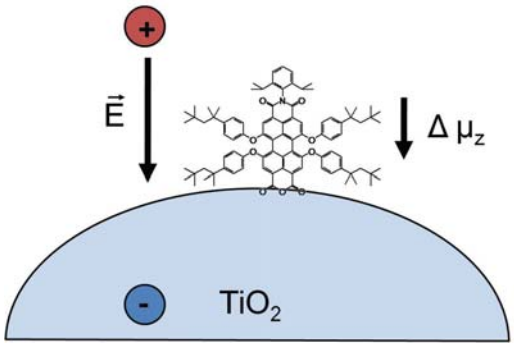


Abbildung 47: Richtung des elektrischen Feldes $\vec{E}$ und der Änderung des Dipolmoments $\Delta\mu_z$ der Anhydride PDI und DBQDI. Die Größe der Dipolmomentänderung des jeweiligen Moleküls ist der Tabelle 7 zu entnehmen.

Um ΔA mit dem gemessenen PIA Spektrum vergleichen zu können, müssen wir das Transmissionssignal in Beziehung mit der Absorption setzen:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{T_{\text{Pump an}} - T_{\text{Pump aus}}}{T_{\text{Pump aus}}} \tag{8.4}$$

$$= \frac{T_{\text{Feld an}} - T_{\text{Feld aus}}}{T_{\text{Feld aus}}} \tag{8.5}$$

$$= \frac{(1 - A_{\text{Feld an}}) - (1 - A_{\text{Feld aus}})}{T_{\text{Feld aus}}} \tag{8.6}$$

$$= \frac{-(A_{\text{Feld an}} - A_{\text{Feld aus}})}{T_{\text{Feld aus}}} \tag{8.7}$$

$$= -\frac{\Delta A}{T} \ . \tag{8.8}$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass gilt

$$\Delta T = -\Delta A \propto -\frac{dA}{d\nu} \cdot \Delta\mu_z \cdot E_z \ . \tag{8.9}$$

Durch die Berechnung der ersten Ableitung der Absorption des Grundzustandes des PDI sollte sich näherungsweise ein ähnliches Signal ergeben, wie es im PIA Spektrum zu sehen ist. Das Vorzeichen ergibt sich aus der Richtung des Dipolmoments $\Delta\mu_z$ zum elektrischen Feld E_z. Beim PDI haben Berechnungen mittels der DFT ergeben, dass sein Dipolmoment in Richtung der Ankergruppe zeigt und somit parallel zum elektrischen Feld steht, siehe Abbildung 47.

Das nach der Frequenz abgeleitete Signal der Absorption des PDI, wenn es an TiO_2 adsorbiert ist, ist in Abbildung 48 gezeigt. Dazu wurden bei den UV-VIS-Absorptionsspektren der Anhydride auf TiO_2 die Wellenlängen zunächst in Energien umgerechnet (da $E \propto \nu$) und die Ableitungen $\Delta A \propto -dA/dE$ berechnet. Danach wurde ΔA wieder gegen die Wellenlänge aufgetragen, um den Kurvenverlauf besser mit den PIA Spektren vergleichen zu können. Wo bei den Absorptionsspektren vorher die Absorptionsmaxima zu finden waren, befinden sich nun, aufgrund der berechneten Ableitung, die Nulldurchgänge.

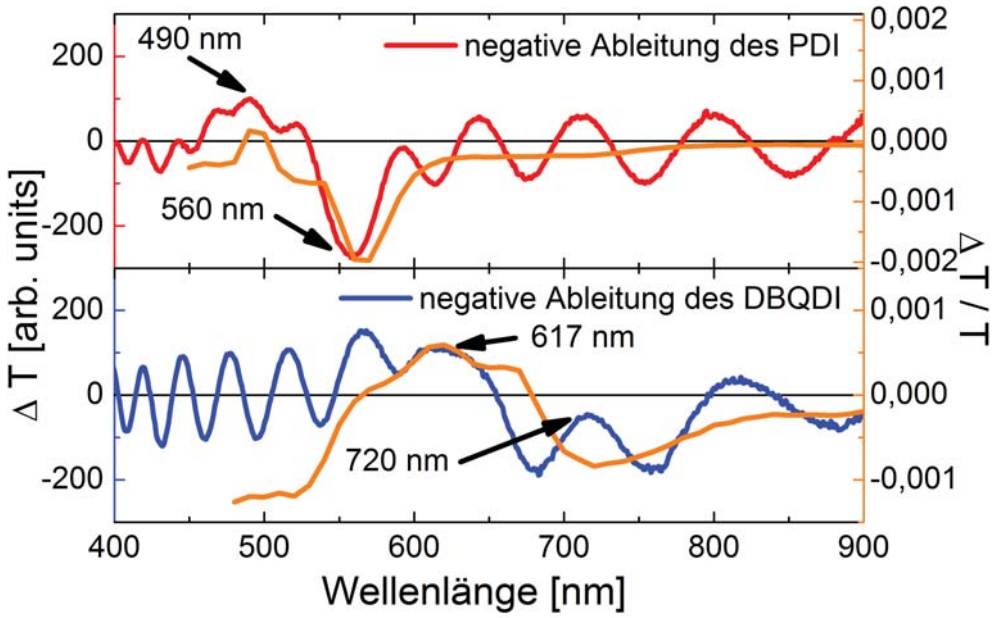


Abbildung 48: Änderung der Absorption der Anhydride PDI und DBQDI. Die Maxima bzw. Minima der Absorptionsänderungen sind mit Pfeilen markiert, wobei das Minima beim DBQDI durch die Überlagerung mit den Schwingungen nur geschätzt werden kann. Zusätzlich ist das PIA-Spektrum der Messungen „Farbstoff auf TiO_2+Li-TFSI+TBP+Spiro" eingezeichnet (orangene Kurven). Die Extrema der Absorptionsänderung und der PIA-Messung stimmen näherungsweise miteinander überein.

Die Schwingungen in den Kurvenverläufen sind auf die Interferenzen der TiO_2-Schichten zurückzuführen. Durch Vergleich der Absorptionsänderung mit dem PIA Spektrum wird klar, dass das PIA-Signal seinen Ursprung im Stark-Effekt hat. Die Maxima bzw. Minima beider Messungen stimmen miteinander überein.

Genau wie das PDI zeigt auch das PIA Spektrum des DBQDI auf TiO_2 (blaue Linie in Abbildung 49) einen positiven Bleach und eine nachfolgende negative induzierte Absorption, welche durch das Farbstoff-Kation hervorgerufen wird. Das erste Kation-Signal ist bei Wellenlänge 900 nm maximal, das zweite bei ca. 1160 nm und das dritte bei 1350 nm.

Durch das Hinzufügen von Li-TFSI (grüne Linie) gibt es eine leichte Verschiebung der Extrema im Spektrum um ca. 10 bis 30 nm. Diese Verschiebung wirkt allerdings nicht linear auf die Extrema, sondern verschiebt den Bleach ein Stück ins Rote und die induzierte Absorptionen minimal ins Blaue, ansonsten ist keine Veränderung im Spektrum sichtbar. Möglicherweise handelt es sich hier, auch ohne die Verwendung von Spiro, um einen kleinen Einfluss des elektrischen Felds und die Absorptionsverschiebung entsteht durch den Stark-Effekt.

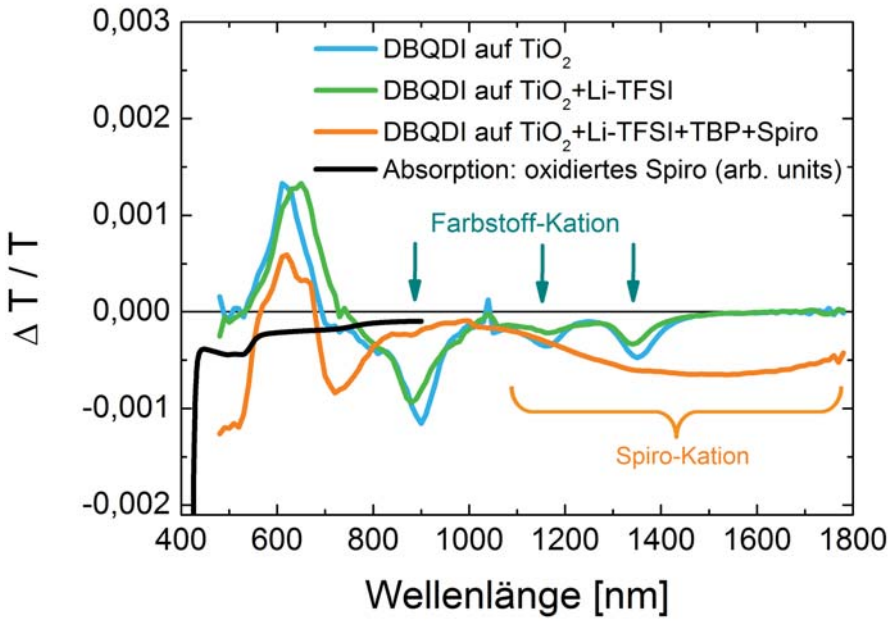


Abbildung 49: PIA Spektren der DBQDI Messungen.

Durch Zugabe des Lochleiters Spiro-MeOTAD verändert sich das Spektrum grundlegend. Die Kationen-Peaks verschwinden, ein breites negatives Transmissionssignal zeigt sich im nahen infrarot-Bereich ab 1200 nm und zwischen 600 und 800 nm ist eine Absorption zu sehen, die weder zum Bleach noch zur induzierten Absorption passt. Genau wie beim PDI ist der rote Teil des Spektrums (ab 1000 nm) auf den Lochleiter und die Elektronen im TiO_2 zurück zu führen. Das Verschwinden der Peaks der Kationen deutet auf eine gelungene Regeneration des Farbstoffes hin. Trotz der Farbstoffregeneration sind im PIA Spektrum des DBQDI zwei Absorptionspeaks zu sehen (bei 620 und 720 nm). Der Vergleich dieser Messung mit der Absorptionsänderung (Abbildung 48) zeigt, dass die Lage der Extrema übereinstimmt und somit das PIA Signal durch den Stark-Effekt entstanden sein muss.

8.5 VORBEREITUNGEN ZUR TRANSIENTEN ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE

Um die Hauptmechanismen der Ladungsgeneration und Rekombintion der Rylenanhydride in einer DSSC zu analysieren, werden die Farbstoffe, wie bei der PIA, auf Filmen präpariert und mittels transienter Absorptionsspektroskopie untersucht. Durch diese Messmethode ist es möglich, die Elektroneninjektion ins TiO_2-Leitungsband und den Exzitonenzerfall sichtbar zu machen.

Es wurden wieder vier verschiedene Substrate mit Al_2O_3, TiO_2, TiO_2+Li-TFSI und TiO_2+Li-TFSI+TBP+Spiro-MeOTAD vorbereitet, wobei neben den TiO_2-Filmen gefärbte Filme aus Al_2O_3 hergestellt wurden, weil die Farbstoffe an diese Struktur adsorbieren können, aber durch die hohe Lage des

Al_2O_3-Leitungsbands bei Anregung die Elektronen nicht injizieren können. Wenn man nun diesen Film ohne aufgetragenen Löcherleiter spektroskopiert, sollte die reine Rekombinationsdynamik des angeregten Zustands in den Grundzustand sichtbar werden.

Die Spektroskopie an TiO_2-Filmen ohne einen Lochleiter dient dazu, um den Injektionsvorgang der Elektronen in das Leitungsband zu studieren.

Um die Farbstoffregeneration zu untersuchen, wurden Filme mit dem Lochleiter Spiro-MeOTAD präpariert und vermessen. Durch das Hinzufügen eines Elektronendonors, wie es das Spiro-MeOTAD ist, können die Dynamiken der Regeneration des Farbstoffes sichtbar gemacht werden.

Zur Messung der Präparate (short delay TA) wurden die Substrate unter Vakuum-Athmosphäre bei den Anregungswellenlängen 470 nm (PDI) und 580 nm (DBQDI) angeregt.

8.6 TA MESSUNGEN DES RYLENANHYDRIDS PDI

Die Spektren der Messungen von dem Anhydrid PDI im Film sind in Abbildung 50 zusammengefasst. Der obere Graph zeigt das Spektrum des PDI auf Al_2O_3. Deutlich ist die Dynamik des Bleachs und der photoinduzierten Absorption mit einem isosbestischen Punkt bei 645 nm zu sehen. Weil keine Injektion der Elektronen ins Al_2O_3-Leitungsband möglich ist, wird die ungestörte Exziton-Rekombination in den Grundzustand sichtbar. Das Δ T / T Signal ist nach 4 ns (blaue Linie in Abbildung 50 oben) fast vollständig abgeklungen. Der Zerfall der induzierten Absorption bei den Wellenlängen 670 bis 740 nm ist in Abbildung 51 gezeigt. Über eine gestreckte Exponentialfunktion

$$f(x) = A \cdot e^{-(x/\tau)^b} \tag{8.10}$$

lässt sich die mittlere Lebensdauer des Signals zu $\tau = 106$ ps bestimmen. Der Parameter A gibt die Amplitude an, x steht für die Zeit, τ gibt die Lebensdauer an und der Parameter b, mit $0 < b \leqslant 1$, gibt die Breite der Verteilung, bzw. Streckung des exponentiellen Abfalls an. Für $b = 1$ geht die Verteilung in eine gewöhnliche Exponentialfunktion über.

Die angepasste Funktion weicht um $b = 0,3$ von einem mono-exponentiellen Verlauf ab. Der Grund für die Abweichung kann daher rühren, dass verschiedene Moleküle verschiedene Umgebungen haben und daher unterschiedlich zerfallen. Außerdem werden bei der Adsorption an ein Metalloxid nichtstrahlende Zerfälle wahrscheinlicher, was auch einen Einfluss auf die Zerfallsdynamik hat.

Die über den Fit bestimmten Lebensdauern des Bleachs und der photoinduzierten Absorption sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Beide Signale zerfallen innerhalb von Pikosekunden, also deutlich schneller als in Lösung ($\tau_{\text{Lösung}} = 7,9$ ns). Dies liegt an der abweichenden Anordnung der Zustände im Anhydrid PDI, wenn es an ein Oxid gebunden ist, statt sich in einer Lösungsmittelumgebung zu befinden. Dies bewirkt auch eine leichte Veränderung des Absorptionsspektrums, es wird breiter und die Nebenpeaks verschmelzen mit dem Maximum zu einem Hauptpeak.

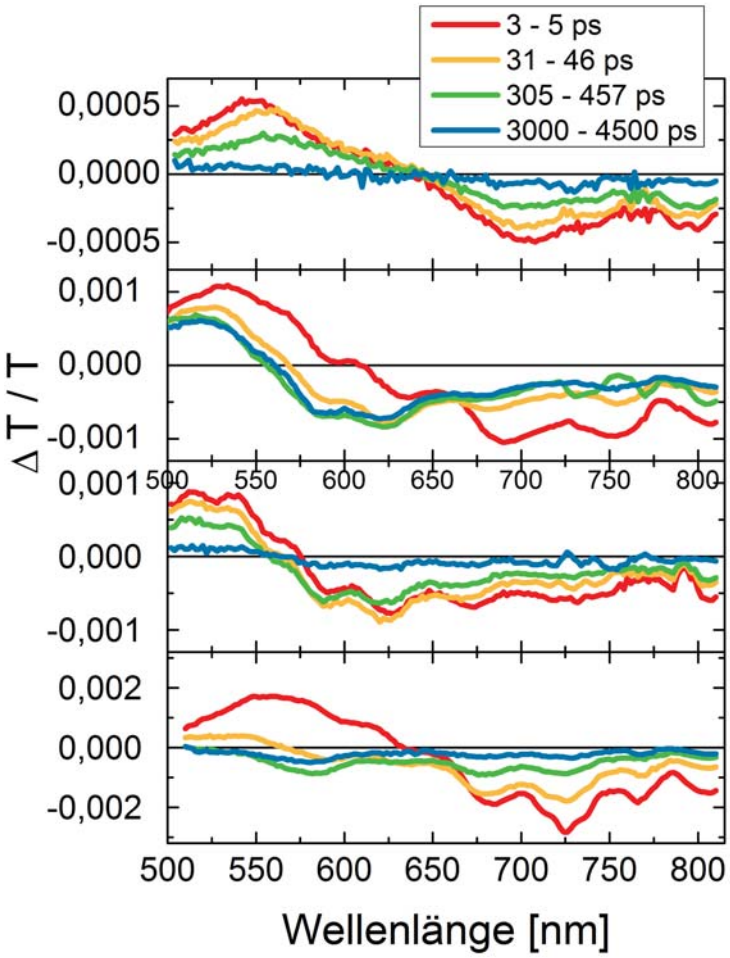


Abbildung 50: TA Spektren der Messung des Anhydrid PDI im Film. Von oben nach unten: auf Al_2O_3 (bei 100 nJ Anregungsintensität), auf TiO_2 (bei 100 nJ), auf TiO_2 plus Li-TFSI (bei 50 nJ) und auf TiO_2 plus Li-TFSI,TBP und Spiro-MeOTAD (bei 100 nJ).

Auch die Adsorption des PDI ans TiO_2 verursacht ein leicht verändertes Spektrum, wie es in Abbildung 50 im zweiten Graphen zu sehen ist. Hier befindet sich ein isosbestischer Punkt bei 660 nm und im Spektrum ist eine zusätzliche induzierte Absorption zu sehen, die dazu führt, dass der isosbestische Punkt im Negativen liegt. Der instantan negative isosbestische Punkt deutet auf eine ultraschnelle Ladungsinjektion hin (ein Prozess, der innerhalb von Femtosekunden abläuft, siehe theoretische Grundlagen). Dieser negative isosbestische Punkt entsteht, weil sich durch die Abgabe von Elektronen die Zustände im Farbstoff verändert anordnen und ein Farbstoffkation bilden. Im Spektrum wird dies durch eine breitere und dominantere induzierte Absorption und dem Signal des Farbstoff-Kations bei späten Zeiten sichtbar. Es entsteht somit, wie in der PIA bereits gesehen, um Wellenlänge 600 nm ein negativer Peak, welcher dem Farbstoff-Kation zuzuschreiben ist.

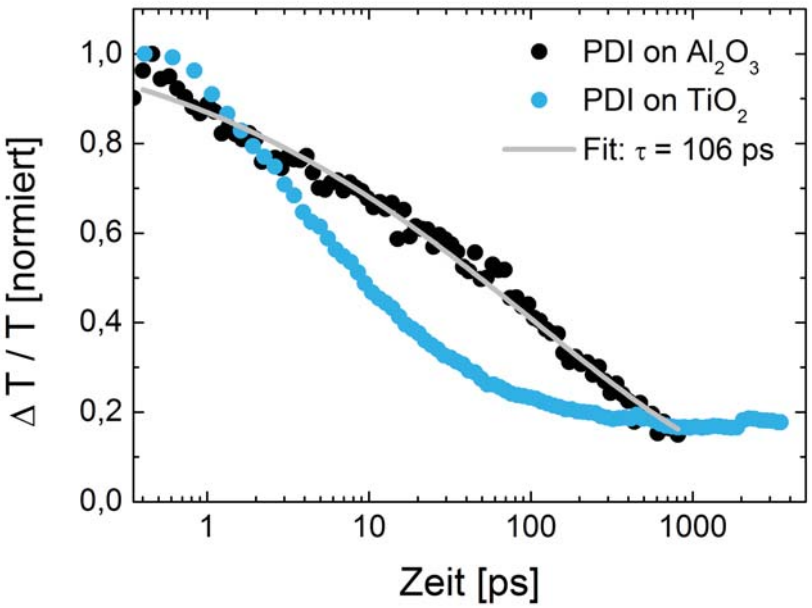


Abbildung 51: TA Kinetiken der Messungen des Anhydrids PDI im Al_2O_3- und TiO_2-Film. Es wird die photoinduzierte Absorption zwischen den Wellenlängen 670 bis 740 nm betrachtet. Der Fit mittels einer gestreckten Exponentialfunktion ergab eine mittlere Lebensdauer von $\tau = 106$ ps.

Die Verschiebung des isosbestischen Punkts um +15 nm kann seinen Ursprung daher haben, dass durch die zusätzliche induzierte Absorption des Farbstoff-Kations der isosbestische Punkt, an dem sich die reinen Exzitondynimiken gegenseitig aufheben, nicht mehr sichbar ist. Der neue isosbestische Punkt ergibt sich dann aus einem Gleichgewicht zwischen Exzitonzerfall und der Dynamik des Farbstoff-Kations.

Durch die Elektroneninjektion ins TiO_2-Leitungsband ergeben sich im Vergleich zum Al_2O_3-Film völlig andere Kinetiken in der photoinduzierten Absorption des PDI, siehe Abbildung 51. Zusätzlich zu der instantanen Injektion (instantan vorhandene induzierte Absorption), welche so schnell abläuft, dass sie unsere Messmethode nicht auflösen konnte, gibt es langsamer ablaufende Zerfallsprozesse. Dies wird daraus ersichtlich, dass das Signal des PDI

Parameter	PDI Bleach	PDI ind. Absorption
τ / ps	310	106
b	0,3	0,3

Tabelle 9: Mittlere Lebensdauern des Anhydrids PDI auf Al_2O_3. Es wurden die Bereiche des Bleachs (520 bis 570 nm) und der photoinduzierten Absorption (680 bis 740 nm) ausgewählt.

auf TiO_2 schneller als das Signal des PDI auf Al_2O_3 zerfällt, wie es in Abbildung 51 sichtbar ist. Weil durch die Elektroneninjektion ins Leitungsband sich weniger Exzitonen im Farbstoff befinden, die rekombinieren können, wird dieser Prozess Exziton-Quenching genannt.

Das TA-Spektrum der PDI-Probe mit TiO_2 plus dem Additiv Li-TFSI zeigt bei frühen Zeiten einen ähnlichen Bleach wie die Probe auf TiO_2. Der Unterschied zwischen den beiden Messungen ist die schnellere Dynamik bei frühen Zeiten im Bereich um die Wellenlänge 600 nm. Zudem läuft die gesamte Kinetik gegen einen kleineren, konstanten, negativen $\Delta T / T$ -Wert. Ein eindeutiger isosbestischer Punkt ist auch nicht zu identifizieren. Die Kinetiken der induzierten Absorption vom Farbstoff PDI auf TiO_2-Oberfläche mit und ohne Li-TFSI wurden für den Wellenlängenbereich 700 bis 770 nm gegenübergestellt, wobei zur Verdeutlichung der Veränderung des Signals mit der Zeit, die x-Achse der Abbildung 52 logarithmisch aufgetragen wurde. Anfänglich haben beide Signale den gleichen Verlauf, ab 10 ps unterscheiden sie sich jedoch voneinander. Während das Signal des PDI auf TiO_2 (ohne Additiv) weiterhin absinkt, erreicht die blaue Kurve ein Plateau und fällt ab 1000 ps weiter ab als das Signal auf reinem TiO_2, welches einen nahezu konstanten Wert bei $(\Delta T / T)_{\text{normiert}} = 0,2$ erreicht.

Das Absinken der Kurve mit dem Additiv unter die $0,2$ lässt auf zusätzliche Rekombinationsprozesse schließen. Allerdings steht dies im Widerspruch zu PIA-Messung, in der langlebige Kation-Signale zu beobachten sind. Eine andere Erklärung für das Absinken der Kurve auf $(\Delta T / T)_{\text{normiert}} = 0,1$ ist, dass durch das Ausbleichen des Films während der Messung die Signalstärke abgenommen hat.

Außerdem kann die Abweichung der beiden Kurven in Abbildung 52 durch den Einfluss der vielen Li-TFSI Ionen hervorgerufen werden. Das Li-TFSI ist ein positiv geladenes Molekül, welches in Wechselwirkung mit der negativ geladenen Oberfläche des TiO_2 und dem Farbstoff steht. Durch besonders viele Li-Ionen können andere Raumladungen entstehen, welche das Übergangsdipolmoment und damit die Absorptionseigenschaften des PDI beeinflussen. Es hat somit einen deutlich größeren Einfluss auf den Farbstoff als in der zuletzt durchgeführten Messung, in der das Li-TFSI zusammen mit Spiro-MeOTAD und TBP vermischt auf dass Substrat aufgetragen wird.

Wird das PDI in einem kompletten Solarzellenaufbau (mit allen Additiven und Löcherleiter Spiro-MeOTAD) verwendet, ergibt sich ein TA-Spektrum wie in Abbildung 50 unten gezeigt. Vergleicht man dieses mit dem Spektrum des PDI auf TiO_2, so gibt es zwar Ähnlichkeiten bezüglich der Lage des Bleachs und der induzierten Absorption, doch dort wo der isosbestische Punkt gewesen ist, ist durch die Zugabe von Spiro kein eindeutiger Punkt mehr zu erkennen.

Die konstante photoinduzierte Absorption des PDI auf reinem TiO_2 verschwindet mit Hilfe des Spiro und auch das Kation des Farbstoffs ist zu keiner Zeit mehr sichtbar. Dies ist ein Indiz für die Regeneration des Farbstoffes durch das Spiro-MeOTAD. Die zusätzliche photoinduzierte Absorption, welche durch das Farbstoff-Kation hervorgerufen wurde, verschwindet nun durch Zugabe des Lochleiters. Er gibt zusätzliche Elektronen an den Farbstoff weiter,

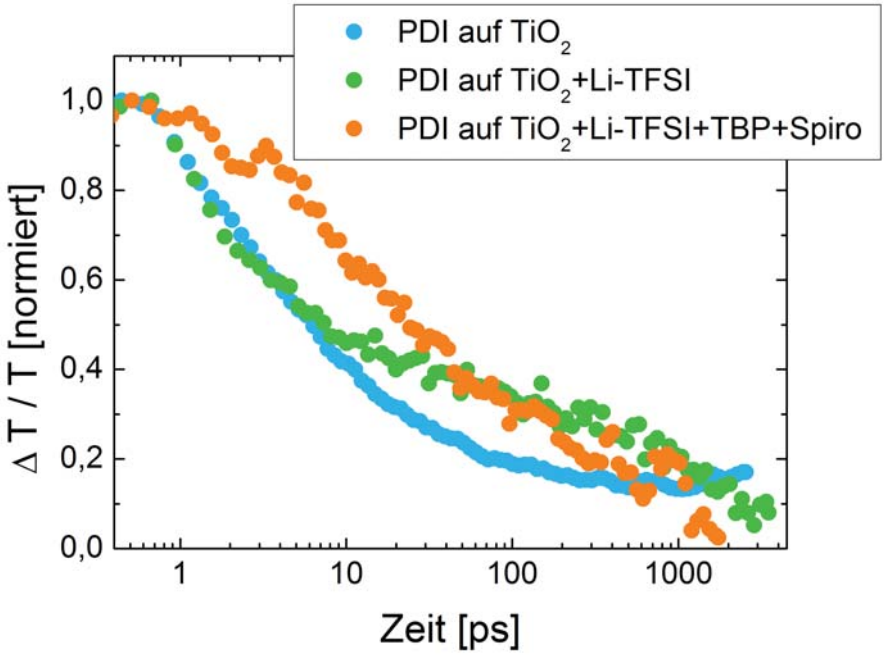


Abbildung 52: TA Kinetiken der Messung des Anhydrids PDI auf TiO_2-Film mit und ohne Li-TFSI, sowie die Kinetik der Probe mit Spiro-MeOTAD. Es wurde die photoinduzierte Absorption im Wellenlängenbereich 700 bis 770 nm ausgewählt.

welcher dadurch wieder in den ursprünglichen Zustand zurückgebracht wird und das Kation-Feature bei späten Zeiten verschwindet.

Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Spektren ist eine mit der Zeit anwachsende photoinduzierte Absorption um 575 nm, welche sich mit dem Bleach überlagert. Sie entsteht erst nach ca. 40 ps und nähert sich schließlich einem konstanten negativen Δ T / T Wert. Dafür kann die Oxidation des Spiro verantwortlich sein. Wie aus Kapitel 5.3.2 bekannt ist, hat auch das oxidierte Spiro ein Absorptionsspektrum, welches ein Maximum von 500 bis 550 nm hat, das langsam zu größeren Wellenlängen hin ausläuft. Dieses Spektrum ist in der photoinduzierten Absorption zu sehen und entsteht erst, wenn das Spiro Elektronen an den Farbstoff abgegeben hat, womit die zeitliche Verzögerung der Signalentstehung zu erklären ist.

In Abbildung 52 ist die Zerfallsdynamik der Probe mit Lochleiter für den Bereich 700 bis 770 nm eingezeichnet (orangene Daten). Im Vergleich zu den anderen Messungen fällt die Kurve bei frühen Zeiten weniger schnell ab, sinkt aber dann konstant gegen Null. Der Regenerationsprozess setzt folglich ein, aber über die Effizienz der Regeneration lässt sich wenig aussagen.

Zum Abschluss der Diskussion der TA-Spektren des Anhydrids PDI sind die Kinetiken aller Messungen bei den Wellenlängen 635 bis 655 nm in Abbildung 53 zusammengefasst. Dieser spektrale Bereich wurde ausgewählt, um die Dynamiken des isosbestischen Punkts zu beobachten. Am isosbestischen Punkt der Messung „PDI auf Al_2O_3“ heben sich nämlich die Exziton-Dymaniken gegenseitig auf. Durch die Betrachtung der Dynamiken in den

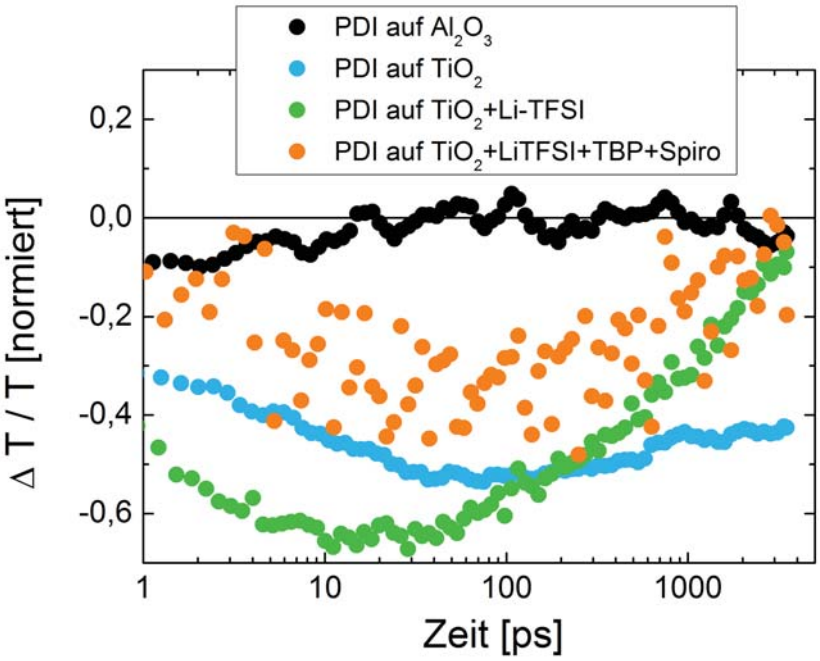


Abbildung 53: TA Kinetiken aller Messung des Anhydrids PDI um die Wellenlänge 635-655 nm (isosbestischer Punkt). Die Daten wurden auf das Bleach-Maximum normiert. Die Signalhöhen sind nicht direkt vergleichbar, da sie abhängig von der Absorption des jeweiligen Substrats sind.

übrigen Spektren an genau diesem Punkt hat die Exziton-Dynamik keinen Einfluss und jede zusätzliche zeitliche Bewegung des Signals wird durch andere Prozesse hervorgerufen. Dadurch kann ein Prozess (Exzitonenzerfall) aus den überlagerten Signalen eliminiert werden.

Die Dynamiken sind halblogarithmisch aufgetragen und auf ihr Minimum normiert. Die Kinetik der Messung „PDI auf TiO_2+Li-TFSI+Spiro“ streut deutlich mehr als die anderen Kinetiken. Dies kann daran liegen, dass das Signal in dem hier ausgewählten Bereich im Vergleich zu den anderen Signalen klein ist (Δ T / T von „PDI auf TiO_2“: $-0,0008$, von „PDI auf TiO_2+Li-TFSI“: $-0,0008$ und von „PDI auf TiO_2+Spiro-MeOTAD“: $-0,0004$). Dadurch ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis schlechter als in den anderen spektralen Ausschnitten. Außerdem verursacht die zusätzliche Spiro-MeOTAD-Schicht Streuung, welche das gesamte Signal des Weißlichts verringert und auch ein ungünstigeres Signal-zu-Rausch-Verhältnis erzeugt.

Die Dymanik am isosbestischen Punkt ergibt für die Messung „PDI auf Al_2O_3“ (schwarze Kurve) erwartungsgemäß eine konstante Gerade bei Δ T / T$= 0$.

Die Messung „PDI auf TiO_2“ (blaue Kurve) zeigt wegen der ultraschnellen Ladungsinjektion zu Anfang schon einen Offset bei Δ T / T $\approx 0,55$. Danach steigt die Kurve an, erreicht ein Maximum bei 100 ps und fällt langsam wieder ab, sinkt allerdings nicht unter den Anfangswert. Hier ist die Entstehung des Farbstoff-Kations zu sehen. Anfangs hat ein Teil der Farbstoffe schon instantan Ladungen ins TiO_2-Leitungsband injiziert, danach gibt es anschei-

nend langsamere Injektionesprozesse, die zu weiteren Farbstoff-Kationen führen und das Signal steigt an. Gleichzeitig konkurriert dieser Anstieg mit Rekombinationsprozessen, welche ab 100 ps überwiegen und das Signal des Kations verringern.

Durch das Hinzufügen von Li-TFSI (grüne dargestellte Daten) steigt die Kurve in den ersten Pikosekunden deutlich schneller an, als in der Messung „PDI auf TiO_2". Das Herabsenken des TiO_2-Leitungsbands durch das Li-TFSI beschleunigt durch den zusätzlichen Energiegewinn die langsameren Injektionsprozesse. Auch diese Kurve erreicht ein Maximum und sinkt danach tiefer als die blaue Linie ab. Das Additiv Li-TFSI scheint die Rekombinationsprozesse zu begünstigen. Dies steht allerdings im Widerspruch zur PIA-Messung, in der trotz der Zugabe vom Lithium-Salz das Farbstoffkation zu sehen war. Gewissheit würde eine Messung über einen längeren Zeitbereich erbringen, in der zu prüfen wäre, ob sich die Kurve, wie in der PIA, einem konstanten Wert annähert oder gegen Null geht.

Den Signalverlauf der orangenen Kurve „PDI auf TiO_2+Spiro-MeOTAD" einem Prozess zuzuordnen ist deutlich schwieriger, da sich zu dem Farbstoff-Kation-Signal noch die Dynamik des Spiro-MeOTAD mischt. Das Farbstoff-Kation entsteht nicht nur, sondern wird auch durch den Löcherleiter wieder regeneriert, wobei sich gleichzeitig das Signal des oxidierten Spiro-MeOTAD aufbaut. Welche Prozesse wann zum Signal beitragen ist aufgrund der Überlagerung nicht genau feststellbar.

Anhand des TA-Spektrums in Abbildung 50 lassen sich die Prozesse im Bereich um 600 nm interpretieren. Zum Zeitpunkt $3-5$ ps (rote Linie) entsteht der Bleach des PDI, welcher schnell nach $31-46$ ps (gelbe Linie) durch die Bildung des Kations in ein negatives Signal abfällt. Das Farbstoff-Kation wird daraufhin vom Lochleiter regeneriert (blaue Linie), aber durch die Ansammlung von Ladungen entsteht aufgrund des Stark-Effekts ein Signal, welches sich mit dem des oxidierten Spiro-MeOTADs überlagert. Die Kurvenverläufe zu späten Zeiten sind auch in der PIA Messung sichtbar (siehe Kapitel 8.4) und sie unterstützten somit die Zuordnung der gemessenen Spektren.

Zusammenfassend lässt sich zu der Auswertung der TA-Spektren und -Kinetiken sagen, dass auf Al_2O_3-Film wie erwartet die reinen Exzitondynamiken mit annähernd mono-exponentiellen Verlauf sichtbar wurden. Der Farbstoff PDI scheint zudem ins TiO_2-Leitungsband zu injizieren, dieser Prozess wird durch Li-TFSI verbessert. Außerdem ist durch das Verschwinden des Farbstoffkations in den Spektren zu sehen, dass der Farbstoff durch Spiro-MeOTAD wieder regeneriert wird. Genau wie in der PIA wird zudem das Entstehen einer durch den Stark-Effekt hervorgerufenen Absorption beobachtet. Allerdings ist es durch die zahlreiche Überlagerung der verschiedenen Signale recht schwierig die Dynamiken bestimmter Prozesse genau zuzuordnen und daraus eine Aussage über ihre Effizienz zu treffen.

8.7 TA MESSUNGEN DES RYLENANHYDRIDS DBQDI

Die Absorptionsspektroskopie des DBQDI auf Oxid-Filmen ergab für die vier verschiedenen Messungen die in Abbildung 54 gezeigten Spektren. Zu

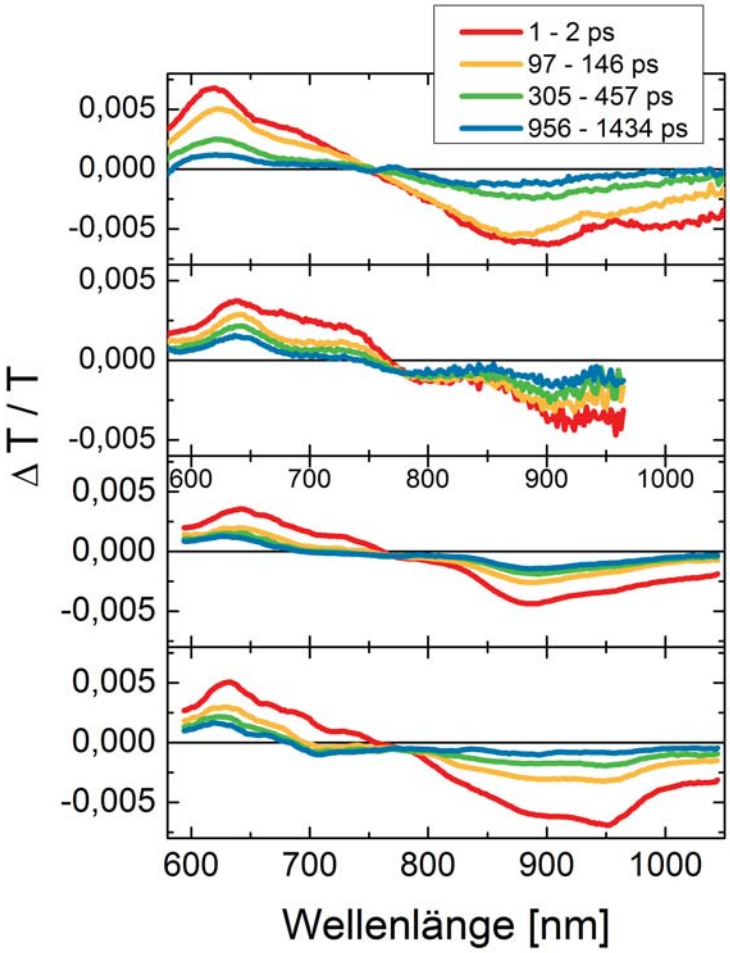


Abbildung 54: TA Spektren der Messung des Anhydrid DBQDI im Film. Von oben nach unten: auf Al_2O_3 (bei 300 nJ Anregungsintensität), auf TiO_2 (bei 90 nJ), auf TiO_2 plus Li-TFSI (bei 100 nJ) und auf TiO_2 plus Li-TFSI,TBP und Spiro-MeOTAD (bei 100 nJ).

den vier Messungen gehörte eine mit auf Al_2O_3 adsorbiertem Farbstoff und drei Messungen mit dem Farbstoff DBQDI auf TiO_2-Filmen, jeweils eine Messung ohne Additive, dann eine Messung nur mit Li-TFSI und eine Messung in der gesamten Solarzellenkonfiguration (mit Spiro-MeOTAD, Li-TFSI und TBP). Bei der Messung „DBQDI auf TiO_2“ war das Weißlicht im Experiment instabiler als bei den übrigen Messungen, weil dort noch nicht mit einer Referenz gemessen wurde. Aus diesem Grund ist das Spektrum etwas verrauschter als die anderen und der spektrale Ausschnitt musste kleiner gewählt werden, weil oberhalb von 960 nm die Schwankungen im Weißlicht größer waren, als das Signal selbst. Dies konnte bei den übrigen Messungen durch die Verwendung einer Referenz deutlich verbessert werden.

Parameter	DBQDI Bleach	DBQDI ind. Absorption
τ / ps	370	912
b	0,5	0,7

Tabelle 10: Lebensdauern des Anhydrids DBQDI auf Al_2O_3. Es wurden die Bereiche des Bleachs (620 bis 700 nm) und der photoinduzierten Absorption (850 bis 950 nm) ausgewählt.

Zunächst betrachten wir das TA-Spektrum des Anhydrids DBQDI auf Al_2O_3. Aufgrund der hohen Lage des Leitungsbandes ist keine Elektroneninjektion möglich und nur der reine Exzitonzerfall ist sichtbar.

Die Lage des Bleachs mit einem Maximum bei 620 nm ist im Vergleich zu dem Absorptionsmaximum des Anhydrids DBQDI in Lösung um ca. 30 nm verschoben. Der Grund dafür ist die Öffnung des Anhydrid-Rings und die Bindung mit dem Halbleiter, was zu einer Veränderung der Zustände im Molekül führt. Im Gegensatz zum Diimid DBQDI weist dieses Spektrum einen isosbestischen Punkt (bei 750 nm) auf und keine zusätzlich entstehenden Triplett-Zustände.

Die Analyse der Kinetiken zeigt, dass die Zerfälle des Bleachs und der photoinduzierten Absorption sich mit einer gestreckten Exponentialfunktion darstellen lassen. An die Wellenlängenausschnitte 620 bis 700 nm (Bleach) und 850 bis 950 nm (photoinduzierte Absorption) wurden diese Exponentialfunktionen angelegt mit dem Ergebniss, dass die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustands $\tau = 370$ bis 970 ps beträgt. Die Fitparameter sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Die Werte für den Parameter $b_{DBQDI} = 0,5$ bis $0,7$ zeigen eine größere Ähnlichkeit der Funktion zu einem mono-exponentiellen Verlauf als es beim Anhydrid PDI der Fall ist ($b_{PDI} = 0,3$) und dies bedeutet, dass die Lebensdauerverteilung schärfer ist. Wie auch beim Anhydrid PDI festgestellt sind die mittleren Lebensdauern der DBQDI-Zustände bei Adsorption auf einem Film kleiner (in diesem Fall um ca. 2 ns) als die Lebensdauer der Photolumineszenz in Lösung ($\tau_{Lösung} = 2,7$ ns). Dies lässt auf eine systematische Verkürzung der Lebensdauern der Farbstoffe bei Adsorption an eine Oxid-Struktur schließen. Allerdings ist die Lebensdauer nicht mehr kürzer als die des PDI, sondern beide Zeiten befinden sich in einer ähnlichen Größenordnung.

Im Vergleich zum TA-Spektrum „DBQDI auf Al_2O_3“ hat das TA-Spektrum von „DBQDI auf TiO_2-Film“ einen ins negative verschobenen isosbestischen Punkt. Außerdem ist seine spektrale Lage (775 nm) leicht ins Rote verschoben. Genau wie beim PDI ist der negative isosbestische Punkt ein Hinweis auf eine ultraschnelle Injektion von Elektronen ins TiO_2-Leitungsband, dessen Dynamik nicht mit der verwendeten Messauflösung (Pikosekunden) sichtbar gemacht werden kann.

Die Kinetik der photoinduzierten Absorption (Bereich 930 bis 960 nm) der Al_2O_3-Probe lässt sich mit der TiO_2-Probe vergleichen. Diese Dynamiken sind in Abbildung 55) zu sehen und es ist kein offensichtlicher Unterschied zwischen beiden Messungen sichtbar. Dies ist ein Hinweis auf weniger effizientes

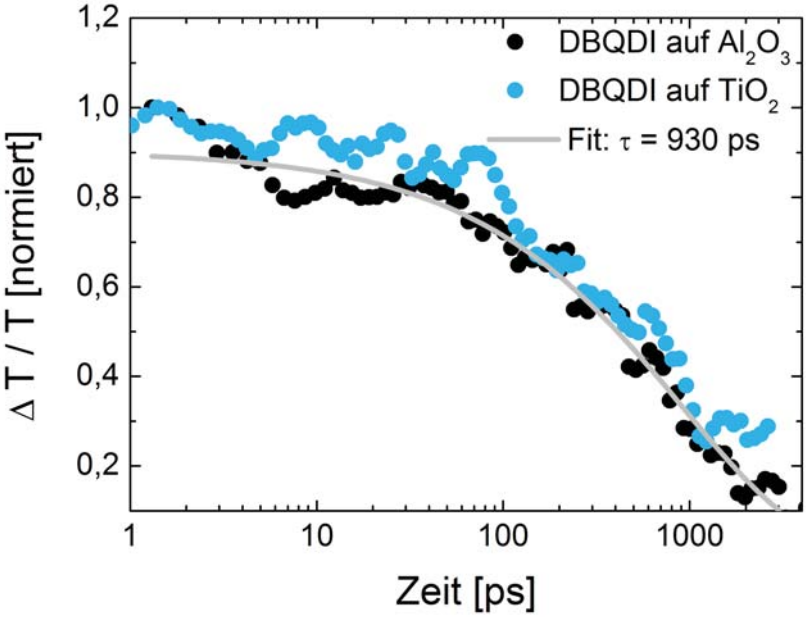


Abbildung 55: TA Kinetiken der Messungen des Anhydrids DBQDI im Al_2O_3- und TiO_2-Film. Es wird die photoinduzierte Absorption zwischen den Wellenlängen 930 bis 960 nm betrachtet. Der Fit mittels einer gestreckten Exponentialfunktion ergab eine mittlere Lebensdauer von $\tau = 912$ ps.

Exzitonquenching und wird möglicherweise durch eine nicht vernachlässigbare Anzahl an Farbstoffmolekülen, welche wie auf dem Al_2O_3 annähernd mono-exponentiell zerfallen, verursacht. Mit anderen Worten: Entweder gibt es ultraschnelle Injektion oder gar keine Injektion. Dies kann vorkommen, wenn sich auf der TiO_2-Struktur mehr als nur eine Monolage an Farbstoffmolekülen befindet, oder wenn durch das Auswaschen nach dem Färben des Films nicht alle ungebundenen Moleküle entfernt werden konnten. Auch die Lage des DBQDI auf dem TiO_2 kann die Zerfallsdynamik beeinflussen. Je nachdem, ob das Molekül flach auf dem TiO_2 aufliegt, oder in einem Winkel zur Oberfläche steht kann es Unterschiede bei der Ladungsinjektion geben. Eine andere Erklärung wäre, dass der Signalverlauf durch zwei gegenläufige Prozesse entsteht, die in der Überlagerung einen annähernd mono-exponentiellen Verlauf annehmen: sehr langsame Injektion der zweiten Ordnung und gleichzeitiger Exzitonzerfall.

Welchen Einfluss das Aufbringen von Li-TFSI auf den Film hat lässt sich anhand der Abbildung 56 erklären. Dort sind die Messungen auf TiO_2 mit und ohne Li-TFSI um den Wellenlängenbereich 930 bis 960 nm gegenübergestellt. Durch die Li-TFSI Zugabe fällt die Kurve etwas schneller ab als ohne Additiv. Dies ist ein erwünschter Effekt, denn das Li-TFSI bewirkt das Herabsetzen des TiO_2-Leitungsbands und somit einen größeren Energiegewinn bei der Elektroneninjektion. Dadurch läuft dieser Prozess schneller ab, wie es auch in der Abbildung deutlich wird. Dies spricht dafür, dass der Kurven-

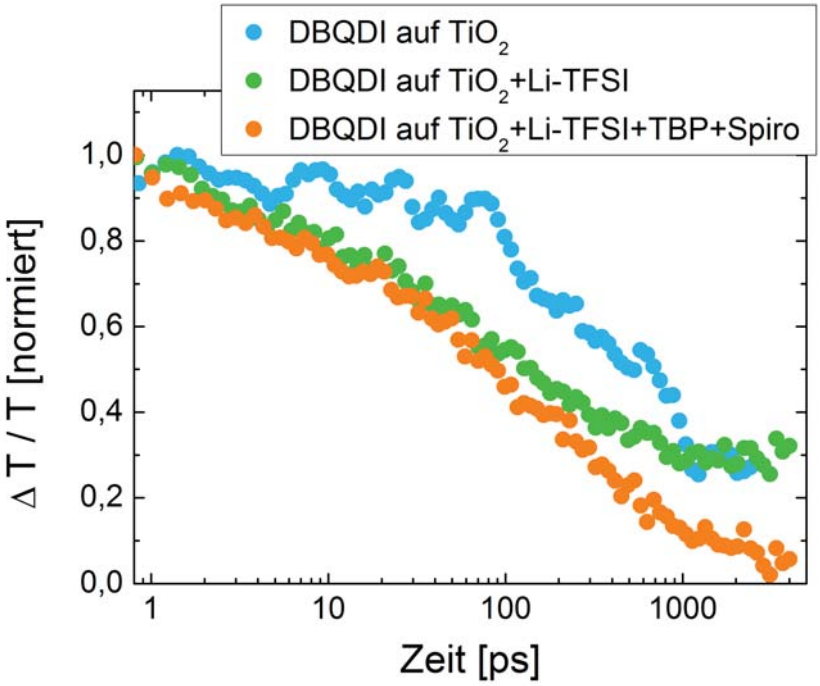


Abbildung 56: TA Kinetiken der Messungen des Anhydrids DBQDI auf TiO_2-Film. Drei Substrate im direkten Vergleich: Mit und ohne Li-TFSI, sowie mit Spiro. Es wird die photoinduzierte Absorption der Wellenlänge 930 bis 960 nm betrachtet.

verlauf „DBQDI auf TiO_2“ eine Überlagerung aus langsamer Injektion der zweiten Ordnung und Exzitonzerfall ist. Dann injiziert das DBQDI instantan, wie das PDI, erste Elektronen ins TiO_2, danach läuft der Prozess deutlich langsamer ab, wird durch die Zugabe von Li-TFSI verbessert und die Kurve läuft früher in den konstanten Wert von $(\Delta\ T\ /\ T)_{\text{normiert}} \approx 0,3$. Gleichzeitig befinden sich nicht-injizierende Farbstoffmoleküle in der TiO_2-Struktur, deren Exzitonzerfälle das Signal überlagern.

Das Spektrum der Messung des DBQDI mit dem Substrat im vollständigen Solarzellenaufbau mit Lochleiter ist im untersten Graphen in Abbildung 54 zu sehen. Im Gegensatz zum TA-Spektrum der Messung „DBQDI auf TiO_2 + Li-TFSI“ ist bei späten Zeiten eine konstant zu großen Wellenlängen schwächer werdende photoinduzierte Absorption zu sehen, welche keinen Peak, ähnlich der Li-TFSI-Probe, bei 900 nm hat. Bei dem Peak um 900 nm handelt es sich um das Farbstoff-Kation, dies konnte im Kapitel 8.4 bereits durch die PIA-Messung bestätigt werden. Genau wie bei der PIA-Messung verschwindet der Kation-Peak durch die Zugabe des Spiro-MeOTAD, woraus auf eine wirksame Regeneration des Farbstoffes geschlossen werden kann. Die Farbstoffregeneration wird auch durch die Kinetiken in Abbildung 56 bestätigt. Der orangene Datenverlauf zeigt ab 1 ns ein Absinken des $\Delta\ T\ /\ T$ Signals gegen Null. Die induzierte Absorption des Kations verschwindet folglich und der Farbstoff wird regeneriert. Auch die Zeitspanne von 1 ns ist typisch für den Regenerationsprozess durch Spiro-MeoTAD, wie in den theoretischen Grundlagen beschrieben.

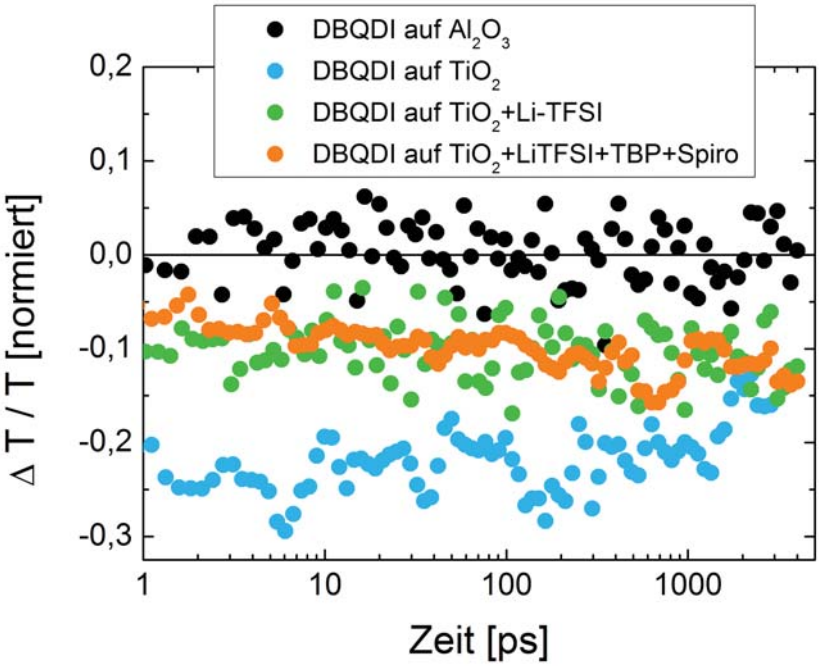


Abbildung 57: TA Kinetiken aller Messung des Anhydrids DBQDI am isosbestischen Punkt bei den Wellenlängen 750-760 nm (DBQDI auf Al_2O_3) und 765-775 nm (DBQDI auf TiO_2). Die Daten wurden auf das jeweilige Bleach-Maximum normiert. Die Signalhöhen sind nicht direkt vergleichbar, da sie abhängig von der Absorption des jeweiligen Substrats sind.

Die konstant zu großen Wellenlängen schwächer werdende induzierte Absorption bei späten Zeiten (Abbildung 54, blaue Linie, $956 - 1434$ ps) entsteht durch die Oxidation des Lochleiters und ist ein weiteres Indiz für den ablaufenden Regenerationsprozess des Farbstoffs.

Trotz der Farbstoffregeneration ist ein bei der Wellenlänge 625 nm maximales Absorptionssignal im späten Zeitbereich im Spektrum des „DBQDI plus Li-TFSI, TBP und Spiro“ zu sehen. In der PIA-Messung wurde an dieser Stelle auch eine durch den Stark-Effekt hervorgerufene Absorptionsänderung des Farbstoffs beobachtet. Beide Messungen weisen somit den gleichen Effekt nach.

In Abbildung 57 sind die Kinetiken der isosbestischen Punkte der vier Messungen abgebildet. Die Kurvenverläufe sind sehr verrauscht, weil die Signalstärke sehr gering ist und die spektralen Ausschnitte sehr schmal gewählt sind. Dennoch ist ein Trend in den Daten zu sehen. Der isosbestische Punkt des Farbstoffs auf Al_2O_3 (schwarz gefärbte Daten) streut wie erwartet um die Nulllinie herum. An diesem Punkt heben sich folglich die Dynamiken gegenseitig zu Null auf.

Der isosbestische Punkt der Messung „DBQDI auf TiO_2“ (blaue Punkte) hat einen konstant negativen Verlauf bei $(\Delta\ T\ /\ T)_{\text{normiert}} \approx -0,25$. Weil sich an diesem Punkt die Exziton-Dynamiken aufheben, muss das Signal vom Farbstoff-Kation herrühren, welches durch die schnelle Ladungsinjektion innerhalb von Femtosekunden vorhanden ist. Aufgrund der bekannten PIA-

Messung ist das Kation auch in diesem Wellenlängenbereich zu erwarten (vgl. Abbildung 49).

Auch das Substrat mit Lithium-Salz (grüne Datenpunkte) zeigt beim isosbestischen Punkt die konstante Anwesenheit des Farbstoffkations. Die Signalhöhe ist abhängig von der Absorption der jeweiligen untersuchten Probe und ist somit nicht mit den anderen Datenhöhen direkt vergleichbar.

Die orangenen Daten in Abbildung 57 geben die Messung des Farbstoffs DBQDI mit allen Additiven und dem Lochleiter wieder. Aus der PIA ist bekannt, dass der Farbstoff erfolgreich regeneriert wird. Allerdings ist dennoch ein relativ konstantes Signal erkennbar. Der Vergleich mit dem PIA-Spektrum zeigt, dass dieses Signal durch die Absorptionsänderung des Stark-Effekts hervorgerufen worden ist.

Die Ergebnisse der transienten Absorptionsspektroskopie lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen: Der Farbstoff DBQDI zerfällt auf Al_2O_3 adsorbiert annähernd mono-exponentiell mit einer kürzeren Lebensdauer als das PDI. Die Ladungsinjektion ins TiO_2 kann nachgewiesen werden, wobei nur ultraschnell injiziert wird und es darauffolgend keine langsamen Prozesse zweiter Ordnung gibt. Durch das Additiv Li-TFSI wird die Injektion verbessert. Mit Hilfe des Lochleiters Spiro-MeOTAD wird der Farbstoff erfolgreich regeneriert, da das Kation-Signal verschwindet. Außerdem verändert sich das Absorptionsspektrum des Farbstoffs aufgrund eines sich durch Raumladungen aufbauendes elektrisches Feld (Stark-Effekt). Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen aus der PIA-Messung. Die Daten der TA-Messungen beider Farbstoffe PDI und DBQDI zeigen im betrachteten Wellenlängenbereich viele unterschiedliche und gegenläufige Prozesse, die eine genaue Interpretation der Daten erschweren. Deshalb wäre es günstiger bei zukünftigen Experimenten die Dynamiken des Kations im nahen Infrarot-Breich zu betrachten. In diesem Teil des Spektrums haben der Stark-Effekt und das Exziton keinen Einfluss (siehe PIA-Spektrum) und es können weniger überlagerte Signale beobachtet werden.

8.8 SOLARZELLEN MIT DEN ANHYDRIDEN PDI UND DBQDI

Als abschließende Untersuchung fehlt noch die Bestimmung der Arbeitseffizienz der Farbstoffe in Solarzellen. Dazu wurden Strom-Spannungs-Kennlinien und externe Quanteneffizienzen an den Zellen gemessen.

Die Farbstoffreihe der Anhydride sind in der Arbeitsgruppe von C. Li bereits in DSSCs mit einem Flüssigelektrolyt als Lochleiter getestet worden, die Effizienzen dieser Solarzellen sind in Tabelle 11 aufgelistet. Die Zellen mit dem Anhydrid TDI haben die beste Effizienz, QDI ist, wie aufgrund der kurzen Lebensdauer zu erwarten war, der ineffizienteste Sensibilisator. Für eigene Experimente habe ich solid-state DSSCs mit den Anhydriden PDI und DBQDI hergestellt und die Strom-Spannungs-Kennlinien sowie die externe Quanteneffizienz gemessen. Die Solarzellen wurden wie im Kapitel 5.2 präpariert, mit dem Unterschied, dass das Additiv TBP nicht verwendet worden ist, um zunächst nur den Einfluss von Spiro-MeOTAD mit Li-TFSI auf die Effizienz zu untersuchen.

Farbstoff	PDI	TDI	DBQDI	QDI
Effizienz / %	1,4	1,5	0,8	0,3

Tabelle 11: Effizienzen der Solarzellen mit Flüssigelektrolyt. Die Zellen wurden ohne $TiCl_4$-Behandlung hergestellt und der Elektrolyt enthielt 0,25 M TBAI, 0,5 M LiI, 0,05 M I_2 in 3-MPN.

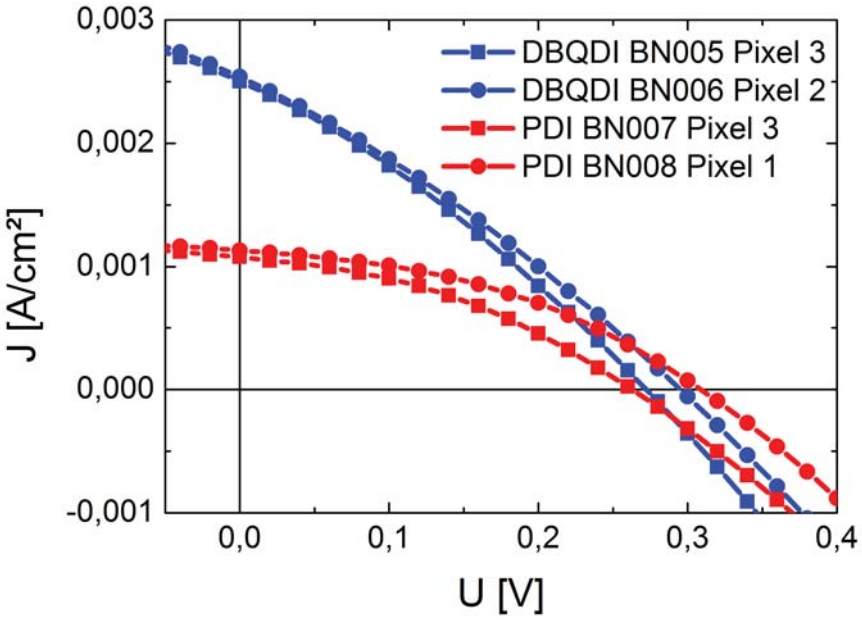


Abbildung 58: Strom-Spannungs-Kennlinien der besten Pixel der Rylenanhydrid-Zellen.

Die Strom-Spannungskennlinien der besten Pixel der selbstgebauten Zellen sind in Abbildung 58 für beide Farbstoffe gezeigt. Auch die externe Quanteneffizienz ist für beide Farbstoffzellen bestimmt worden, siehe Abbildung 59.

Ein deutlicher Unterschied zu den Flüssigelektrolyt-Zellen ist die geringere Effizienz. Besonders das PDI arbeitet wesentlich schlechter in der solid-state DSSC. Für diese starke Differenz, die noch nicht aus den TA- und PIA-Daten ersichtlich war, gibt es mehrere Gründe und sie zeigt, dass viele umfangreiche Messungen notwendig sind, um einen Farbstoff für die Solarzellenanwendung vollständig zu charakterisieren.

Zum einen arbeiten solid-state Solarzellen immer schlechter als Zellen mit flüssigen Elektrolyten, weil die Ladungstrennung in flüssigen Lochleitern durch die beweglichen Ionen und die Abschirmung der Ladungen durch die hohe Permittivität ϵ des Materials deutlich effektiver ist. Aus diesem Grund waren schlechtere Effizienzen für die solid-state DSSCs zu erwarten. Zum anderen ist kein TBP verwendet worden, was keinen direkten Vergleich zu den TA- und PIA-Daten zulässt.

Farbstoff	V_{oc} / mV	I_{sc} / mA	Effizienz / %	FF
PDI	250	0,17	0,11	0,38
DBQDI	350	0,28	0,17	0,30

Tabelle 12: Über alle Pixel gemittelte Solarzellenparameter der Solarzellen mit PDI und DBQDI.

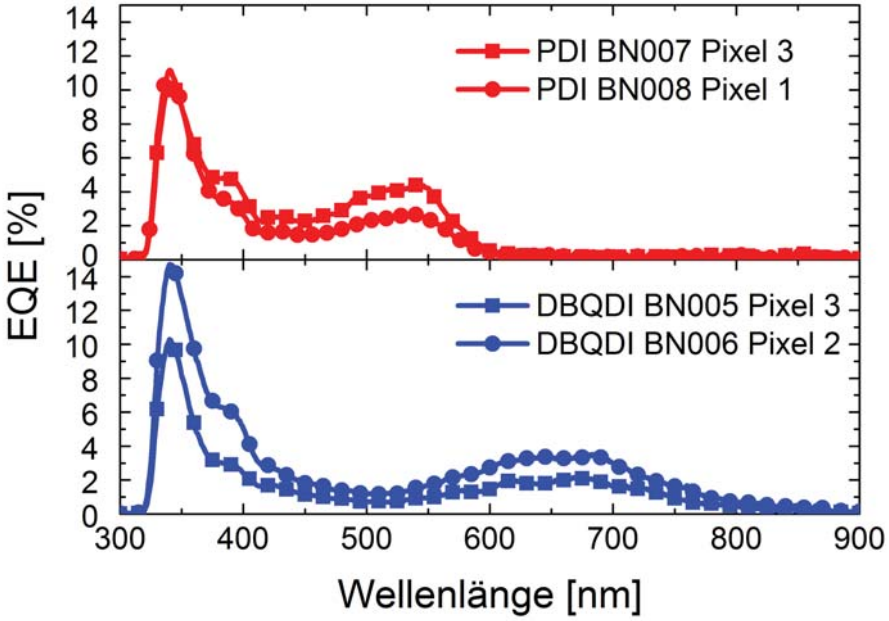


Abbildung 59: Externe Quanteneffizienzen der besten Pixel der Rylenanhydrid-Zellen.

Ein weiterer Grund für die mangelhaften Effizienzen ist, dass die Kontakte zum FTO bei diesen Zellen schlecht freizulegen waren und somit ein verhältnismäßig großer Widerstand zwischen dem Pixel- und dem FTO-Kontakt anlag. Dies führt zu einem niedrigen Füllfaktor (siehe Tabelle 12).

Die niedrigen Kurzschlussströme der Zellen weisen darauf hin, dass die Ladungstrennung an der Grenzfläche nicht effektiv funktioniert. Dies ist ein grundsätzliches Problem der solid-state Farbstoffsolarzellen. In den Zellen findet zwar die Elektronen-Injektion ins TiO_2-Leitungsband statt, wie es auch in den TA-Daten zu sehen ist, aber die Ladungs-Paare sind weiterhin so stark gebunden, dass sie sich zwar entlang der TiO_2-Struktur (Interface) bewegen, aber nicht vollständig getrennt werden und nicht über die Elektroden abwandern und zum Strom beitragen können. Die PIA-Messungen unterstützen diese These, weil dort eine deutliche Absorption durch den Stark-Effekt entsteht. Dies kann nur auftreten, wenn elektrische Felder in der Zelle entstehen und dies geschieht über eine Ansammlung von Ladungen an der Grenzfläche.

Weitere Erkenntnisse lassen sich aus der Interpretation der externen Quanteneffizienz-Spektren ziehen. Auffällig ist, dass sich bei beiden Messungen

ein großes Maximum bei der Wellenlänge 350 nm befindet. Dieser Peak ist charakteristisch für DSSCs und ist auf das TiO_2 zurückzuführen. Dagegen scheinen die absorptionsstarken Wellenlängenbereiche der Farbstoffe deutlich weniger effizient zu arbeiten, was ein weiterer Hinweis auf schlechte Ladungstrennung ist. Der Peak bei 350 nm kann durch den Kurzschluss des TiO_2 mit dem Lochleiter entstehen. Aus dieser Tatsache lässt sich schließen, dass die mesoporöse TiO_2-Struktur nicht flächendeckend mit einer mono-Lage an Farbstoffen bedeckt ist, sodass es in den Zwischenräumen Berührungspunkte mit dem Lochleiter gibt. Die Verwendung des Additivs TBP kann dies evt. verhindern, da es sich in diese Zwischenräume setzen kann.

8.9 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE DER EXPERIMENTE MIT RYLENANHYDRIDEN

An den Farbstoffen PDI und DBQDI der Anhydridreihe wurde erfolgreich Experimente in Lösung und im Film durchgeführt. Die Lebensdauer der Farbstoffe in Lösung konnte mittels zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie zu $\tau_{PDI} = 7,9$ ns und $\tau_{DBQDI} = 2,7$ ns bestimmt werden. Genau wie bei den Diimiden hat das PDI eine längere Lebensdauer.

Die Lösungen der Farbstoffe und die Filmen sind allerdings nicht direkt vergleichbar, denn die Farbstoffe werden durch die Festkörper-Umgebung anders beeinflusst als im Lösungsmittel. So ergeben sich für die Farbstoff-Filme andere Absorptions- und Emissionsspektren sowie kürzere Lebenszeiten bei Adsorption an eine Oxid-Struktur.

Durch die PIA-Messungen wurden die langlebigen Komponenten, also Ladungen, der angeregten Farbstoffe sichtbar. In den Spektren sind die Farbstoffkationen eindeutig identifizierbar.

Die TA-Spektren zeigen neben den langlebigen auch kurzlebige Spezies und somit ergänzen sich beide Experimente sehr gut. Als Ergebniss lässt sich zusammenfassen, dass die untersuchten Farbstoffe Elektronen innerhalb von Femtosekunden injizieren und die Kationen werden durch den Lochleiter wieder regeneriert, wobei die Farbstoffregeneration des DBQDI deutlicher zu belegen ist (siehe Abbildung 56). Allerdings wird aus den zusätzlichen Experimenten zur Bestimmung der Effizienzen ersichtlich, dass die Farbstoffe ein Problem mit der Ladungstrennung haben. Dies kann ein Grund für den deutlich sichtbaren Einfluss des Stark-Effekts sein.

Außerdem haben Berechnungen mittels der Dichtefunktionaltheorie ergeben, dass beide Farbstoffe bei geöffneter Anhydrid-Gruppe eine große Dipolmomentänderung in Richtung der Anbindung zum TiO_2 besitzen. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die beachtliche Auswirkung des Stark-Effekts, welcher deutlich die Absorption des Moleküls ändert.

Allgemein lässt sich sagen, dass die Auswertung der im sichtbaren Bereich gemessenen TA-Spektren sehr schwierig ist, weil in diesem Bereich sich viele Prozesse überlagern. Dieses Problem kann umgangen werden, wenn die Messungen im nahen Infrarot erfolgen, und zwar genau an der spektralen Stelle, an der das Farbstoff-Kation in der PIA zu sehen ist. Dort kann der Einfluss des Exzitons und des Stark-Effekts ausgeschlossen werden und die Interpretation der Dynamiken wird präziser.

9 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In dieser Diplomarbeit wurden Farbstoffsolarzellen basierend auf einer Reihe von Rylenfarbstoffen als Sensibilisator untersucht. Die photophysikalischen Eigenschaften der in den Solarzellen verwendeten Farbstoffe spielt eine zentrale Rolle. Deshalb wurden diese mittels zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie, sowie transienter und photoinduzierter Absorption studiert. Weitere Experimente zur Charakterisierung der hergestellten Solarzellen waren Messungen des Wirkungsgrads und die Bestimmung der externen Quanteneffizienz. Mit diesem Kapitel werden die Messungen und Ergebnisse resümiert und weiterführende Experimente vorgeschlagen.

Um die Effizienz von Farbstoffsolarzellen zu ermitteln, mit der sie Licht in Strom umwandeln, wurde ein Messplatz aufgebaut mit dem die externe Quanteneffizienz (EQE) wellenlängenabhängig untersucht werden kann. Zum Einrichten des EQE-Messplatzes gehörte der optische Aufbau und die Programmierung der Steuerungs- und Anwendungssoftware. Für Testmessungen wurden Solarzellen mit dem Standardfarbstoff Z907 hergestellt; sie konnten das aus der Literatur bekannte charakteristische EQE-Spektrum bestätigen. Der EQE-Messplatz ist zudem so angelegt worden, dass EQE-Messungen bei gleichzeitiger Sonnenbeleuchtung durchführbar sind. Dadurch ist es möglich, die Solarzelle unter Arbeitsbedingungen zu testen und zu analysieren.

Die Experimente mit dem Standardfarbstoff Z907 beschränkten sich nicht nur auf die Testmessungen des EQE-Messplatzes, sondern es wurde auch der optimale Anteil des organischen Lochleiters Spiro-MeOTAD in der Solarzelle ermittelt. Die Experimente mit dem Lochleiter Spiro-MeOTAD ergaben zudem die Erkenntnis, dass es möglich ist den Lochleiter durch Luftsauerstoff zu oxidieren. Dies wird durch die Zugabe von Lithium-Salz und dem gleichzeitigen Erhitzen der Lösung an Luft gefördert. Durch die zusätzlich entstehende Oxidationsbande im Absorptionsspektrum kann die Effizienz einer Solarzelle gesteigert werden.

In den letzten beiden Kapiteln dieser Arbeit wurden Rylendiimide und -Anhydride in Lösung und auf Metalloxiden spektroskopiert um das Absorptionsverhalten der Farbstoffe und die Ladungsinjektion- und Rekombination zu beobachten.

Aus der UV-VIS Absorptionsspektroskopie der Farbstoffe wurde deutlich, dass die Vergrößerung des π-Systems einen Einfluss auf das Absorptionsspektrum der Rylene hat. Je größer das Molekül ist, umso weiter verschiebt sich das Absorptions- und Emissionsspektrum in den roten Bereich. Zusätzlich vergrößert sich der molare Extinktionskoeffizient. Aus diesem Trend resultieren entgegen der Erwartung keine effizienteren Solarzellen. Der Grund dafür konnte durch zeitaufgelöste Photolumineszenz-Spektroskopie in den PL-Lebensdauern der Rylene gefunden werden. Die angeregten Zustände zerfallen mono-exponentiell vom S_1- in den S_0-Zustand und die Lebensdauern

nehmen von PDI zu QDI deutlich ab ($\tau_{PDI} \approx 7$ ns, $\tau_{QDI} \approx 0,2$ ns). Über die Kenntnis der Quanteneffizienz der Farbstoffe war es möglich, die Anteile der strahlenden und strahlungslosen Übergänge zu berechnen. Das Ergebnis zeigt für PDI einen deutlich größeren Anteil an strahlenden Übergängen, wobei beim QDI der Anteil der nichtstrahlenden Prozesse überwiegt. Dies bedeutet, dass im QDI ein großer Anteil der angeregten Zustände über innere Konversion deaktiviert wird. Deshalb ist PDI ein guter Fluoreszenz-Emitter, QDI dagegen nicht. Die Verlustkanäle in Form von strahlungslosen Übergängen im QDI konkurrieren mit der Elektroneninjektion und lassen keine effiziente Arbeitsweise in Solarzellen zu. Im Unterschied zum PDI ist der Farbstoff QDI somit weniger geeignet für die Verwendung in DSSCs.

Neben der Photolumineszenz der Farbstoffe wurde die photoinduzierte Absorption zeitaufgelöst betrachtet. Mittels transienter Absorptionsspektroskopie konnten die Kinetiken der angeregten Zustände der Rylendiimide in Lösung untersucht werden. Für alle vier spektroskopierten Farbstoffe ergeben sich mono-exponentielle Dynamiken mit Lebensdauern, die nur gering von den PL-Lebensdauern differieren. Von diesem Trend weicht einzig der Photosensibilisator DBQDI ab. Dessen Zerfälle beinhalten langlebige Komponenten in einem Zeitbereich von bis zu einer Sekunde, welche aufgrund der langen Zerfallszeit und der energetischen Lage Triplett-Zuständen zugeordnet werden können.

Auch die Rylenanhydride PDI und DBQDI wurden spektroskopisch analysiert. Diese Farbstoffe können über ihre Anhydrid-Gruppe an Metalloxide binden und sind damit für die Verwendung in Solarzellen geeignet. Durch die Spektroskopie der Farbstoffe auf Metalloxiden kann die Injektion und Rekombination der Ladungen verfolgt werden. Zunächst wurden allerdings die photophysikalischen Prozesse der Rylenanhydride in Lösung untersucht und die Ergebnisse mit denen der Rylendiimide verglichen.

Die Absorptionsspektren gleichen denen der Rylendiimide, allerdings zeigen die vibronischen Banden weniger ausgeprägte Nebenmaxima. Die PL-Lebensdauern der Anhydride PDI und DBQDI konnten über mono-exponentielle Fits bestimmt werden und entsprechen denen der jeweiligen Rylendiimide.

Für die Experimente in der Solarzellenstruktur wurden die Anhydride auf Metalloxid-Filmen präpariert. Durch die Anbindung der Ankergruppe des Farbstoffs an die Metalloxid-Oberfläche öffnet sich die Anhydrid-Gruppe. Quantentheoretische Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie ergaben, dass diese Ringöffnung die Änderung des Dipolmoments des Farbstoffs vergrößert. Seine Richtung zeigt entlang der Molekülachse auf die Bindung mit dem Metalloxid. In den Spektren der photoinduzierten Absorptionsspektroskopie (PIA) zeigt die zusätzliche Absorptionsbande des Farbstoff-Kations, dass beide Farbstoffe Elektronen in das TiO_2-Leitungsband injizieren. Nach hinzufügen des Lochleiters verschwindet der Beitrag des Kations zum Spektrum. Daraus lässt sich schließen, dass der Farbstoff regeneriert wird. Trotz der Regeneration des Photosensibilisators zeigen die Spektren ein Ausbleichen des Grundzustandes (Bleach) und photoinduzierte Absorption. Die Form und spektrale Lage dieser Absorptionsänderung deutet auf einen Stark-Effekt hin.

Aufgrund der Anregung der Probe bilden sich im Film lokale elektrische Felder, welche parallel zur Änderung des Dipolmoments des Farbstoffs stehen. Durch den Einfluss des elektrischen Feldes verschieben sich die Niveaus zu energetisch günstigeren Positionen und das Absorptionsspektrum des Farbstoffs verändert sich.

Die transiente Absorptionsspektroskopie zeigt den Zerfall des Farbstoff-Ausbleichens und der photoinduzierten Absorption. In Übereinstimmung mit der PIA ist das Farbstoff-Kation instantan im Spektrum zu sehen. Dies deutet auf eine ultraschnelle Ladungsinjektion hin, welche üblicherweise im Femtosekundenbereich liegt. Das Additiv Li-TFSI verbessert bei beiden Farbstoffen die Elektroneninjektion. Auch die Farbstoff-Regeneration und die Auswirkungen des Stark-Effekts können beobachtet werden. Allerdings überlagern sich all diese Prozesse (Exzitonenrekombination, Bildung des Farbstoff-Kations, Farbstoffregeneration, Stark-Effekt) in dem beobachteten spektralen Bereich von 500 bis 1000 nm. Zusäzlich befindet sich in diesem Bereich auch das Signal des Lochleiter-Kations. Aus diesem Grund ist es schwer Aussagen über die Effizienz der Vorgänge zu machen, da alle Zerfälle übereinander liegen und somit keine Dynamik der Prozesse einzeln beobachtet werden kann.

Deshalb ist es sinnvoll die spektroskopischen Untersuchungen auch im nahen Infrarot-Bereich durchzuführen. In diesem Teil des Spektrums kann die Überlagerung des Stark-Effekts, des Lochleiter-Kations und des Bleachs ausgeschlossen werden. Dabei sollte das Hauptaugenmerk auf dem Teil des Absorptionsspektrums des Farbstoffs liegen, in dem nur die photoinduzierte Absorption des Kations betrachtet werden kann. Durch die Spektroskopie dieses spektralen Bereichs lässt sich die Injektionsdynamik des Farbstoffs genauer beobachten, sowie die Effizienz der Regeneration durch den Lochleiter.

Weitere Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen der Struktur eines Farbstoffs und seinen photophysikalischen Eigenschaften kann die Untersuchung der restlichen Rylenanhydride TDI und QDI bringen, die bis Ende dieser Arbeit nicht zur Verfügung standen. Zum Beispiel wird vermutet, dass das HOMO des QDI so hoch liegt, dass die Regeneration durch den Lochleiter erschwert wird. Dies müsste bei der Messung der PIA durch eine Absorption des Farbstoff-Kations sichtbar werden, die nach dem Hinzufügen des Lochleiters nicht verschwindet. Auch der Vergleich zwischen den Anhydriden PDI und TDI wäre durchaus interessant, weil beide Moleküle sehr ähnlich sind aber beim TDI bessere Effizienzen in Solarzellen erreicht werden. Die spektroskopische Untersuchung könnte eventuelle Unterschiede in der Lagungserzeugung und -regeneration aufzeigen. Eine zusätzliche Messungen wäre die Langzeit-Spektroskopie, in der die Elektronen-Loch-Rekombination beobachtet werden kann. Dies und weitere Experimente würden das Bild über die Rylenreihe vervollständigen.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse können den Zusammenhang zwischen der Struktur der Farbstoffe und ihren photophysikalischen Eigenschaften aufklären. Außerdem wurden die Prozesse der Ladungsgeneration, -rekombination und Regeneration zwischen dem Farbstoff, dem Metalloxid und dem Lochleiter aufgedeckt. Diese Erkenntnisse tragen zur Optimierung der Effizienz von Farbstoffsolarzellen durch gezieltes Farbstoffdesign bei.

Teil IV

ANHANG

A

ZUSATZINFORMATIONEN ZUM EXTERNEN QUANTENEFFIZIENZ MESSPLATZ

A.1 SCHALTPLAN DES TRANSIMPEDANZVERSTÄRKERS

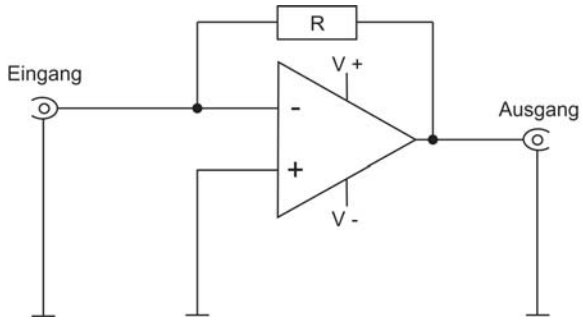


Abbildung 60: Ersatzschaltbild des Transimpedanzverstärkers. Über den Eingang wird der Si-Photodetektor mittels einer BNC-Verbindung angeschlossen und sein Strom am Operationsverstärker verstärkt. Der Widerstand R beträgt 100 kΩ. Am Ausgang erhält man das verstärkte Signal in Form einer Spannung.

A.2 BEDIENUNGSANLEITUNG DES EQE-PROGRAMMS

Vor einer Messung werden zunächst alle Geräte eingeschaltet. Die Xe-Dampflampe benötigt ca. 15 Minuten um ihre Arbeitstemperatur und damit Stabilität zu bekommen. Nach dem Einschalten des Monochromators muss überprüft werden, ob Gitter 1 aktiviert ist.

Weil bei jeder Zelle die Pixel nicht immer an exakt der gleichen Stelle liegen, muss vor dem Starten der Messung die Position des monochromatischen Lichtstrahls auf der Zelle justiert werden. Dazu lässt man die X/Y Schlitten vom Programm auf die mittlere Position fahren und fokussiert den Strahl auf den Mittelpunkt der Solarzelle zwischen die beiden mittleren Pixel. Wenn der Mittelpunkt ausgerichtet ist, stimmen alle weiteren Pixelpositionen. Der Strahl kann mittels eines 2-achsig verstellbaren Spiegels verstellt werden.

Nach der Justage können die einzelnen Parameter für die Messung in die Benutzeroberfläche des Programms eingegeben werden. Wie in den Abbildungen 61 und 62 zu sehen, ist das Programm durch zwei Registerkarten in zwei Hälften eingeteilt. Die erste Registerkarte „EQE Messung“ beinhaltet alle Einstellungen für die Messung selbst, die zweite Registerkarte „EQE Berechnung“ ist für die Bedienung der Berechnung und Abspeicherung der Daten zuständig.

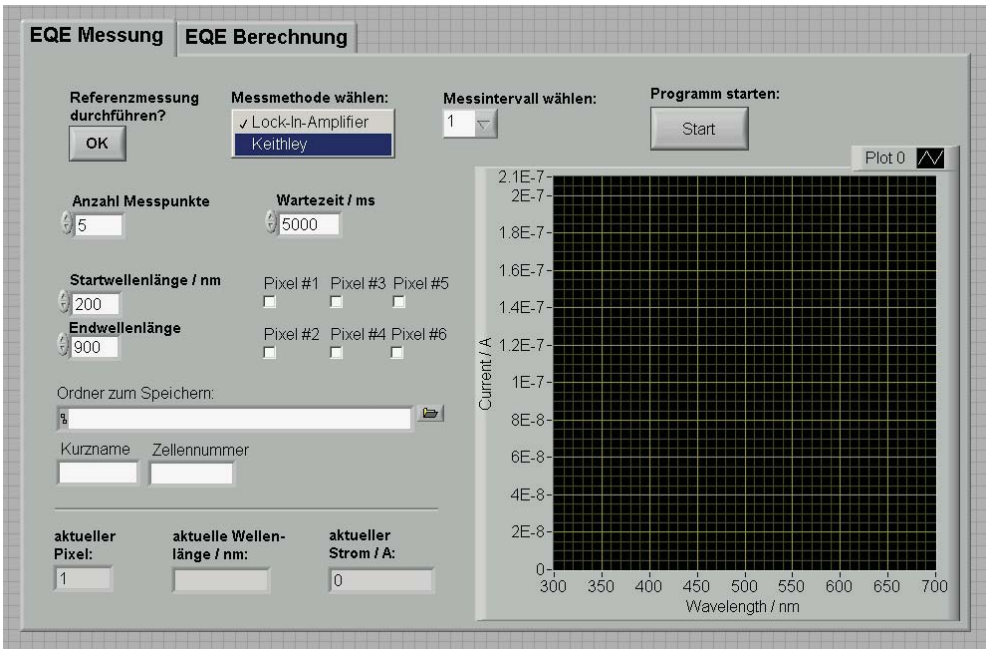


Abbildung 61: Benutzeroberfläche des Programms zur Messung der externen Quanteneffizienz.

Wird das Programm vom Benutzer aktiviert, erscheint zunächst die erste Registerkarte. Dort kann man folgende Einstellungen vornehmen: Der Benutzer kann wählen, ob er selbst eine Referenzmessung machen möchte oder ob er auf diese Messung verzichtet und auf einen gespeicherten Referenzdatensatz für die EQE-Berechnung zurückgreift. Zudem sind in dem Programm zwei verschiedene Messmethoden integriert, welche Messungen mit und ohne Biaslicht zulassen. Für die Messung ohne Biaslicht, wählt der Benutzer in einem Drop-Down Menü die Messmethode mit Keithley. Für die Verwendung eines Biaslichts muss ein Lock-In-Amplifier verwendet werden (weitere Informationen dazu sind im Kapitel 6.8).

Eine weitere Einstellung ist die Wahl der Messintervall-Größe. Sie ist auch über ein Drop-Down Menü realisiert und kann zwischen 1 nm und 10 nm variiert werden. Durch eine Messung mit 10 nm Schritten lässt sich die Geschwindigkeit deutlich erhöhen. So benötigt die Messung von einem Pixel ca. 4 Minuten, statt wie bei 1 nm Schrittweite ca. 40 min.

Bevor der Messprozess mit dem Schalter „Start“ begonnen wird, kann die Anzahl der gemittelten Messpunkte, die Wartezeit zwischen jeder neuen Wellenlänge, die Start- und Endwellenlängen, sowie die zu vermessenden gewünschten Pixel und der Name bzw. Ort zum Speichern angegeben werden.

Die richtige Anzahl der Messpunkte und die Wartezeit wurde experimentell durch mehrere Vergleichsmessungen ermittelt. Üblicherweise reichen 5 Messpunkte pro Wellenlänge, über die gemittelt wird, und 4000 ms als Wartezeit für das Messen an einer DSSC.

Während der Messung werden immer die aktuell gemessenen Pixel, die Wellenlänge, bei der sich der Monochromator gerade befindet, und der aktuell

gemessene Strom angezeigt. Diese Anzeigen bieten dem Benutzer hilfreiche Information über den Status der Messung. Außerdem wird in einem Graphen der gemessene Strom gegen die Wellenlänge aufgetragen, sodass der Benutzer einen Überblick über das gemessene Spektrum der Zelle hat.

Sind alle Pixel der Solarzelle vermessen, speichert das Programm die Rohdaten und aktiviert die zweite Registerkarte. Dort wählt der Benutzer den Pfad der Datei der Referenzzelle und die dazugehörige Intensitäts-Detektor-Datei. Dann kann für jeden gemessenen Pixel die externe Quanteneffizienz berechnet werden.

Das Programm ermittelt dazu zunächst die Abweichung der beiden Intensitäts-Detektor-Daten der Referenzzelle und der Solarzelle durch dividieren beider Werte. Mit diesem Korrekturfaktor wird der Kurzschlussstrom der Solarzelle korrigiert. Der berichtigte Kurzschlussstrom wird nun vom Programm verwendet, um mit Gleichung 3.13 die EQE(λ) der gemessenen Solarzelle zu berechnen.

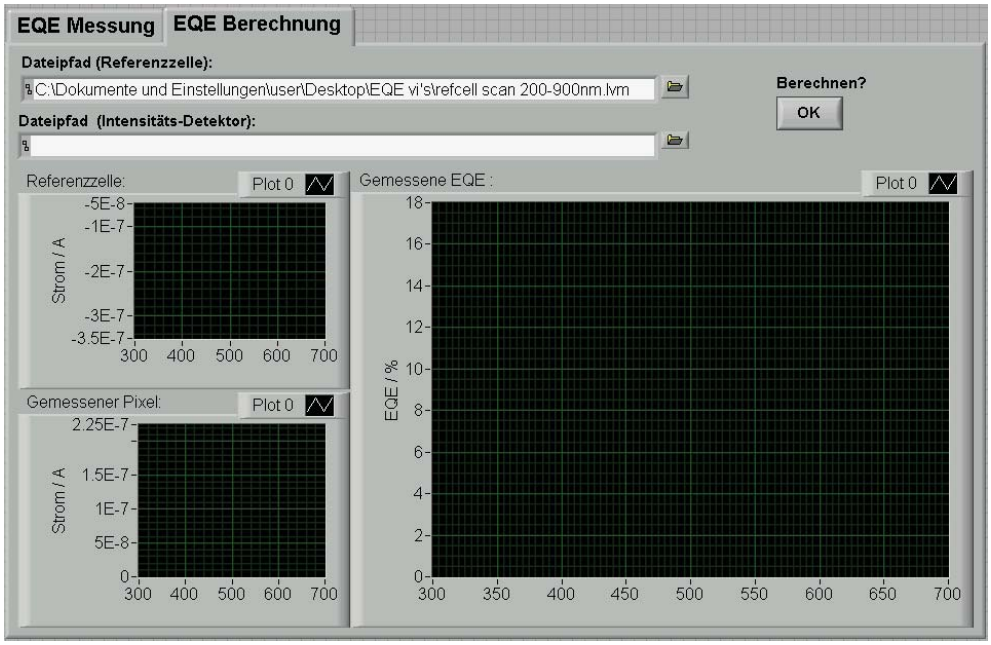


Abbildung 62: Benutzeroberfläche des Programms zur Berechnung der externen Quanteneffizienz.

In den beiden Graphen links auf dem Benutzerpanel werden die gemessenen Ströme der Referenzzelle und des jeweiligen Pixels angezeigt. Der große Graph rechts stellt die berechnete EQE des Pixels in % gegen die Wellenlänge in nm aufgetragen dar. Für die Berechnung der EQE ist es nicht notwendig, dass die Referenzzelle im gleichen Wellenlängenbereich gemessen wurde. Ihr Startwert muss lediglich kleiner sein als der der Messung der Zelle. Das Programm vergleicht intern die Startwellenlängen der beiden Datensätze und startet die Berechnung erst bei der richtigen Wellenlänge im Referenzzellen-Datensatz. Nach der Berechnung werden alle Daten automatisch gespeichert.

B

ELEKTRONISCHE STRUKTUR DER RYLENANHYDRIDE PDI UND DBQDI

Mittels der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie im freien Raum sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen für die geöffnete Struktur der Rylenanhydride PDI und DBQDI von Denis Andrienko (AK Kremer) berechnet worden. In den Abbildungen sind die Unterschiede zwischen HOMO und LUMO zu sehen.

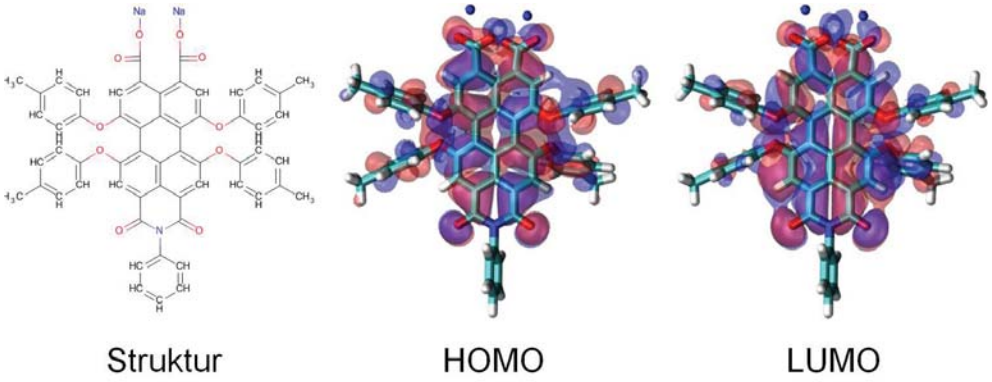


Abbildung 63: Elektronische Struktur des PDI nach Öffnen der Anhydrid-Gruppe.

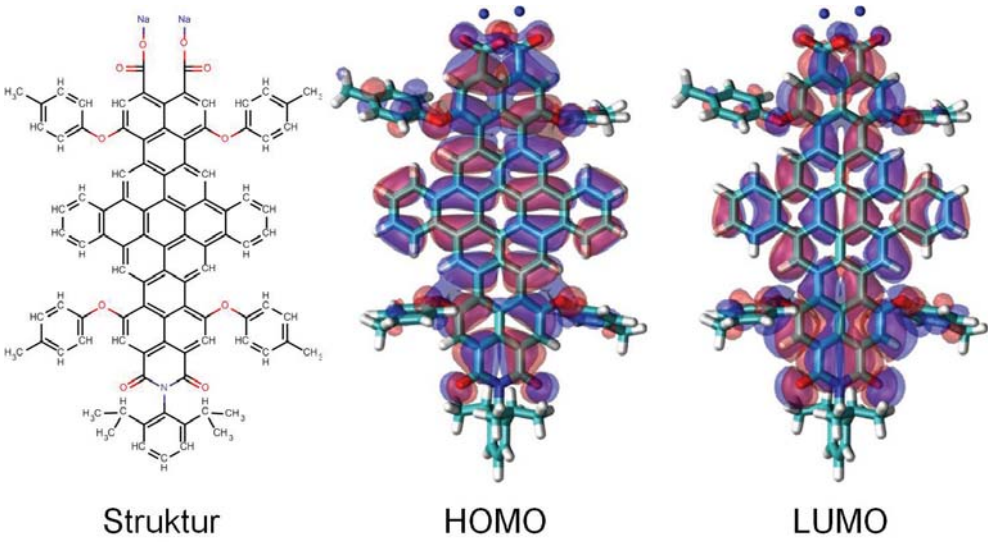


Abbildung 64: Elektronische Struktur des DBQDI nach Öffnen der Anhydrid-Gruppe.

C

ABSORPTIONSÄNDERUNG BEI ANGELEGTEM ELEKTRISCHEN FELD

Wie in [15] gezeigt wurde kann die Frequenzänderung $\Delta\nu$, die eine durch ein elektrisches Feld $\vec{E}$ entstehende Verschiebung des Absorptionsmaximums ist, über den linearen und quadratischen Stark-Effekt berechnet werden:

$$\Delta\nu = -\Delta\vec{\mu}\cdot\vec{E} - \frac{1}{2}\,\vec{E}\,\Delta\alpha\,\vec{E}\ . \tag{C.1}$$

Bei gleichgerichteten Molekülen auf der TiO_2-Oberfläche und einem isotropen elektrischen Feld, d.h. auf jedes Molekül wirken die Richtungskomponenten des Feldes gleich stark, lässt sich die obige Gleichung auf eine Richtungskomponente reduzieren:

$$\Delta\nu = -\Delta\mu_z E_z - \frac{1}{2}\,\Delta\alpha\,E_z^2\ . \tag{C.2}$$

Die Absorption eines Moleküls $A(\nu, E_z)$ lässt sich um ν bei $E_z = 0$ nach einer Taylorreihe entwickeln und man erhält für die Terme der nullten bis zweiten Ordnung

$$A(\nu, E_z) = A(\nu, E_z = 0) + \frac{dA}{d\nu}\Delta\nu + \frac{1}{2}\frac{d^2A}{d\nu^2}\Delta\nu^2 + \dots\ . \tag{C.3}$$

In die Taylorentwicklung von $A(\nu, E_z)$ kann nun Gleichung C.1 für alle $\Delta\nu$ eingesetzt werden. Durch das Ausmultiplizieren der einzelnen Terme erhält man folgenden Ausdruck:

$$A(\nu, E_z) = A(\nu, E_z = 0) - \frac{dA}{d\nu}\Delta\mu_z E_z - \frac{1}{2}\frac{dA}{d\nu}\Delta\alpha E_z^2 + \frac{1}{2}\frac{d^2A}{d\nu^2}\Delta\mu_z^2 E_z^2 \tag{C.4}$$

$$+ \frac{1}{2}\frac{d^2A}{d\nu^2}\Delta\mu_z\Delta\alpha E_z^3 + \frac{1}{8}\frac{d^2A}{d\nu^2}\Delta\alpha^2 E_z^4 + \dots\ . \tag{C.5}$$

Wenn wir $A(\nu, E_z = 0)$ durch Subtraktion auf die andere Seite der Gleichung bringen lässt sich die Differenz der Absorption zwischen angelegtem und nicht angelegtem Feld mit ΔA abkürzen. Unter Vernachlässigung aller Terme die mehr als quadratisch mit der elektrischen Feldkomponente E_z anwachsen lässt sich Gleichung C.5 zu

$$\Delta A = -\frac{dA}{d\nu}\Delta\mu_z E_z + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2A}{d\nu^2}\Delta\mu_z^2 - \frac{dA}{d\nu}\Delta\alpha\right)E_z^2 \tag{C.6}$$

vereinfachen.

D

PUBLIKATIONEN

Liste der wissenschaftlichen Publikationen und Konferenzbeiträge:

M. Meister, B. Nölscher, I. A. Howard, H. Wonneberger, C. Li, K. Müllen and F. Laquai, „Photophysics of Perylene Dyes for Application in Dye-Sensitized Solar Cells“, Posterbeitrag beim MPI-P Meet-Your-Colleagues-Day 2010.

Belinda Nölscher, M. Meister, I. Howard, G. Battagliarin, C. Li, K. Müllen and F. Laquai, „Photophysical Investigation on Core-Enlarged Rylene-diimides and -anhydrides for Dye Sensitized Solar Cells“, Posterbeitrag DPG-Frühjahrstagung, Sektion Kondensierte Materie, Dresden 2011.

T. T. T. Nguyen, D. Türp, D. Wang, B. Nölscher, F. Laquai, and K. Müllen, „A fluorescent, shape-persistent dendritic host with photoswitchable guest encapsulation and intramolecular energy transfer“, submitted to Journal of the American Chemical Society, revision requested.

B. Nölscher, M. Meister, I. Howard, G. Battagliarin, C. Li, K. Müllen and F. Laquai, „Photophysical Investigation on Core-Enlarged Rylene-diimides and -anhydrides for Dye Sensitized Solar Cells“, Veröffentlichung in Vorbereitung.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1 Anwendungsmöglichkeiten von Farbstoffsolarzellen. 2
Abbildung 2 Die Strukturformeln der Rylenfarbstoffe-Serie. 3
Abbildung 3 Fotos aus dem Laboralltag. 4

Abbildung 4 Orbitale und Bindungen in Ethin (Acetylen) aus [40]. 7
Abbildung 5 Jablonsky Diagramm. 9
Abbildung 6 Schematische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips. 14

Abbildung 7 Strom-Spannungskennlinie. 16
Abbildung 8 Ersatzschaltbild einer idealen Solarzelle. 17
Abbildung 9 Das AM1,5G-Spektrum. 18
Abbildung 10 Die EQE des Standardfarbstoffes Z907. 21

Abbildung 11 Die Farbstoffsolarzelle. 24
Abbildung 12 Der Ladungstransport in einer DSSC. 25

Abbildung 13 Schematischer Aufbau einer zeitaufgelösten Photolumineszenz Messung. 31
Abbildung 14 Auswertung der Streak-Kamera Messung. 32
Abbildung 15 Zeitaufgelöste transiente Absorptionsspektroskopie. 33
Abbildung 16 Entstehung von Bleach und photoinduzierter Absorption. 35
Abbildung 17 Herstellung einer Farbstoffsolarzelle. 36
Abbildung 18 Vorbereitung zum Ätzen der Substrate. 37
Abbildung 19 SEM Aufnahme des Querschnitts durch eine DSSC. 40
Abbildung 20 Foto einer Farbstoffsolarzelle. 40
Abbildung 21 Strukturformeln von Z907 und Spiro-MeOTAD. 41
Abbildung 22 Strom-Spannungs-Kurven der Messung „Variation des Spiro-Anteils“. 42
Abbildung 23 Strukturformeln der Additive. 42
Abbildung 24 Absorptionsspektrum der Lösung „Spiro-MeOTAD plus Li-TFSI“. 44

Abbildung 25 Foto des EQE-Messplatzes. 46
Abbildung 26 Schaltplan der verwendeten Geräte und Strahlengang. 47
Abbildung 27 Spektrum der Xenon-Lampe. 48
Abbildung 28 Absorptionen der verwendeten Filter. 49
Abbildung 29 Spektrale Linien der Hg-Ar-Kalibrationslampe. 50
Abbildung 30 Externe Quanteneffizienz und spektrale Leistungsdichte der Referenzzelle. 51
Abbildung 31 EQE einer Z907-Zelle nach mehrmaligem Messen. 54

Abbildung 32 Strukturformeln der Rylendiimide. 62

Abbildung 33 Absorptionsspektren der Rylendiimide zu 0,1 mM in Toluol. 63
Abbildung 34 Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der Rylendiimide. 64
Abbildung 35 Zerfall der Photolumineszenz der Rylendiimide. 66
Abbildung 36 TA-Spektren der Rylendiimide in Lösung. 70
Abbildung 37 TA-Kinetiken der Rylendiimide in Lösung. 71
Abbildung 38 TA-Kinetik des DBQDI vom Ausschnitt um 800 nm. 72

Abbildung 39 Struktur der Diimide und Anhydride am Beispiel des TDI. 75
Abbildung 40 Strukturformeln der Anhydride. 76
Abbildung 41 Mögliche Bindungen des Perylen Sensibilisators aus [39]. 77
Abbildung 42 Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der Rylenanhydride in Dichlormethan Lösung. 78
Abbildung 43 Zerfall der Photolumineszenz der Rylenanhydride. 79
Abbildung 44 Absorptionen bei unterschiedlichen Färbezeiten. 80
Abbildung 45 Ausbleichen des PDI durch die Bestrahlung bei der PIA Messung. 81
Abbildung 46 PIA Spektren der PDI Messungen. 83
Abbildung 47 Richtung des elektr. Feldes und der Änderung des Dipolmoments der Anhydride PDI und DBQDI. 85
Abbildung 48 Änderung der Absorption der Anhydride PDI und DBQDI. 86
Abbildung 49 PIA Spektren der DBQDI Messungen. 87
Abbildung 50 TA Spektren der Messung des Anhydrid PDI im Film. 89
Abbildung 51 TA Kinetiken der Messungen des Anhydrids PDI im Al_2O_3- und TiO_2-Film. 90
Abbildung 52 TA Kinetiken der Messung des Anhydrids PDI auf TiO_2-Film mit und ohne Li-TFSI. 92
Abbildung 53 TA Kinetiken aller Messung des Anhydrids PDI um die Wellenlänge 635-655 nm (isosbestischer Punkt). 93
Abbildung 54 TA Spektren der Messung des Anhydrid DBQDI im Film. 95
Abbildung 55 TA Kinetiken der Messungen des Anhydrids DBQDI im Al_2O_3- und TiO_2-Film. 97
Abbildung 56 TA Kinetiken der Messungen des Anhydrids DBQDI auf TiO_2-Film. Im Vergleich: Mit und ohne Li-TFSI, sowie mit Spiro. 98
Abbildung 57 TA Kinetiken aller Messung des Anhydrids DBQDI am isosbestischen Punkt. 99
Abbildung 58 Strom-Spannungs-Kennlinien der Rylenanhydride PDI und DBQDI. 101
Abbildung 59 Externe Quanteneffizienzen der Rylenanhydride PDI und DBQDI. 102

Abbildung 60 Ersatzschaltbild des Transimpedanzverstärkers. 111

Abbildung 61 Benutzeroberfläche des Programms zur Messung der externen Quanteneffizienz. 112
Abbildung 62 Benutzeroberfläche des Programms zur Berechnung der externen Quanteneffizienz. 113

Abbildung 63 Elektronische Struktur des PDI nach Öffnen der Anhydrid-Gruppe. 115
Abbildung 64 Elektronische Struktur des DBQDI nach Öffnen der Anhydrid-Gruppe. 115

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1 Gegenüberstellung der gemessenen Spektrallinien mit den Kalibrationswerten. 52
Tabelle 2 Solarzellenparameter der Solarzelle mit Z907. 54

Tabelle 3 Gesammelte Daten über Rylendiimide. 64
Tabelle 4 PL Lebensdauern der Rylendiimide. 66
Tabelle 5 Zerfallskonstanten der Rylendiimide. 67
Tabelle 6 Zerfallszeiten der photoinduzierten Absorptionen der Rylendiimide. 71

Tabelle 7 Übersicht über die energetischen Zustände der Rylenanhydride PDI und DBQDI. 76
Tabelle 8 PL Lebensdauern der Anhydride. 78
Tabelle 9 Lebensdauern des Anhydrids PDI auf Al_2O_3. 90
Tabelle 10 Lebensdauern des Anhydrids DBQDI auf Al_2O_3. 96
Tabelle 11 Effizienzen der Solarzellen mit Flüssigelektrolyt. 101
Tabelle 12 Solarzellenparameter der Solarzellen mit PDI und DBQDI. 102

LITERATURVERZEICHNIS

[1] Astm g173-03 table: Extraterrestrial spectrum, terrestrial global 37 deg south facing tilt & direct normal + circumsolar. URL http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/.

[2] Solvent. Wikipedia, März 2011. URL http://en.wikipedia.org/wiki/Solvent.

[3] Shane Ardo and Gerald J. Meyer. Photodriven heterogeneous charge transfer with transition-metal compounds anchored to tio2 semiconductor surfaces. *Chem. Soc. Rev.*, 38(1):115–164, 2009. ISSN 0306-0012. URL http://dx.doi.org/10.1039/B804321N.

[4] Hidenori Ashima, Wang-Jae Chun, and Kiyotaka Asakura. Room-temperature-adsorption behavior of acetic anhydride on a tio2(1Â 1Â 0) surface. *Surface Science*, 601(8):1822 – 1830, 2007. ISSN 0039-6028. doi: DOI:10.1016/j.susc.2007.02.008. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-4N2KT8B-5/2/0e1ba3af2694db8bcdd3f43f6e628221.

[5] Yuri Avlasevich, Sibylle Müller, Peter Erk, and Klaus Müllen. Novel core-expanded rylenebis(dicarboximide) dyes bearing pentacene units: Facile synthesis and photophysical properties. *Chem. Eur. J.*, 13(23):6555–6561, 2007. ISSN 1521-3765. URL http://dx.doi.org/10.1002/chem.200700523.

[6] Yuri Avlasevich, Chen Li, and Klaus Müllen. Synthesis and applications of core-enlarged perylene dyes. *J. Mater. Chem.*, 20(19):3814–3826, 2010. ISSN 0959-9428. URL http://dx.doi.org/10.1039/C000137F.

[7] M. C. Teich B. E. A. Saleh. *Grundlagen der Photonik*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2008.

[8] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Grätzel. Solid-state dye-sensitized mesoporous tio2 solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature*, 395(6702):583–585, October 1998. ISSN 0028-0836. URL http://dx.doi.org/10.1038/26936.

[9] Udo Bach, Yasuhiro Tachibana, Jacques-E. Moser, Saif A. Haque, James R. Durrant, Michael Grätzel, and David R. Klug. Charge separation in solid-state dye-sensitized heterojunction solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 121(32):7445–7446, 1999. doi: 10.1021/ja9915403. URL http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja9915403.

[10] Yu Bai, Jing Zhang, Yinghui Wang, Min Zhang, and Peng Wang. Lithium-modulated conduction band edge shifts and charge-transfer dynamics in

dye-sensitized solar cells based on a dicyanamide ionic liquid. *Langmuir*, 0(0), March 2011. doi: 10.1021/la200156m. URL http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la200156m.

[11] Christoph Bubeck. *Photophysics of Polymers*. Vorlesungsskript, SS 2010.

[12] Gerold U. Bublitz and Steven G. Boxer. Stark spektroskopie: Applications in chemistry, biologie, and materials science. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 48: 213–42, 1997. doi: 10.1146/annurev.physchem.48.1.213. URL http://www.annualreviews.org/doi/pdf/10.1146/annurev.physchem.48.1.213.

[13] Joseph E. Bullock, Michael T. Vagnini, Charusheela Ramanan, Dick T. Co, Thea M. Wilson, Jay W. Dicke, Tobin J. Marks, and Michael R. Wasielewski. Photophysics and redox properties of rylene imide and diimide dyes alkylated ortho to the imide groups. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(5):1794–1802, 2010. doi: 10.1021/jp908679c. URL http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp908679c. PMID: 20073517.

[14] Fei Cao, Gerko Oskam, Gerald J. Meyer, and Peter C. Searson. Electron transport in porous nanocrystalline tio2 photoelectrochemical cells. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(42):17021–17027, 1996. doi: 10.1021/jp9616573. URL http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp9616573.

[15] Ute B. Cappel, Sandra M. Feldt, Jan Schöneboom, Anders Hagfeldt, and Gerrit Boschloo. The influence of local electric fields on photoinduced absorption in dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 132(26):9096–9101, 2010. doi: 10.1021/ja102334h. URL http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja102334h.

[16] Andreas Decker. *Quaneneffizienz-Messungen an Dünnschichtsolarzellen aus amorphem Silizium*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, August 2008.

[17] Tomas Edvinsson, Chen Li, Neil Pschirer, Jan Schöneboom, Felix Eickemeyer, Rüdiger Sens, Gerrit Boschloo, Andreas Herrmann, Klaus Müllen, and Anders Hagfeldt. Intramolecular charge-transfer tuning of perylenes: Spectroscopic features and performance in dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(42):15137–15140, 2007. doi: 10.1021/jp076447c. URL http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp076447c.

[18] Tomas Edvinsson, Neil Pschirer, Jan Schöneboom, Felix Eickemeyer, Gerrit Boschloo, and Anders Hagfeldt. Photoinduced electron transfer from a terrylene dye to tio_2: Quantification of band edge shift effects. *Chemical Physics*, 357(1-3):124–131, February 2009. ISSN 0301-0104. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFM-4V2NKK4-1/2/f77d2e5425b0c45f2216da930c232dbd.

[19] Suzanne Ferrere, Arie Zaban, and Brian A. Gregg. Dye sensitization of nanocrystalline tin oxide by perylene derivatives. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(23):4490–4493, 1997. doi: 10.1021/jp970683d. URL http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp970683d.

[20] Onno Gabriel. Vibronische übergänge zur veranschaulichung des franck-condon-prinzips, August 2007. URL http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Franck-Condon-Prinzip.svg&filetimestamp=20070812194133.

[21] J. Gierschner, J. Cornil, and H.-J. Egelhaaf. Optical bandgaps of π-conjugated organic materials at the polymer limit: Experiment and theory. *Adv. Mater.*, 19(2):173–191, 2007. ISSN 1521-4095. URL http://dx.doi.org/10.1002/adma.200600277.

[22] Xiao-Zhi Guo, Yan-Hong Luo, Yi-Duo Zhang, Xiao-Chun Huang, Dong-Mei Li, and Qing-Bo Meng. Study on the effect of measuring methods on incident photon-to-electron conversion efficiency of dye-sensitized solar cells by home-made setup. *Review of Scientific Instruments*, 81(10): 103106, 2010. doi: 10.1063/1.3488456. URL http://link.aip.org/link/?RSI/81/103106/1.

[23] Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, Licheng Sun, Lars Kloo, and Henrik Pettersson. Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 110(11):6595–6663, 2010. doi: 10.1021/cr900356p. URL http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr900356p.

[24] Ian Howard. *Loss Mechanisms in High Open-Circuit Voltage Organic Solar Cells*. PhD thesis, King's College, University of Cambridge, February 2009.

[25] I-Kang Ding, N. Te treault, J. Brillet, B.E. Hardin, E.H. Smith, S.J. Rosenthal, F. Sauvage, M. Grätzel, and M.D. McGehee. Pore-filling of spiro-OMeTAD in solid-state dye sensitized solar cells: quantification, mechanism, and consequences for device performance. *Advanced Functional Materials*, 19(15):2431–6, 10 August 2009. ISSN 1616-301X.

[26] Song-Rim Jang, Jun-Ho Yum, Cedric Klein, Kang-Jin Kim, Pawel Wagner, David Officer, Michael Grätzel, and Mohammad K. Nazeeruddin. High molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for thin film dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(5):1998–2003, 2009. doi: 10.1021/jp8077562. URL http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp8077562.

[27] Craig A. Kelly, Fereshteh Farzad, David W. Thompson, Jeremy M. Stipkala, and Gerald J. Meyer. Cation-controlled interfacial charge injection in sensitized nanocrystalline tio_2. *Langmuir*, 15(20):7047–7054, 1999. doi: 10.1021/la990617y. URL http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la990617y.

[28] Anika Kinkhabwala, Zongfu Yu, Shanhui Fan, Yuri Avlasevich, Klaus Müllen, and MoernerW. E. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna. *Nat Photon*, 3(11):654–657, November 2009. ISSN 1749-4885. URL http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2009.187.

[29] Joseph R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer, 3 edition, 2006.

[30] ChunHung Law, Shehan C. Pathirana, Xaioe Li, Assaf Y. Anderson, Piers R. F. Barnes, Andrea Listorti, Tarek H. Ghaddar, and Brian C. O'Regan. Water-based electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials*, 22(40):4505–4509, 2010. ISSN 1521-4095. doi: 10.1002/adma.201001703. URL http://dx.doi.org/10.1002/adma.201001703.

[31] Sang Kwon Lee, Yanbing Zu, Andreas Herrmann, Yves Geerts, Klaus Müllen, and Allen J. Bard. Electrochemistry, spectroscopy and electrogenerated chemiluminescence of perylene, terrylene, and quaterrylene diimides in aprotic solution. *Journal of the American Chemical Society*, 121(14):3513–3520, 1999. doi: 10.1021/ja984188m. URL http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja984188m.

[32] J. Michl and E.W. Thulstrup. *Spectroscopy with polarized light: solute alignment by photoselection, in liquid crystals, polymers, and membranes*. VCH, 1986. ISBN 9780895733467. URL http://books.google.de/books?id=fQ7wAAAAMAAJ.

[33] Fabian Nolde, Jianqiang Qu, Christopher Kohl, Neil G. Pschirer, Erik Reuther, and Klaus Müllen. Synthesis and modification of terrylenediimides as high-performance fluorescent dyes. *Chemistry A European Journal*, 11(13):3959–3967, 2005. ISSN 1521-3765. doi: 10.1002/chem.200401177. URL http://dx.doi.org/10.1002/chem.200401177.

[34] W. Nörtershäuser. *Physik des Lasers*. Vorlesungsskript, 2008.

[35] Brian O'Regan and Michael Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal tio2 films. *Nature*, 353(6346):737–740, October 1991. URL http://dx.doi.org/10.1038/353737a0.

[36] Bin Peng, Gert Jungmann, Claus Jäger, Dietrich Haarer, Hans-Werner Schmidt, and Mukundan Thelakkat. Systematic investigation of the role of compact tio2 layer in solid state dye-sensitized tio2 solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(13-14):1479 – 1489, 2004. ISSN 0010-8545. doi: DOI:10.1016/j.ccr.2004.02.008. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFW-4CPD7RB-1/2/78cdbc4f6f3d93aa9be6e9a872f1dc89. Michael Graetzel Festschrift, a tribute for his 60th Birthday, Dye Sensitized Solar Cells.

[37] NG Pschirer, C Kohl, T Nolde, JQ Qu, and K Müllen. Pentarylene- and hexarylenebis(dicarboximide)s: Near-infrared-absorbing polyaromatic dyes. *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION*, 45(9):1401–1404, 2006. ISSN 1433-7851. doi: {10.1002/anie.200502998}.

[38] Simon J. Puttock and Colin H. Rochester. Infrared study of the adsorption of carbon monoxide, carbon dioxide, acetic acid and acetic anhydride on the surface of anhydrous vanadyl pyrophosphate. *J. Chem. Soc.,*

Faraday Trans. 1, 82(9):3013–3018, 1986. ISSN 0300-9599. URL http://dx.doi.org/10.1039/F19868203013.

[39] C. Noumissing Sao. *Dye-Sensitized Solar Cells Based on Perylene Derivatives*. PhD thesis, Unerversity of Kassel, 2009.

[40] F. P. Schäfer. *B. B. Snavely: Continuous-Wave Dye Lasers in Topics in Applied Physics, Bd. 1. Dye Lasers*. 1990.

[41] Werner Schmidt. *Optische Spektroskopie*. WILEY-VCH Verlag, 2. auflage edition, 2000.

[42] H. J. Snaith and M. Grätzel. Electron and hole transport through mesoporous tio2 infiltrated with spiro-meotad. *Advanced Materials*, 19(21): 3643–3647, 2007. ISSN 1521-4095. doi: 10.1002/adma.200602085. URL http://dx.doi.org/10.1002/adma.200602085.

[43] Henry J. Snaith and Michael Grätzel. Enhanced charge mobility in a molecular hole transporter via addition of redox inactive ionic dopant: Implication to dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, 89(26): 262114, 2006. doi: 10.1063/1.2424552. URL http://link.aip.org/link/?APL/89/262114/1.

[44] Henry J. Snaith and Lukas Schmidt-Mende. Advances in liquid-electrolyte and solid-state dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials*, 19:3187–3200, 2007.

[45] P. M. Sommeling, B. C. O'Regan, R. R. Haswell, H. J. P. Smit, N. J. Bakker, J. J. T. Smits, J. M. Kroon, and J. A. M. van Roosmalen. Influence of a $ticl_4$ post-treatment on nanocrystalline tio_2 films in dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(39):19191–19197, 2006. doi: 10.1021/jp061346k. URL http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp061346k.

[46] Yasuhiro Tachibana, Jacques E. Moser, Michael Grätzel, David R. Klug, and James R. Durrant. Subpicosecond interfacial charge separation in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(51):20056–20062, 1996. doi: 10.1021/jp962227f. URL http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp962227f.

[47] Bernard Valeur. *Molecular Fluorescence - Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag, 2002. doi: ISBN3-527-29919-X.

DANKSAGUNG

Allen, die mich während dieser Diplomarbeit unterstützt und zu ihrem Gelingen beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Dr. Frédéric Laquai danke ich für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe diese Arbeit anfertigen zu dürfen. Seine produktive Unterstützung hat sehr geholfen einen schnellen Einstieg in dieses umfangreiche Thema zu bekommen und die Betreuung bot eine ideale Voraussetzung zum Erstellen der Diplomarbeit.

Prof. Dr. H.J. Butt möchte ich für die Begutachtung dieser Arbeit und Prof. Dr. G. Schönhense für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Die gesamte Arbeitsgruppe der organischen Optoelektronik hat mit zahlreichen Diskussionen und Anregungen zu einer konstruktiven Arbeitsatmosphäre beigetragen. Besonderer Dank geht an Michael Meister für seine hervorragende Einführung in die Solarzellenpräparation und die fachliche Unterstützung. Ein herzliches Dankeschön geht an Fabian Etzold, Dr. Ian Howard, Valentin Kamm, Hun Kim, Hannah Mangold und Ralf Mauer für die zahlreichen Ideen und die Unterstützung bei den Experimenten sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Die technische Unterstützung durch Alfons Becker war sehr hilfreich. Herzlichen Dank dafür.

Für die DFT-Berechnungen möchte ich Denis Andrienko meinen Dank aussprechen.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Marlon Ebert für seinen Rückhalt und sein Verständnis. Die moralische Unterstützung und das Korrekturlesen dieser Arbeit war eine große Hilfe.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie für die bedingungslose Unterstützung bedanken, durch die mein Studium überhaupt erst möglich geworden ist. Vielen Dank für die hilfreichen Anregungen und das große Interesse an meiner Arbeit.

EIGENSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Mainz, den 2. Mai 2011

April Belinda Nölscher