

AC-5 Teil 2: Materialien für (O)PV und (O)LED (Sundermeyer)

MatC-2 Teil: Organic Photovoltaics, Organic Light Emitting Diodes

1. Photovoltaik (PV)

Einführung: Typen, Wirkungsgrad, Kenngrößen von Solarzellen

- 1.1 Silizium-Solarzellen
- 1.2 III-V Halbleiter (HL) Solarzellen
- 1.3 Kupfer-Indium/Gallium-Sulfid/Selenid (CIGS)
und Kupfer-Zink-Zinn-Sulfid/Selenid (CZTS)
- 1.4 Farbstoffsolarzellen / Dye-sensitized Solar Cells (DSSC)
- 1.5 Quantenpunkt- / Quantum Dot-sensibilisierte Solarzellen (QDSSC)
- 1.6 Organische Festkörper-Solarzellen (OPV)
- 1.7 Organische Polymer-Solarzellen (OPV)
- 1.8 Organo-Perowskit-Solarzellen

2. Licht-emittierende Dioden (LED)

Leuchtdioden – Einführung, Typen, Wirkungsgrad

- 2.1 Anorganische Leuchtdioden (LED)
- 2.2 Organische Leuchtdioden (OLED)

1. Solarzellen – Einführung

Photovoltaik (PV)

Begriff ist eine Zusammensetzung aus dem griechischen Wort für Licht (Phos) und Volt (Maßeinheit für elektrische Spannung)

Direkte Umwandlung der Energie von Sonnenlicht in elektrische Energie mittels Solarzellen unter Nutzung des inneren photoelektrischen (photovoltaischen) Effekts



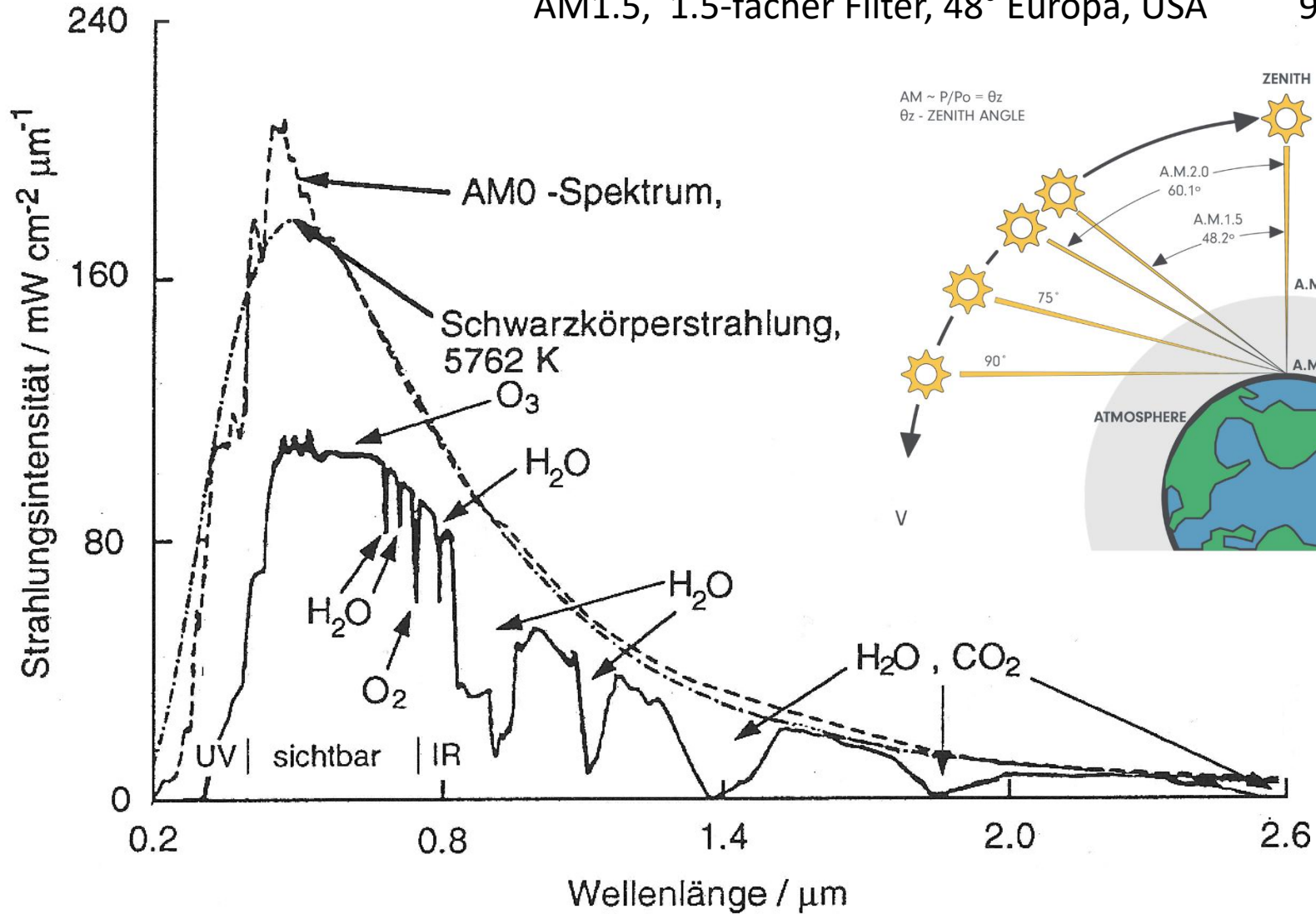
Die Sonne strahlt durchschnittlich 120.000 TW (120.000×10^{12} J/s) Leistung auf die Erde ab.

Der globale Energiebedarf beträgt durchschnittlich 13 TW (2011), ~23 TW (2021) – letzterer ist nicht mehr lange tragbar durch fossile oder nukleare Brennstoffe!

Die Lösung dieses brennendsten aller Probleme der Menschheit bedarf einer interdisziplinären Materialforschung im Bereich Anorganik-Organik-Physik(alische Chemie).

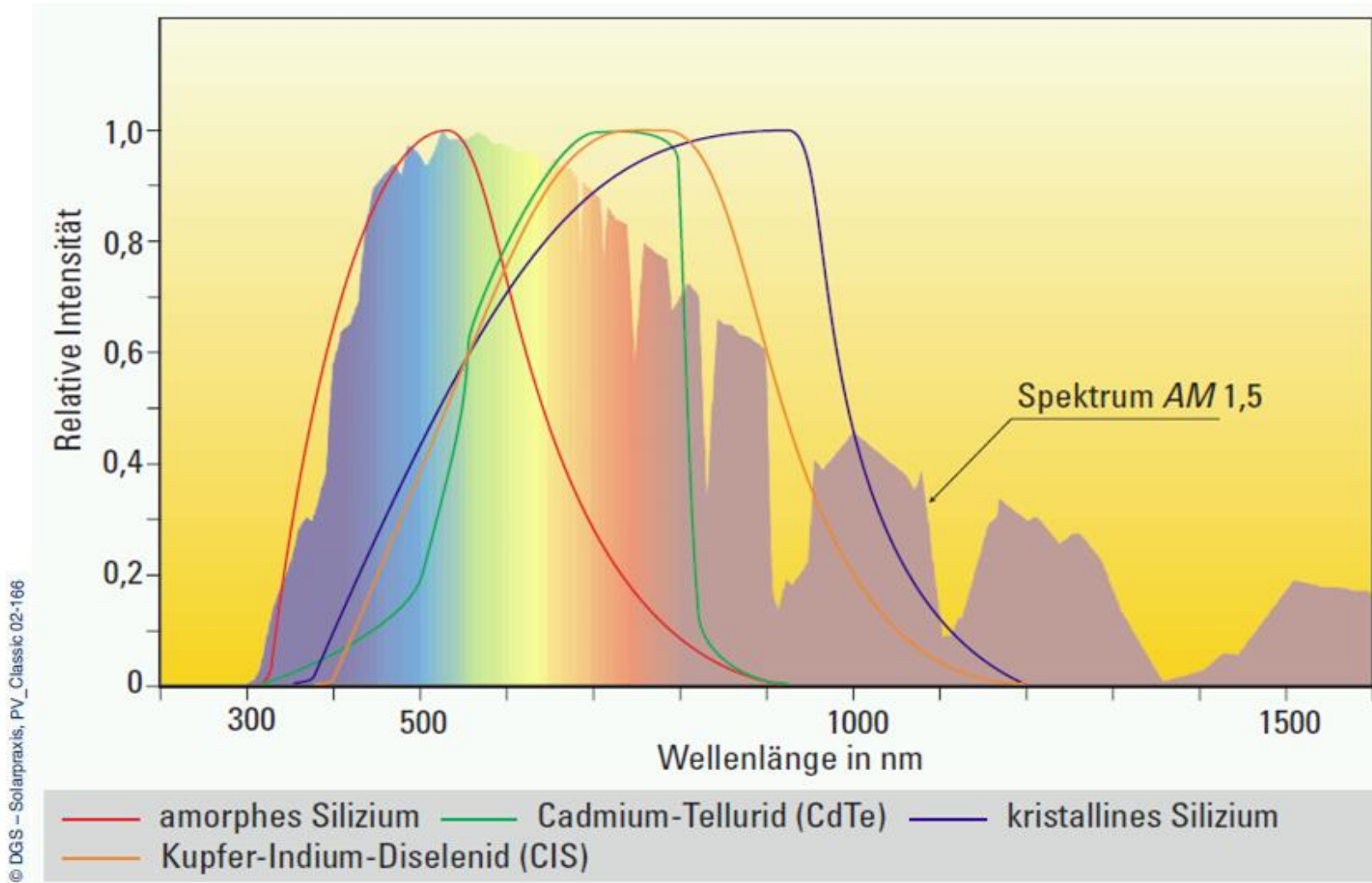
Das Sonnenspektrum

ähnlich dem eines Schwarzen Körpers bei 5800 K bei
 AirMass0 AM0 außerhalb der Erdatmosphäre 1353 Wm⁻²
 AM1 im Zentith am Äquator auf der Erde 1000 Wm⁻²
 AM1.5, 1.5-facher Filter, 48° Europa, USA 925 Wm⁻²



Spektrale Empfindlichkeit unterschiedlicher Absorber in Solarzellen

Quellen: Dt. Gesell. f. Sonnenenergie, www.dgs.de, www.work-crew.de/photovoltaik/

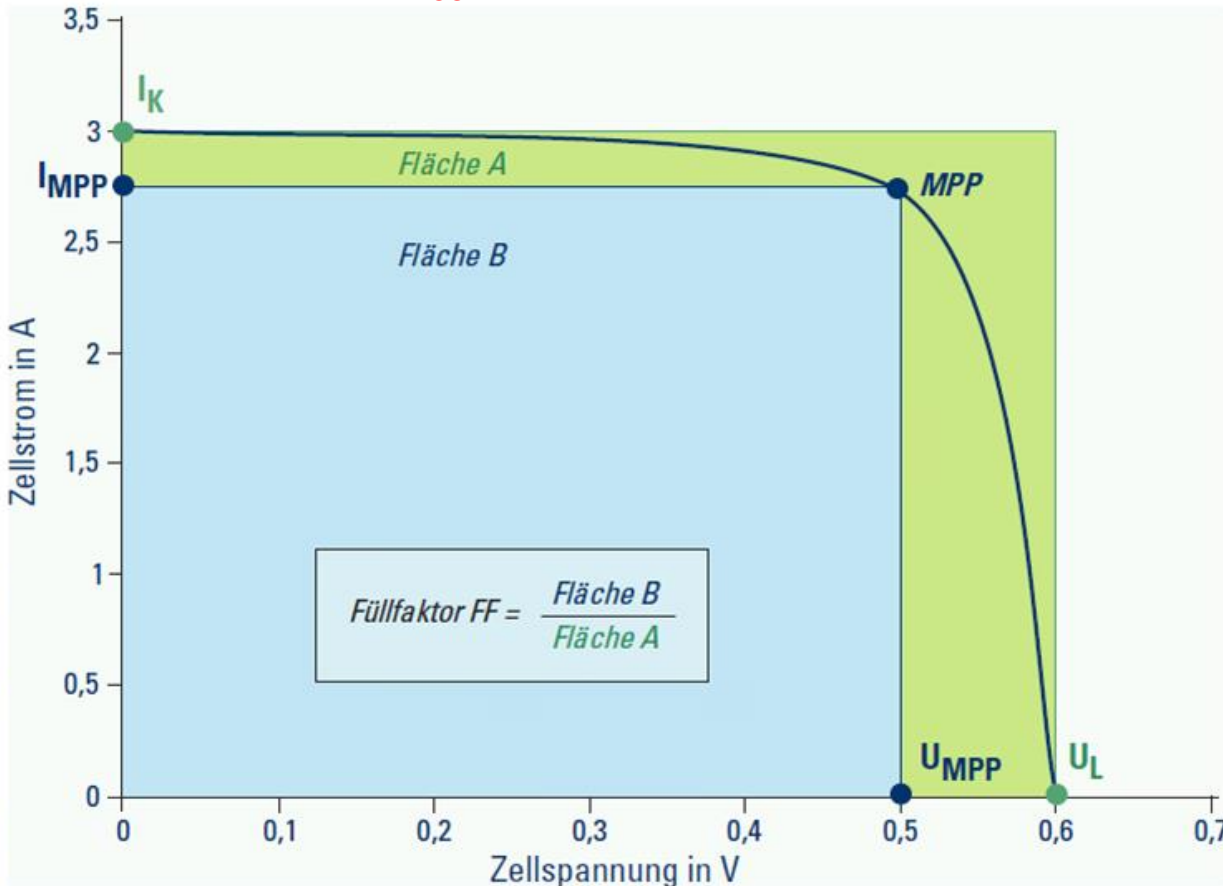


Füllfaktor FF – Maß für die Güte der PV Zelle:

Quotient aus max. Modul-Leistung am **Maximum Power Point MPP** (blaue Fläche) und dem Produkt (grüne Fläche) aus

Leerlaufspannung U_L (*open-circuit voltage, V_{OC}*), wenn kein Verbraucher angeschlossen ist (kein Stromfluss, kein Spannungsabfall am Zell-Innenwiderstand) und

Kurzschlussstrom I_K (I_{SC}) Dunkelmess. Zell-Innenwiderstand b. Kurzschlusspotentialdiff. $V = 0$



Je niedriger der Füllfaktor, desto niedriger ist auch der Wirkungsgrad η der Solarzelle, da am Innenwiderstand der Zelle ein Teil der erzeugten Leistung verloren geht.

Bei kristallinen Si-Zellen:

FF Werte 0,75-0,85

bei amorphen Si-Zellen:

FF Werte 0,5-0,7.

Der maximale theoretische Wirkungsgrad von Si-Zellen liegt bei 28%, erreicht wurden 18% in Produktion und bis 25% im Labor.

Weitere Rechengrößen zur Bewertung einer Solarzelle

P_{max} : Maximale Zelleistung, maximales Produkt aus Strom und Spannung am MPP (blaue Fläche).

$I_{SC} \cdot U_{OC}$: Hypothetische Zelleistung (grüne Fläche)

FF (engl. *fill factor*): Maß für vorhandene elektrochemische und elektrische Verluste der Zelle:
Verhältnis der maximierten blauen Fläche am MPP zur Gesamtfläche (grün): $P_{max} / I_{SC} \cdot U_{OC}$

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{SC} \cdot U_{OC}}$$

IPCE (engl. *incident photon-to-electrical-conversion efficiency*):

Maß für die Quantenausbeute des Ladungstransfers bestimmt mit monochromatischem Licht

$$IPCE(\lambda) = \frac{1240 \cdot I_{SC}}{P \cdot \lambda}$$

λ : eingestrahelte Wellenlänge.

P : Leistung der Strahlenquelle; I_{SC} und P werden auf einen m^2 normiert.

η_{ges} **Gesamteffizienz (Wirkungsgrad)**:

$$\eta_{ges} = \frac{P_{max}}{A \cdot I_S} = \frac{FF \cdot I_{SC} \cdot U_{OC}}{A \cdot I_S}$$

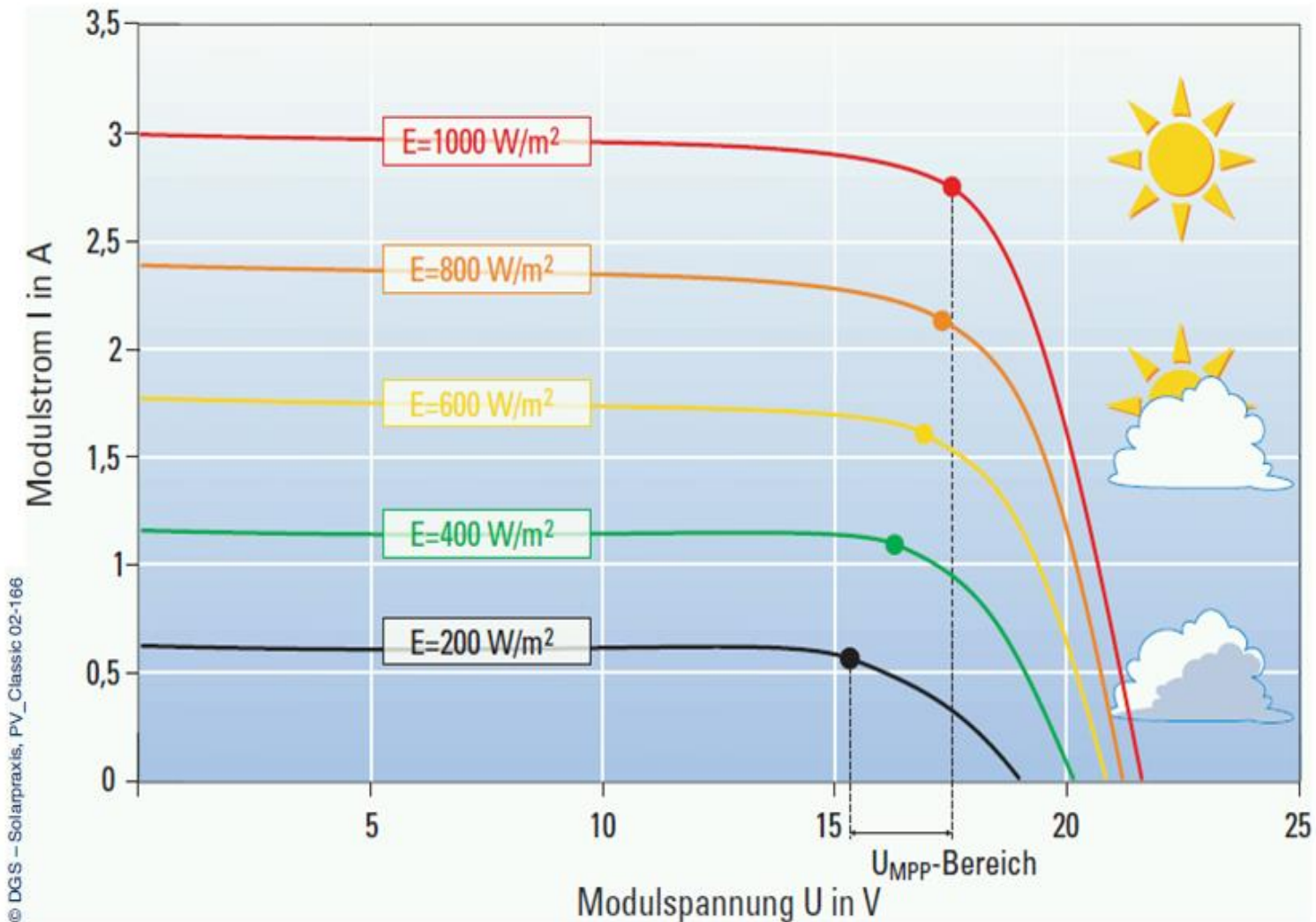
A : aktive Fläche der Solarzelle;

I_S : Lichtintensität des eingestrahelten Lichts.

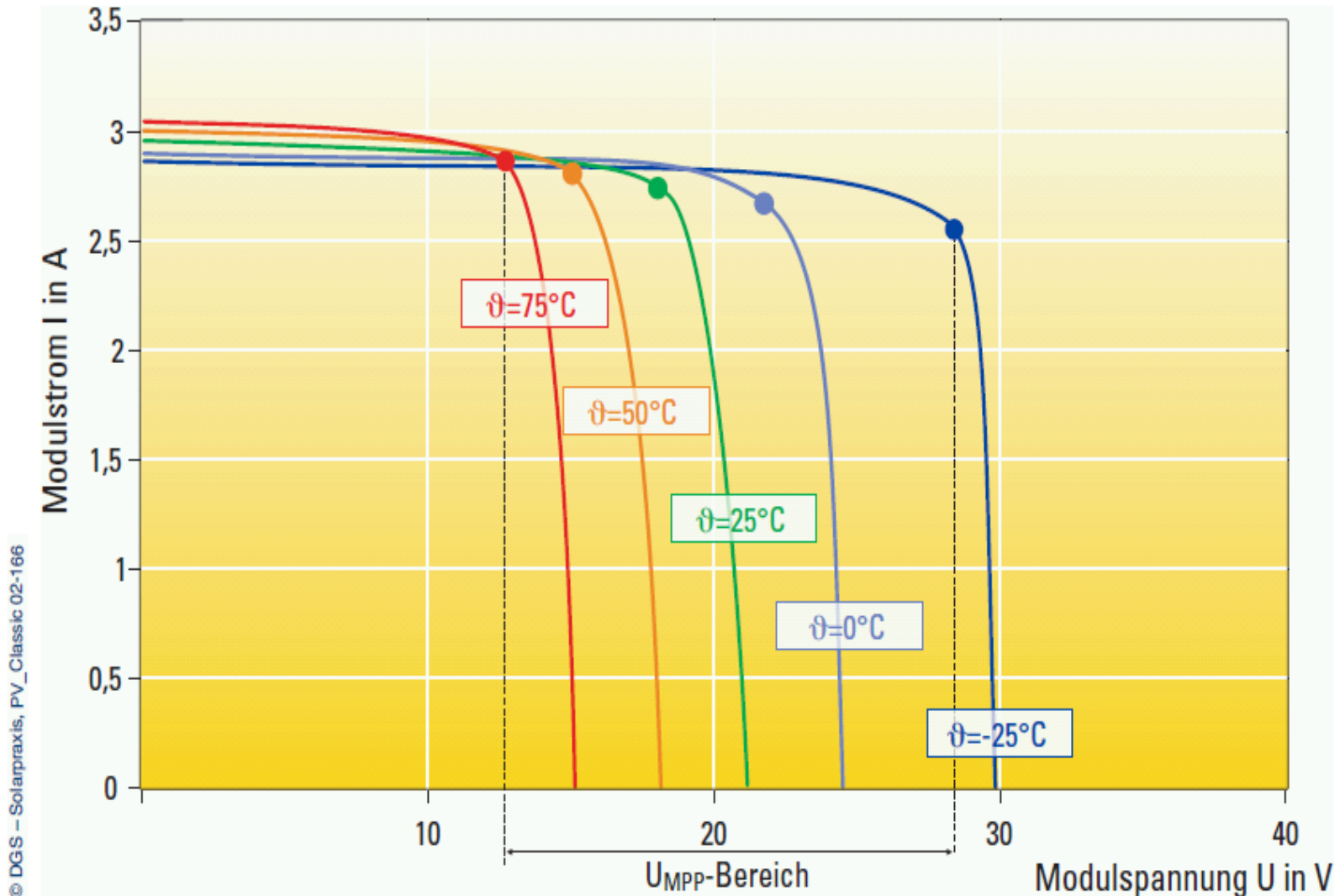
Modulkennlinien bei konstanter Temperatur und unterschiedlicher Einstrahlung

Quellen: Dt. Gesell. f. Sonnenenergie, www.dgs.de, www.work-crew.de/photovoltaik/

Strom I_{SC} proportional zu Leistung P der Strahlenquelle, angenähert auch die Zelleistung P_{max}



Modulkennlinien bei unterschiedlicher Modultemp. und konstanter Einstrahlung
Punkt maximaler Leistung MPP, Einheit Wp (Watt peak), erzwingt gute Modul-Hinterlüftung



Solarzellen-Typen und Wirkungsgrad η (Stand 2020-21)

Dickschicht-Zellen:

Silizium monokristallin $\eta > 20\%$: recht hoher Energieaufwand bei der Herstellung: Bordotierter Si-Einkristall wird aus der Schmelze gezogen (s.u.) und in nur wenige Dutzend Mikrometer(!) dicke Wafer (Scheiben) gesägt. Die Rückseite dieses Wafers wird dann mit Phosphor dotiert. Die einzelnen Scheiben werden dann zum PV-Modul aufgebaut.

Silizium polykristallin $\eta \sim 18\%$: derzeit bestes Preis-Leistungs-Verhältnis aller Si-Zellen.

Dünnschicht-Zellen (Materialeffizienz, Nachhaltigkeit): CVD und SP (solvent processed) Silizium, amorph auf Träger aus Glas, Kunststoff per CVD aufgedampft; $\eta \sim 7-10\%$.

III-V-Halbleiter-Solarzellen GaAs, InP, GaInAsP; sehr teuer; CVD η 38-48% als Tandemzelle

II-VI-Halbleiter-Solarzellen, CdTe-Zellen: relativ günstig; $\eta \sim 17\%$, aber giftige Abbauprod.

I-III-VI₂-Halbleiter-Solarzellen, CIGS Cu(In,Ga)(S,Se)₂, CuInSe₂ $\eta > 20\%$ CVD, $\eta \sim 14\%$ SP

I₂-II-IV-VI₄-Halbleiter-Solarzellen, CZTS Cu₂ZnSn(S,Se)₄, $\eta \sim 13\%$ SP

Farbstoffsolarzelle / Dye-Sensitized Solar Cell DSSC, [Ru(bipy)₂X₂] / TiO₂, $\eta \sim 12-13\%$ SP

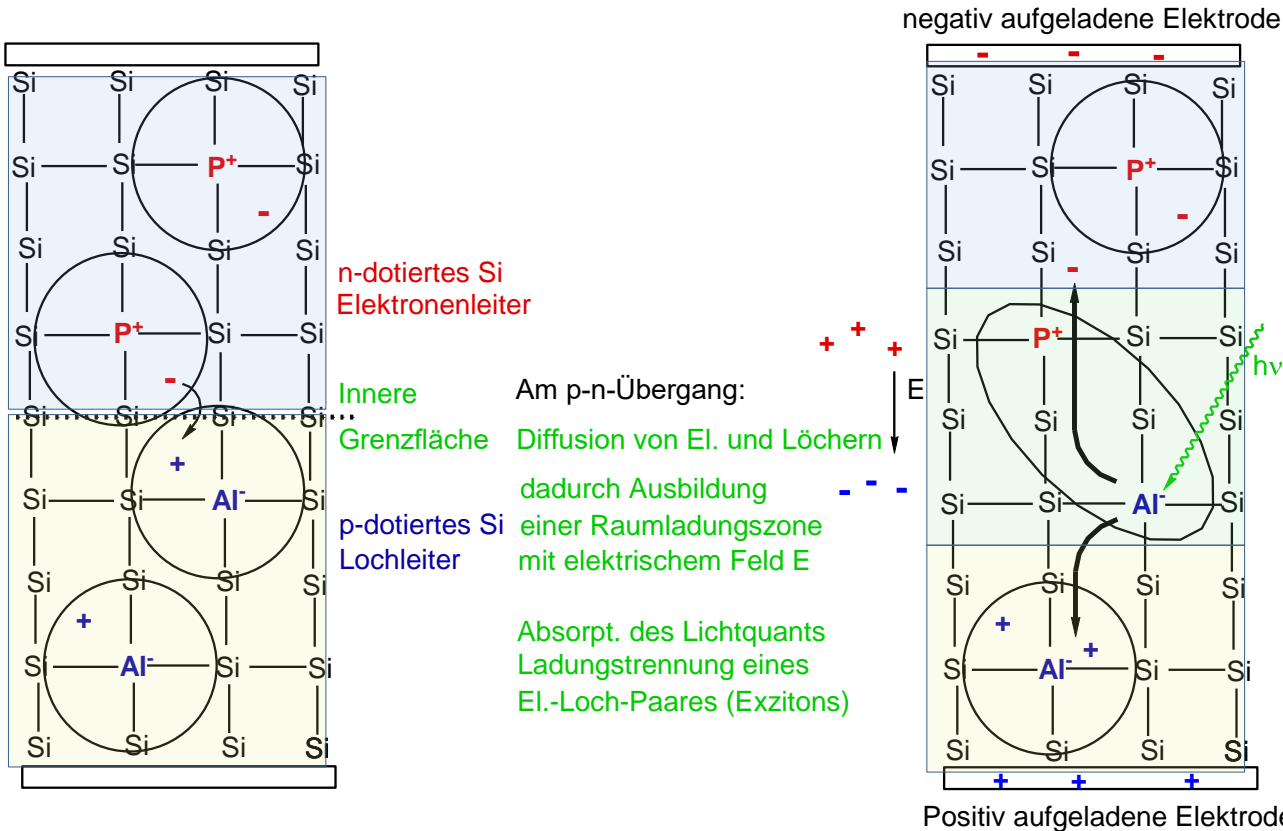
Quantum Dot- / Quantenpunkt-sensibilisierte SZ, QDSSC, CdSe / TiO₂, $\eta \sim 6\%$ SP

Organische Festkörper-Solarzellen (OPV), $\eta \sim 6-12\%$ OVPD (organic vapor phase deposition)

Organische Polymer-Solarzellen (OPV), $\eta \sim 6\%$ SP

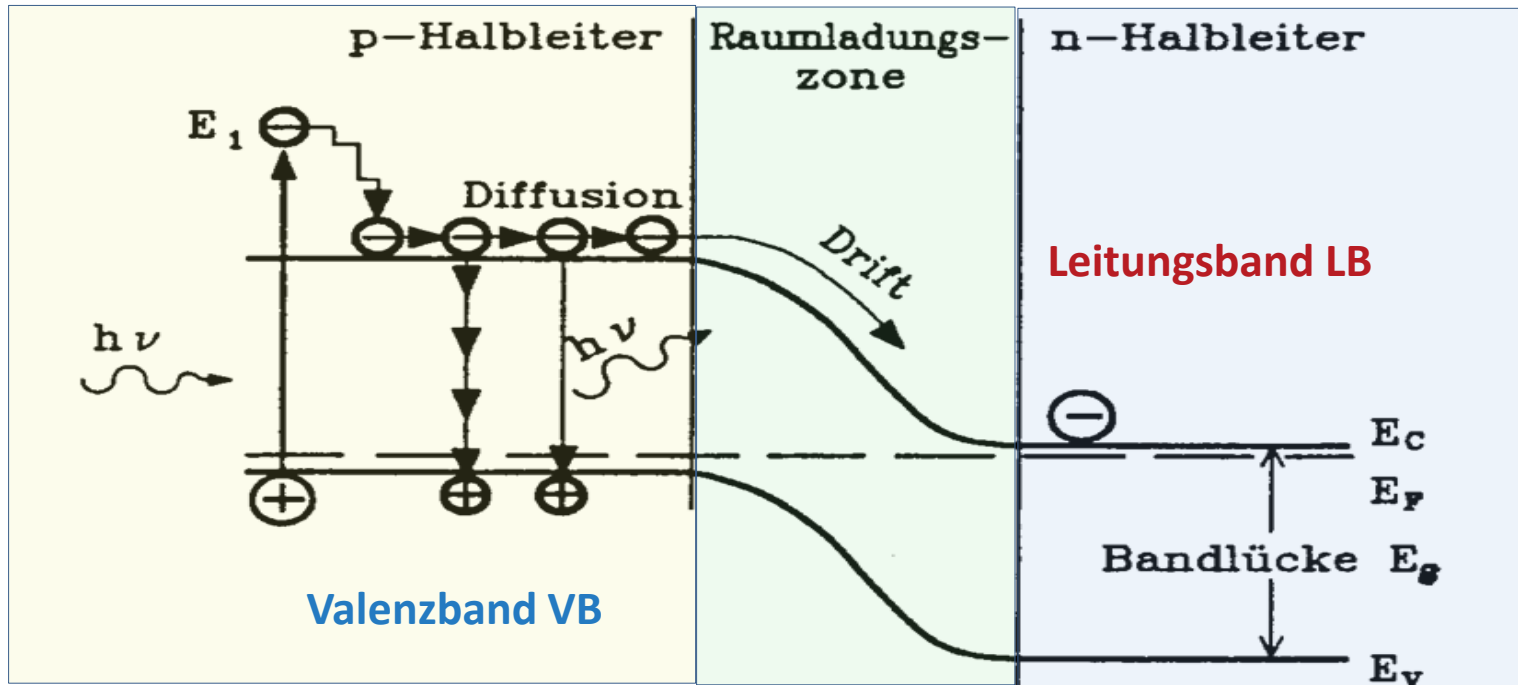
Organo-Perowskit-Zellen, [MeNH₃]⁺ [Pb(I,Cl)₃]⁻, $\eta \sim 18-25\%$ SP (über Spincoating).

1.1 Silizium-Solarzellen: Die Chemie und Physik der p-n-Halbleitergrenzfläche



Raumladungszone des p-n-Übergangs: Überschuss-Elektronen diffundieren in die Löcher. Dadurch wird die p-dotierte Seite negativ, die n-dotierte Seite positiv polarisiert. Es entsteht ein **elektrisches Feld E mit Drift- / Antidiffusions-Spannung am p-n-Übergang**, das viele Funktionen übernimmt: Es wirkt der vollständigen Diffusion von Elektronen in Löcher durch den ganzen Kristall entgegen, es beschleunigt (driftet) die aus dem Valenzband (VB) ins Leitungsband (LB) angehobenen Elektronen Richtung n-HL/(-)Pol und es verhindert die Rekombination von Elektronen und Löchern (Diodenprinzip), fördert dadurch die vollständige Ladungstrennung.

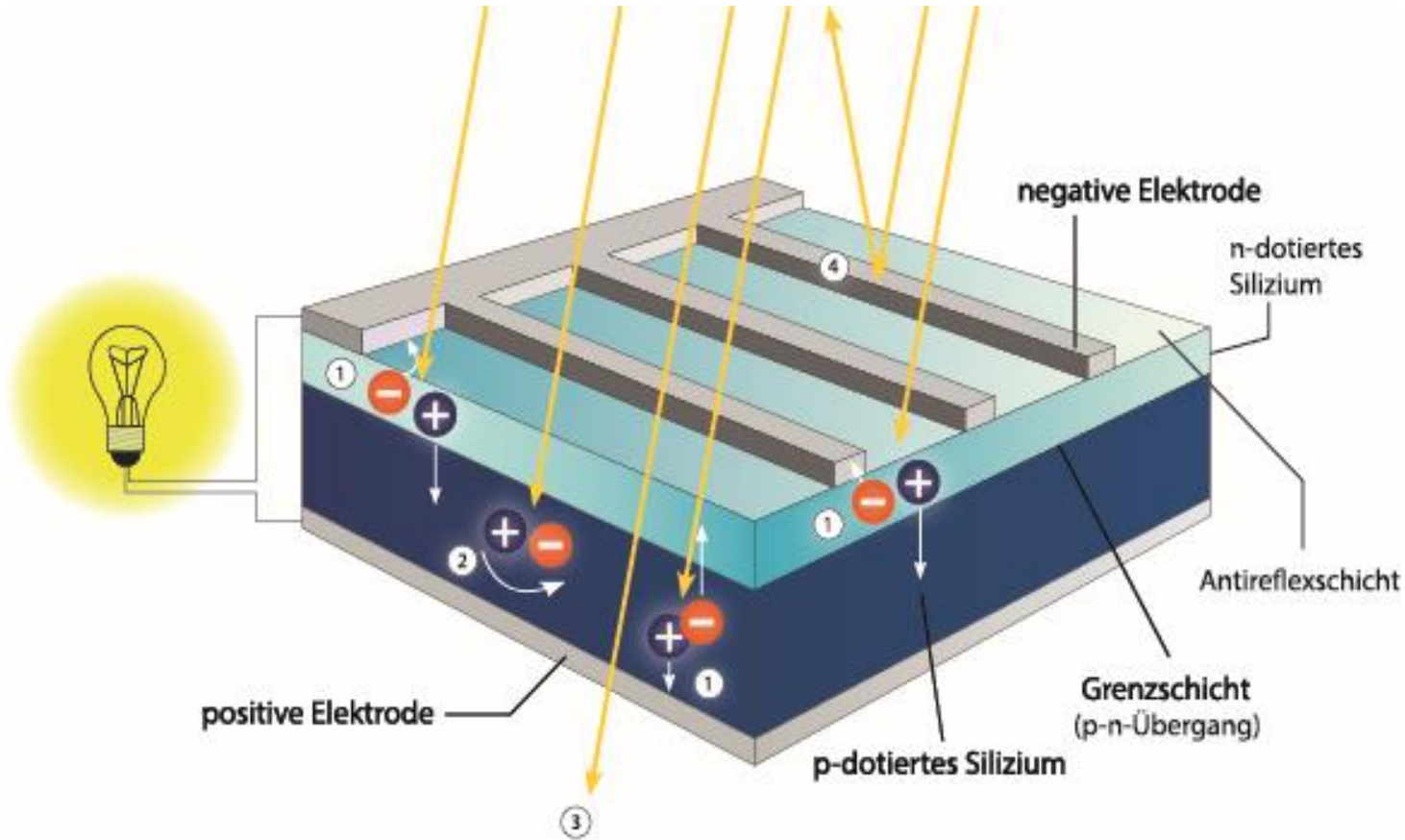
Das Energiebandmodell einer p-n-Halbleitergrenzfläche



Photon trifft auf ein gebundenes Valenzelektron im HL und hebt es aus dem VB ins LB, also aus dem gebundenen in den freien Zustand an. Das Photon muss hierfür eine Mindestenergie $h\nu$ mitbringen, die größer als die Bandlücke (E_g) zwischen VB und LB ist. Elektron diffundiert im LB zum p-n-Übergang, das elektrische Feld E driftet nun das Elektron auf die n-Seite, die negativ aufgeladen wird, während die p-Seite positiv geladen zurückbleibt. Fermi-niveau E_F , Gap E_G .

Verlustmechanismen: Licht zu geringer Energie für Bandlücke reicht nicht für Ladungstrennung, Licht zu hoher Energie: Überschussenergie wird in Form von Wärme an das Kristallgitter abgegeben. Für jede Wellenlänge des Sonnenlichtes bräuchte man ein hierfür angepasstes HL-Material. Eine Bandlücke E_G von 1,5 eV (Silizium) gilt als billiger Kompromiss.

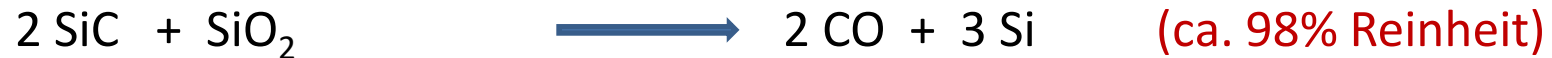
Der Aufbau einer Silizium-Solarzelle



Bei mangelnder Kristallqualität und Reinheit: Die Elektron-Loch-Paare (Exzitone, (1)) trennen sich nicht in frei bewegliche Ladungsträger am p-n-Übergang, es kommt zur Loch-Elektron-Rekombination (2). Hierbei wird strahlungslos Wärme frei oder es wird bei der Rekombination ein Lichtquant ausgesendet (Photolumineszenz).

Weitere technisch bedingte Verlustmechanismen: (3) ungenutzte Photonen-Energie (z.B. Transmission), (4) Reflexion und Abschattung durch Frontkontakte.

Verfahren zur Synthese von HL-Silizium – nicht ohne CO₂ Footprint



Dotierungsverfahren: angestrebt Al(P) : Si = 1 : 10⁶ - 10⁷

- Legierungszusätze (B, Al, P, As) während Kristallzucht (schwer steuerbar)
- Ionenimplantation / Phys. Vapor Deposition PVD: Ionenquelle, Energie: U + B Feld.
- Neutronen-Transmutationsdotierung (NTD): $^{30}\text{Si} + n = ^{31}\text{P} + \gamma + \beta^-$
- Chemical Vapor Deposition CVD / Metal Organic Vapor Phase Epitaxy MOVPE (s.u.)

Zonenschmelzverfahren:



Czochalski (Tiegelzieh)-Verfahren:



Electronic Grade Silizium (>99.999999999%): $<10^{-9}$ bzw. <1 ppb, 5000 t/a

a) Zonenschmelzverfahren mit beweglicher Induktionsschleife: Zone geschmolzenen Siliziums wandert langsam senkrecht durch Si-Kristall zum Ende, Verunreinigungen reichern sich in der Schmelze an (Schmelzpunkterniedrigung).

b) Czochalski-Verfahren: Silizium Impf-Einkristall wird aufgehängt und sehr langsam aus einer Si-Schmelze bei knapp $>1410^{\circ}\text{C}$ Smp. gezogen.

1.2 III-V – Halbleiter (HL)

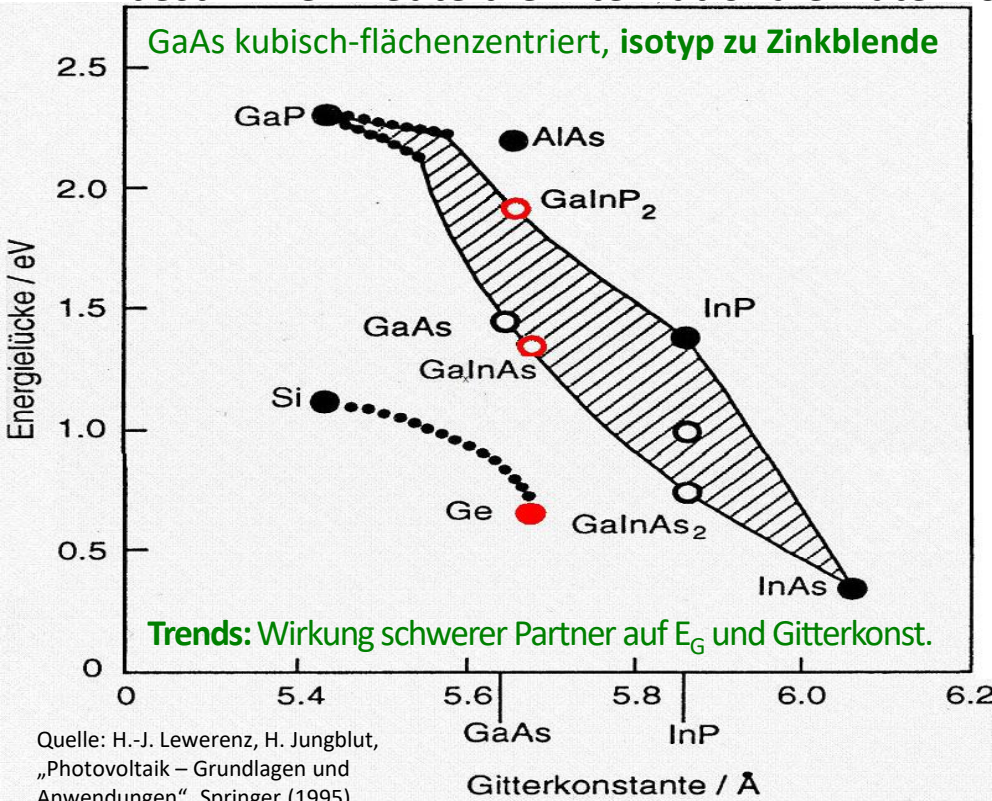
zeichnen sich durch einen **direkten Bandübergang** aus: Anders als bei indirekten HL (Si, Ge) können die Elektronen auch auf direktem Wege vom LB in das VB wechseln.

Exklusiv bei III-V - Halbleitern:

über kdp Gitter-angepasstes, epitaktisches Schichtwachstum zu

- Hochleistungs-Tandem-Solarzellen; $\eta \sim 38-48\%$ (Satelliten)
- Halbleiter-Laserdioden für Lichtleiter (nicht Stromleiter)

bestimmen heute die internationale Datenkommunikation



Mit Kopplung von Photonik und Elektronik zur Informationstechnologie von morgen

Photovoltaik und Elektrolumineszenz - zwei gegenläufige Prozesse

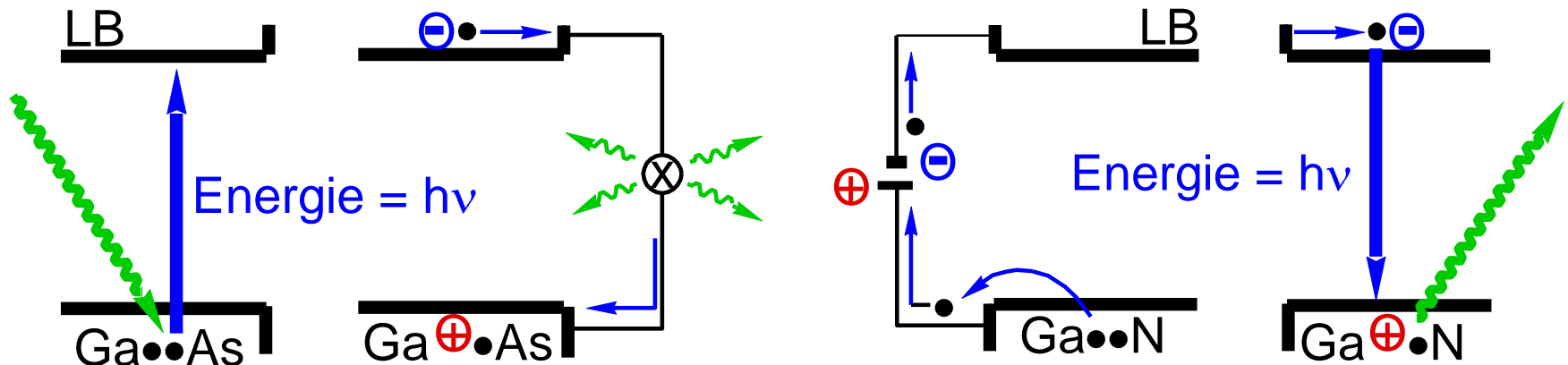
Strom aus Licht durch PV

Exziton-Ladungstrennung am p-n-Übergang der Raumladungszone

Licht aus Strom durch EL

Ladungskombination im Exziton, in Rekombinationszone ausgelöste Photolumineszenz (PL)

stark vereinfachte Darstellung:



Die Emission eines Lichtquants durch ein Exziton, das durch elektrische Spannung in der Ladungsrekombinationszone / Emitterschicht erzeugt wurde stellt quasi den Umkehrprozess der PV, die Elektrolumineszenz EL, dar. Letzteres wird zur Emission von Licht durch Licht-emittierende Dioden (LED) direkter Halbleiter wie III-V-HL genutzt (s.u. Kap. 2).

Solar-Mobil-Rekorde nur machbar mit III-V - Halbleitern nicht mit Silizium-Photovoltaik



Solar-Geschwindigkeitsrekordler:

6 m² GaAs - Solarzellen
1,6 kW Peakleistung
→ 95 km/h (ohne Batterie)

Quellen: SolarWorld1 und SolarWorld GT
www.solarwagen.eu www.bosolarcar.de



Solar-Weitstreckenrekordler:

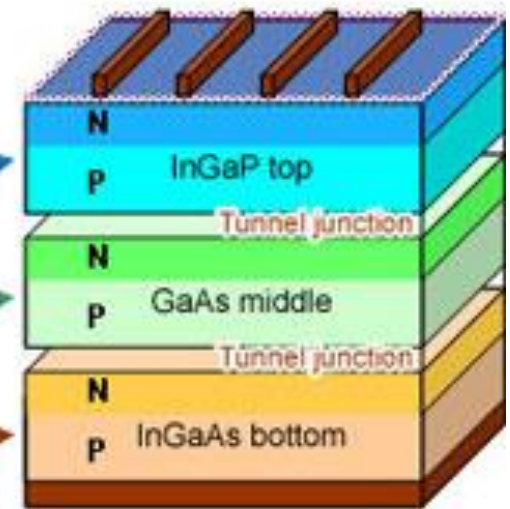
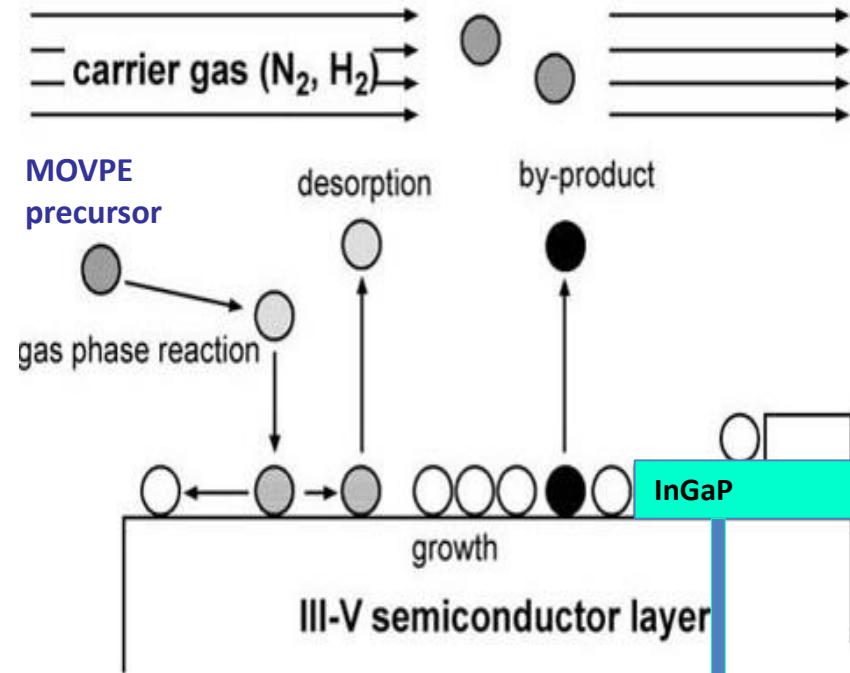
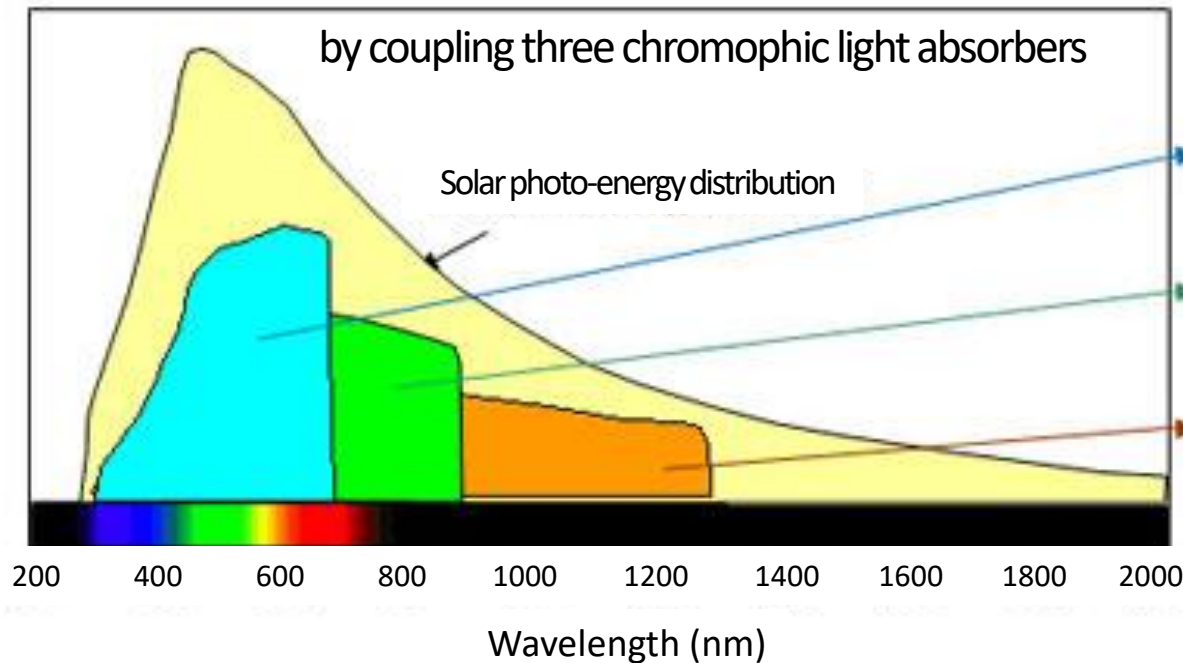
Energieautarke Weltumrundung: 34.000 km
3 m² GaAs - Solarzellen (825 Watt),
zwei 50 kg Lithiumionen-Akkus (Σ 250 kg)
→ max. 450 km Reichweite ohne Sonne,
Durchschnitt: 50 km/h und 150 km/Tag

Trimethylgallium and Trimethylindium in MOVPE

Metal Organic Vapour Phase Epitaxy



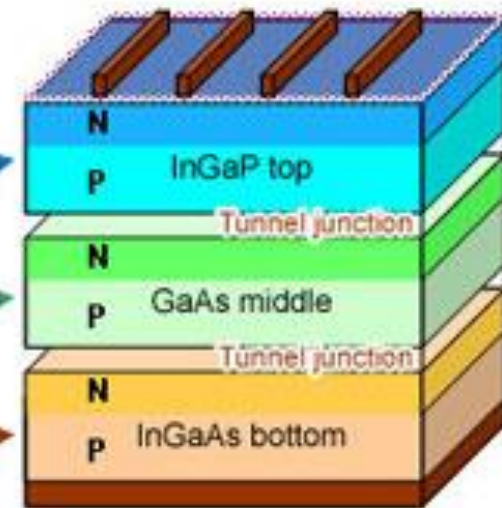
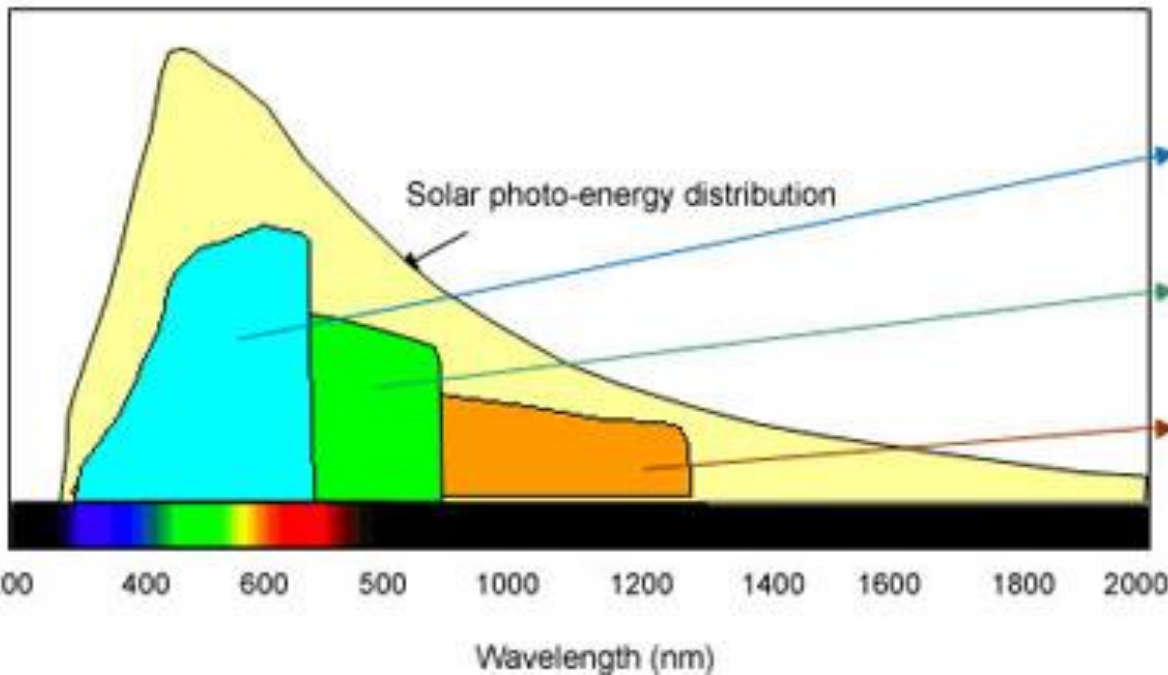
Efficient **Light to Power** Conversion



*Triple Junction Concentrator
Solar Cell: 46% eff.*

Trimethylgallium und Trimethylindium in der metallorganischen Gasphasen-Epitaxie (MOVPE)

Umweltfreundlichere Gruppe V Quellen



*Triple Junction Concentrator
Solar Cell: 46% eff.*

Bekannt: Gekoppeltes Verfahren zur Synthese von Trimethylgallium (TMG , Me_3Ga) in Schmelze



↓
**Wunsch-
Produkt**

↓
**Kopplungs-
produkt**

↓
Abfall



LOEWE

Exzellente Forschung für
Hessens Zukunft

Neu: Direktsynthese von Trimethylgallium (TMG, Me_3Ga)



4. Prozessschritt gespart \longrightarrow

5. Prozessschritt gespart \longrightarrow



Ressourceneffiziente Bilanzsumme:

- 3 statt 5 Schritte
- kein Kopplungsprodukt
- Abfall dient als Lösungsmittel:
Schmelzfluss $\text{Na}_{0,3}\text{K}_{0,7}[\text{AlCl}_4]$ Smp. 129°C

\downarrow
**Wunsch-
Produkt**

\downarrow
Abfall



LOEWE

Exzellente Forschung für
Hessens Zukunft

Neu: Direktsynthese von Trimethylgallium (TMG, Me_3Ga)



4. Prozessschritt gespart \longrightarrow

5. Prozessschritt gespart \longrightarrow



Höchst ressourceneffiziente Bilanzsumme:

- 3 Schritte parallel in einem Reaktor!
- kein Kopplungsprodukt
- Abfall dient als Lösungsmittel:
Schmelzfluss $\text{Na}_{0,3}\text{K}_{0,7}[\text{AlCl}_4]$ Smp. 129°C



**Wunsch-
Produkt**



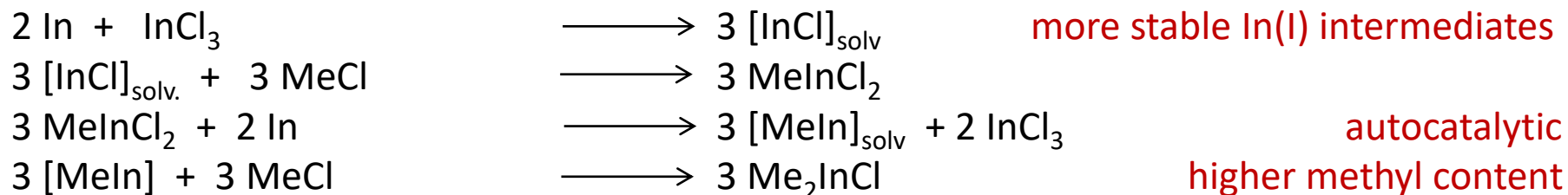
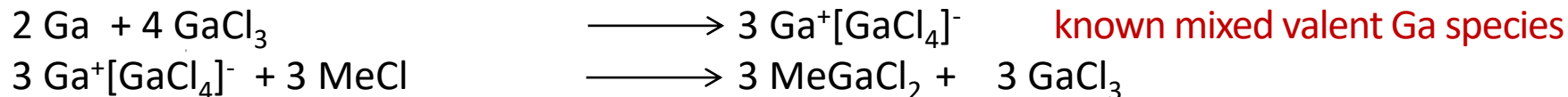
Abfall



Autocatalytic Oxidative Addition of MeCl to Elemental Gallium and Indium:

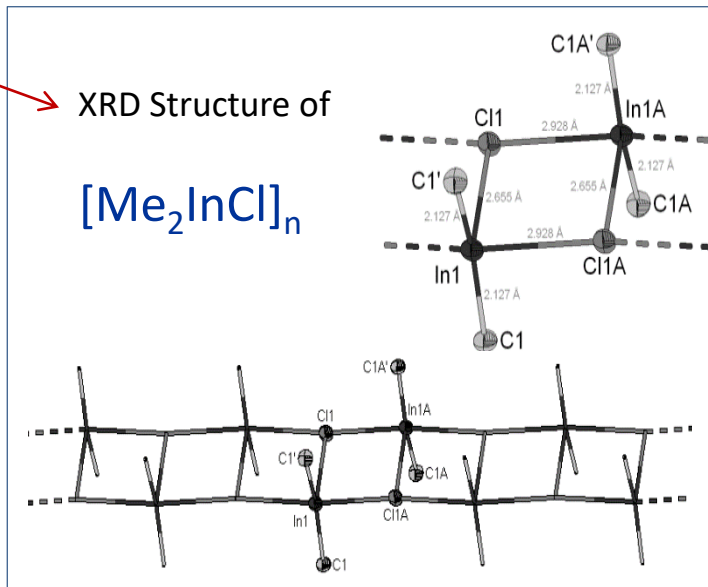
Mechanistic Considerations

Molten salt reactor at 10 bar MeCl pressure, 220°C

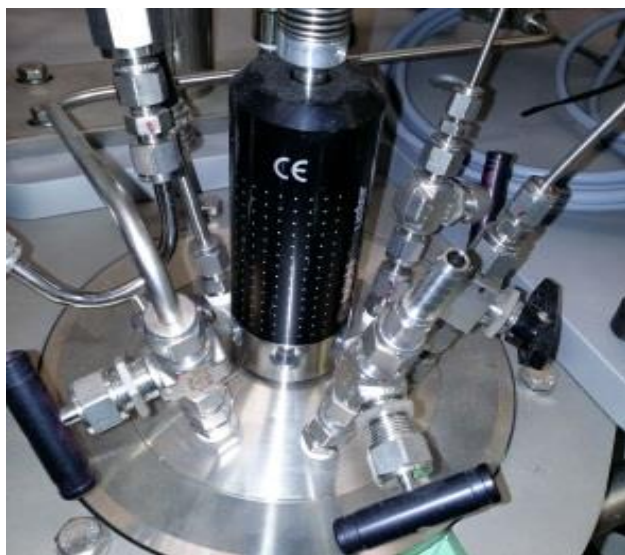




XRD Structure of



Technical Evolution: Ionic Liquid Reactions Under Pressure (2-20 bar)



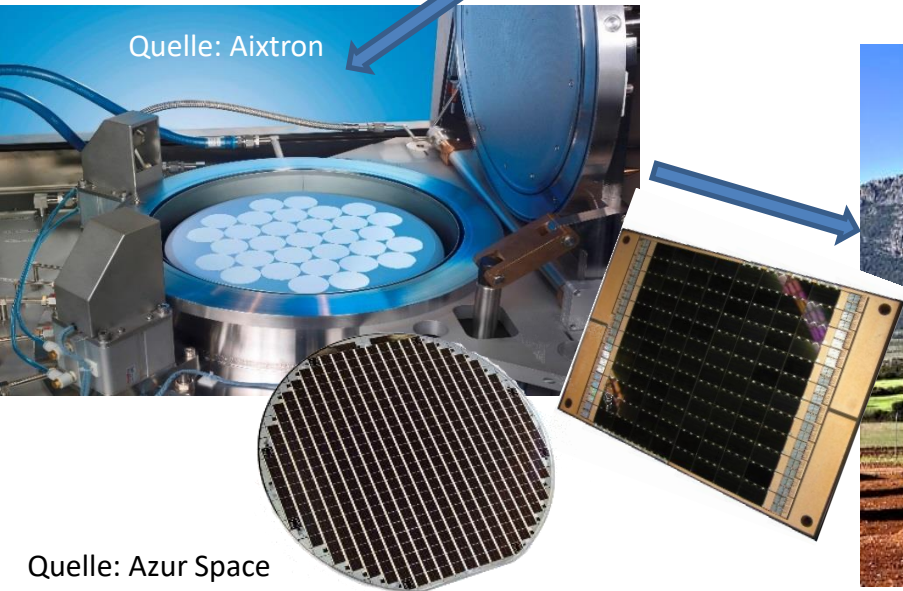
Silizium, Gallium, Arsen: Vom mineralischen Naturstoff ins Chemielabor, zur Industrie ...und zurück in die Natur



Quelle:
Dock / Chemicals



Quelle: UMICORE Hanau



Quelle: Aixtron

Quelle: Azur Space



Quelle: Azur Space

1.3 Kupfer-Indium/Gallium-Sulfid/Selenid (CIGS) und Kupfer-Zink-Zinn-Sulfid/Selenid (CZTS)

CIGS ist ein der **Struktur des Minerals Chalkopyrit** CuFeS_2 nachempfunderer **direkter HL**, bei dem Ga/In^{3+} die Positionen des Fe^{3+} besetzen:

Materials Letters 122 (2014) 52–54

Thin Solid Films 546 (2013) 279–283

Adv. Funct. Mater. 25 (2015) 12–27 (Review)

Optischer Absorptionskoeffizient ca. $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$

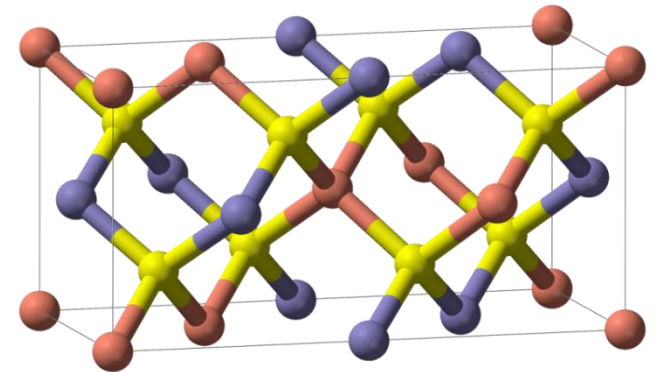
Bandlücke: 1.0 – 1.15 eV

Zell-Wirkungsgrad von CuInSe_2 $\eta > 20\%$ CVD

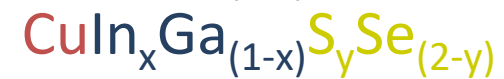
Metall-Präkursoren als Nanopartikel aus Lösung abgeschieden, nach Trocknung Se_g , S_g , bzw. H_2E in einem zweiten Annealing-Prozessschritt bei 400-600°C zur Reaktion gebracht.

Zell-Wirkungsgrad von CuInSe_2 $\eta \sim 14\%$ SP:

CuCl , InCl_3 , GaCl_3 in Oleylamin gelöst, Selen bei 200 °C gelöst unter N_2 in Oleylamin injiziert, Fällung des nanokristallinen CIGS bei 250–300 °C, 1-16 h, Zentrifugation, Waschen.



Elementarzelle tetragonal



Auf der Suche nach nachhaltig auf der Erde vorkommenden Bausteinen für HL:

CZTS ist ein der **Struktur des Minerals**

Kesterit $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ nachempfunderer **direkter HL**, bei dem ausschließlich Zn^{2+} die Positionen des Fe^{2+} besetzen:

ACS Nano 8 (2014) 9164–9172

Adv. Funct. Mater. 25 (2015) 12–27 (Review)

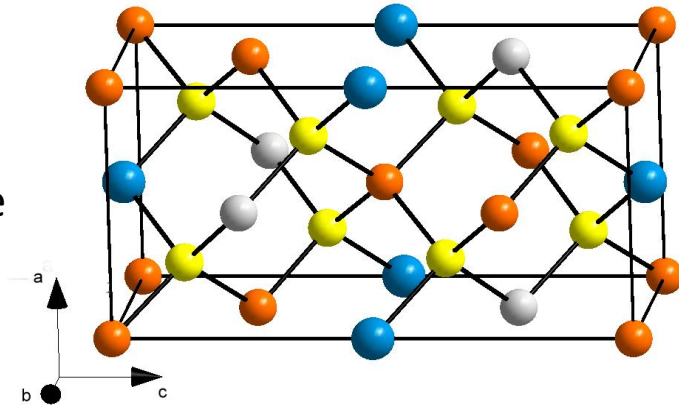
Optischer Absorptionskoeffizient ca. 10^4 cm^{-1}

Bandlücke: 1.0 – 1.5 eV

Zell-Wirkungsgrad von $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ $\eta \sim 13\%$ SP:

Metall-Präkursoren als Nanopartikel aus Lösung abgeschieden, nach Trocknung Se_g , S_g , bzw. H_2E , Na_2Se_x in einem zweiten Annealing-Prozessschritt bei 300-400°C zur Reaktion gebracht.

Alternativ: $\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Zn}(\text{acac})_2$, $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ in Oleylamin gelöst, S_8 bei 225 °C gelöst unter N_2 in Oleylamin injiziert, Fällung der CZTS NP, Spincoating einer Dispersion von CZTS auf Mo-beschichtetem Glas und Selenisierung bei 560°C mit Se_g .



Elementarzelle tetragonal



Lösungsbasierte Prozesse

CIGS Single Source Precursor Approach

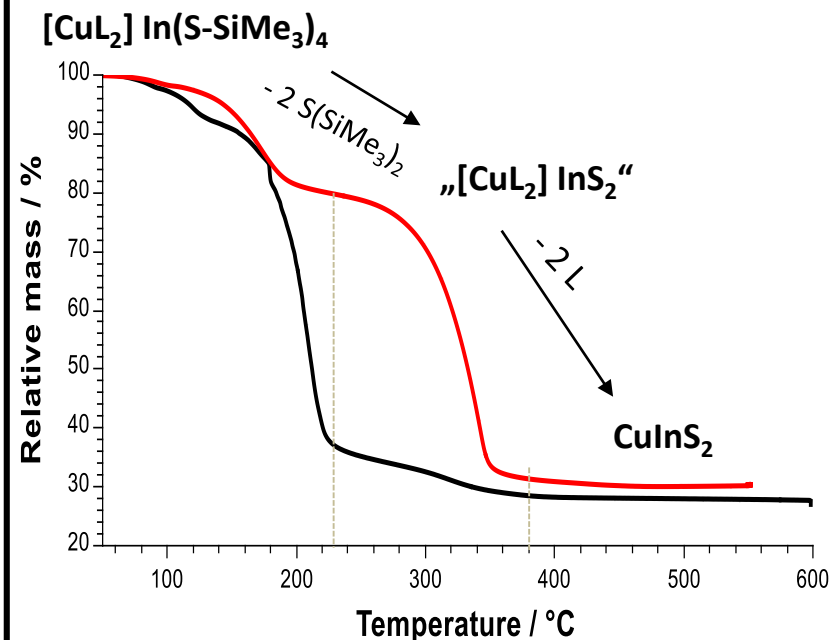
TGA: Thermogravimetrische Analyse

dppe = $\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{CH}_2\text{-PPh}_2$

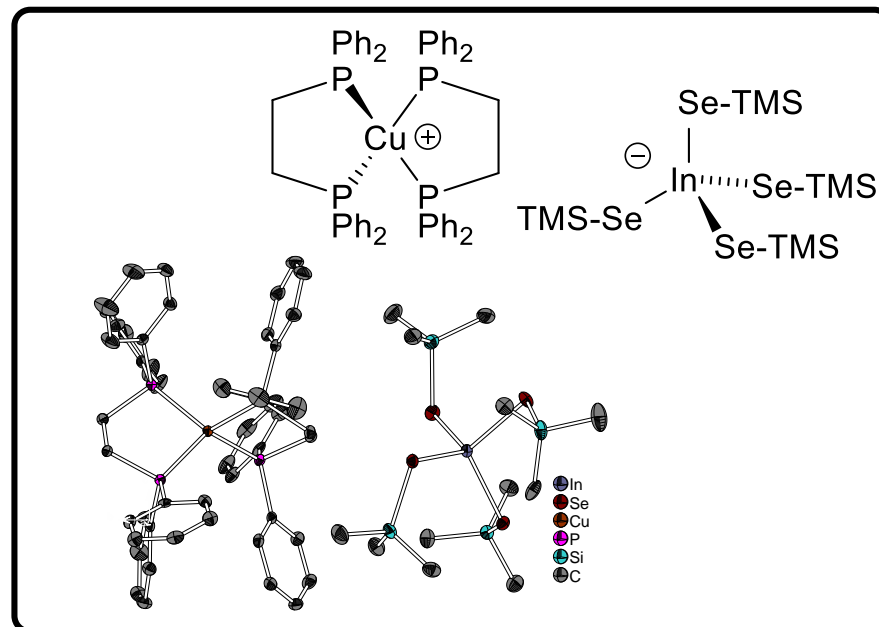
dmpe = $\text{Me}_2\text{P-CH}_2\text{CH}_2\text{-PMe}_2$

1st gen (L = dppe): $[\text{Cu}(\text{dppe})_2][\text{In}(\text{S-SiMe}_3)_4]$

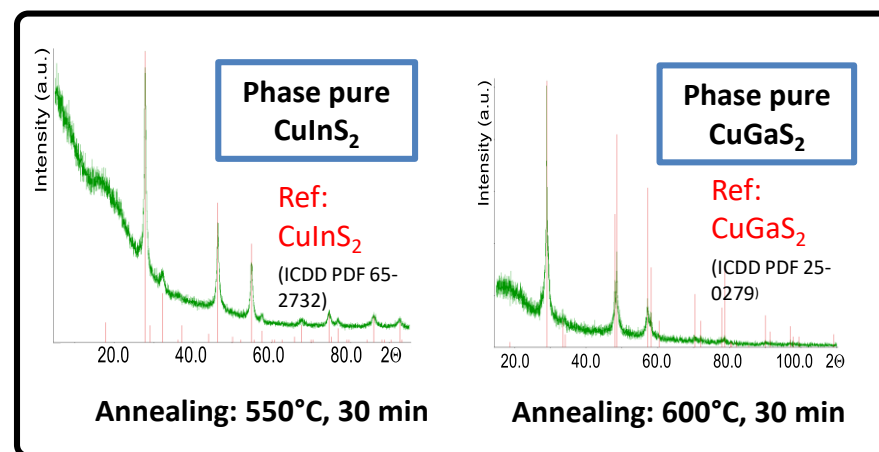
2nd gen (L = dmpe): $[(\text{dmpe})\text{Cu}(\mu\text{-dmpe})_2][\text{In}(\text{S-SiMe}_3)_2]$



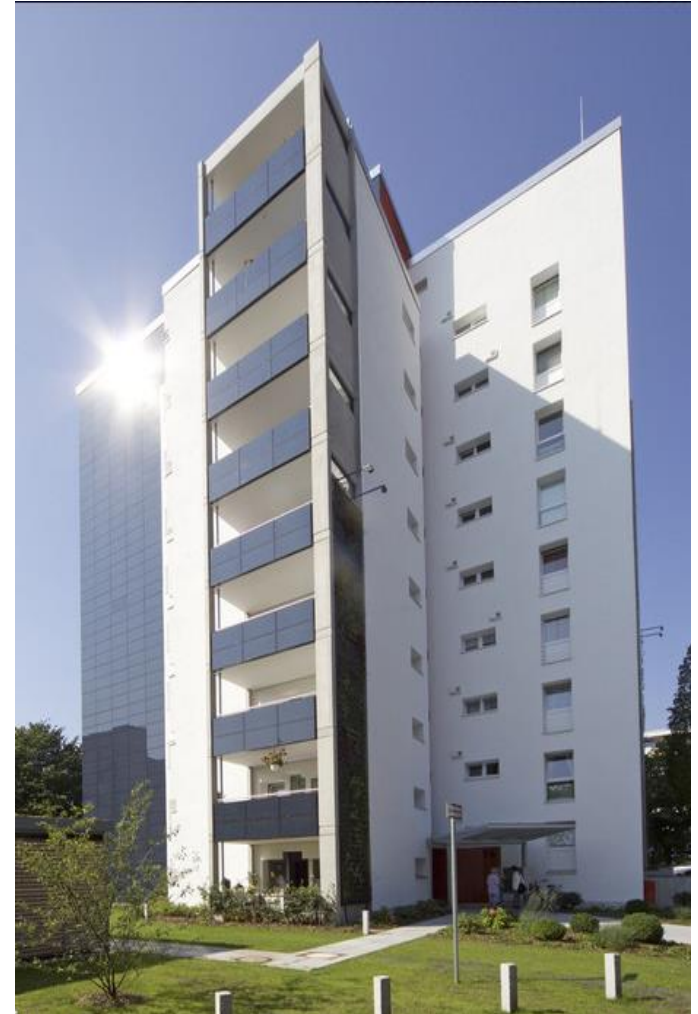
XRD: Einkristall-Röntgendiffraktometrie



PXRD: Pulver-Röntgendiffraktometrie



CIGS auf vorgehängter hinterlüfteter Gebäudehülle: Architektenhäuser in elegantem Anthrazit mit autarker Stromversorgung

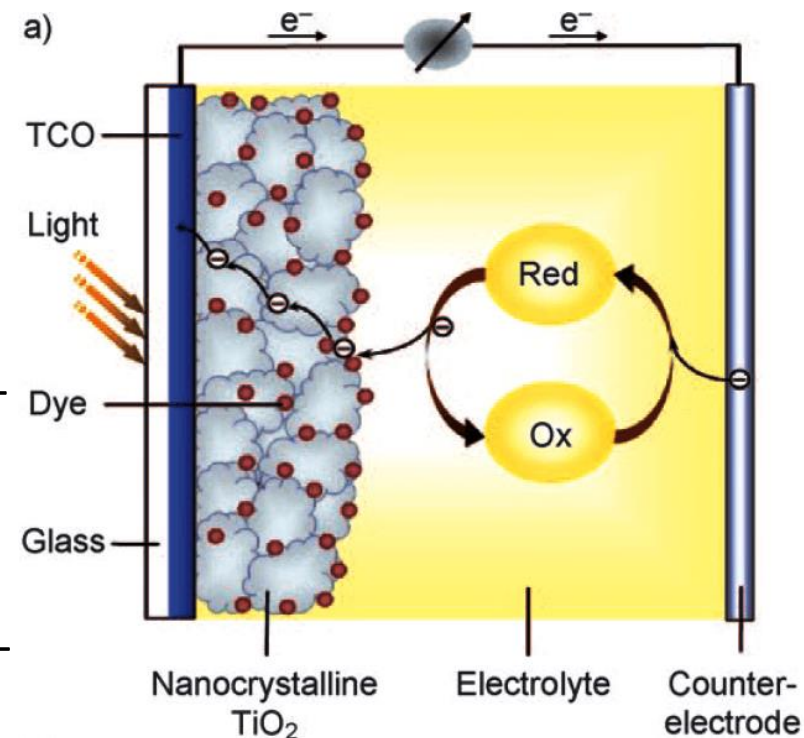


1.4 Farbstoffsolarzelle / Dye-sensitized Solar Cell (DSSC)

Die Farbstoffsolarzelle ist auch unter dem Begriff GRÄTZEL-Zelle bekannt. Grätzel erkannte 1991 die besondere Bedeutung des mesoporösen (nanokrist.) Titandioxids (vorzugsweise Anatas) und die Bedeutung der chemischen Anbindung des Farbstoffes / Photosensibilisators an TiO_2 .

Als Photosensibilisator werden Farbstoffe (Dyes) bezeichnet, die Licht absorbieren und ein angeregtes Photoelektron strahlungsfrei in das Leitungsband eines farblosen, nicht Sonnenlicht absorbierenden oxidischen Halbleiters (meist TiO_2 , ZnO) injizieren können.

In Kombination mit dem TCO (*transparent conducting oxide*) spricht man dann von einer Farbstoff-sensibilisierten Photoanode, an die Elektronen photoinduziert abgegeben werden.



Vorteile vs Si / GaAs: preiswert **Nachteile:** Langzeitstabilität, nicht auslaufsicher

Der DSSC Farbstoff

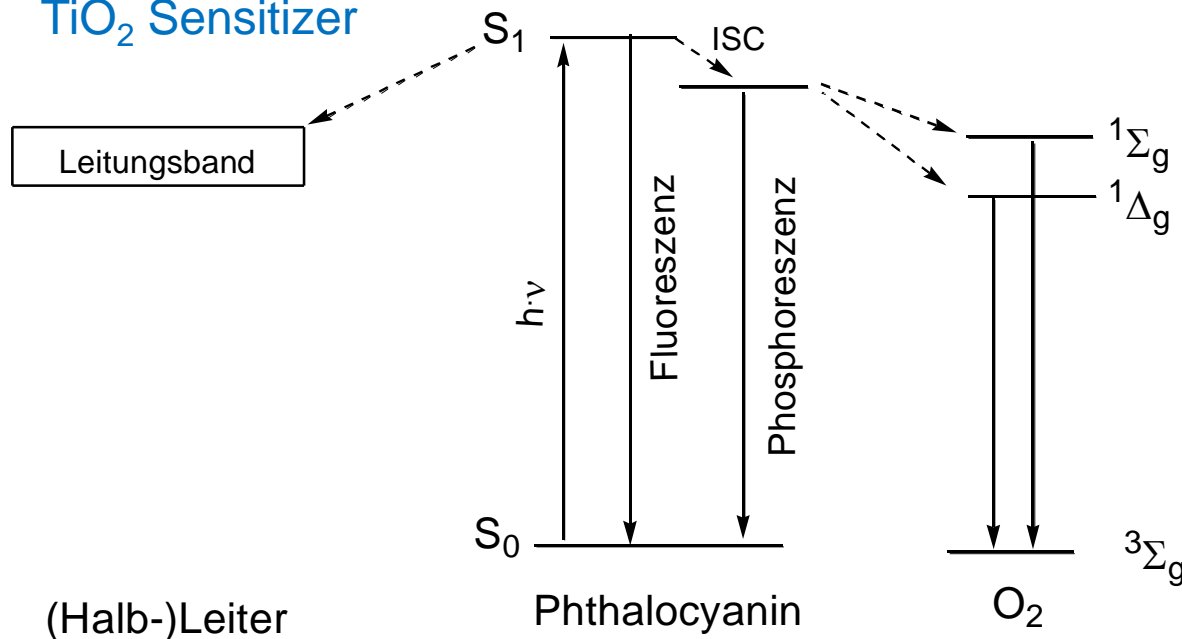
sollte geringen Anteil an **unnützlichen Pfaden der Relaxation** des angeregten Zustands S_1 aufweisen: Wenig Fluoreszenz, langsames Inter-System-Crossing (ISC) in den T_1 Zustand, daher auch geringe Neigung zu Phosphoreszenz bzw. zum Triplet-Sauerstoff-Sensitizing.

Essentiell für die Anwendung in der PV ist hingegen die **Dissoziation des Exzitons (Loch-Elektron-Coulomb-Paares)** in zwei frei bewegliche Ladungen an einer sogenannten **hetero-junction**, der inneren Phasengrenze zwischen (metall)organischem Chromophor und HL.

Solarzellen
 TiO_2 Sensitizer

Emitter

3O_2 Sensitizer

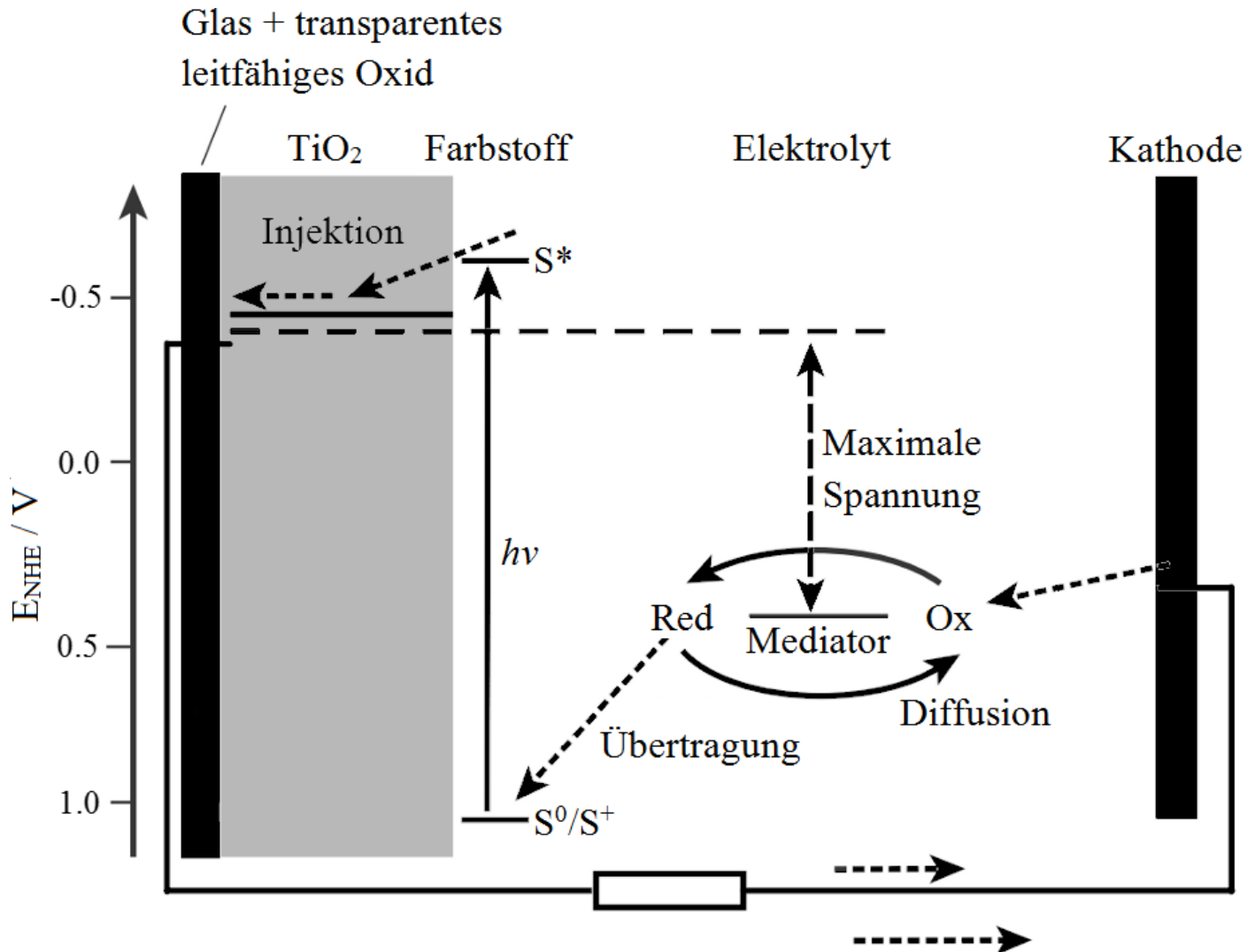


Hierbei gilt es, der Rekombination von Loch und Elektron durch Einsatz von **Ladungsdelokalisation** im Chromophor und **Ladungskompensation** im oxidierten Farbstoff (Loch) durch einen Redoxmediator entgegen zu wirken.

Der Redoxmediator

sollte eine geringe Lichtabsorption zeigen, ein einstellbares Redoxpotential, eine gute Löslichkeit im Elektrolyten, ein geringes Molgewicht, eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit und geringe Korrosivität.

Die maximal abgreifbare Photospannung U_L (U_{OC}) entspricht dem Potentialunterschied zwischen dem chemischen Potential des Redoxmediators und dem Fermi-niveau des TiO_2 (ZnO) Halbleiter-Leitungsbandes.

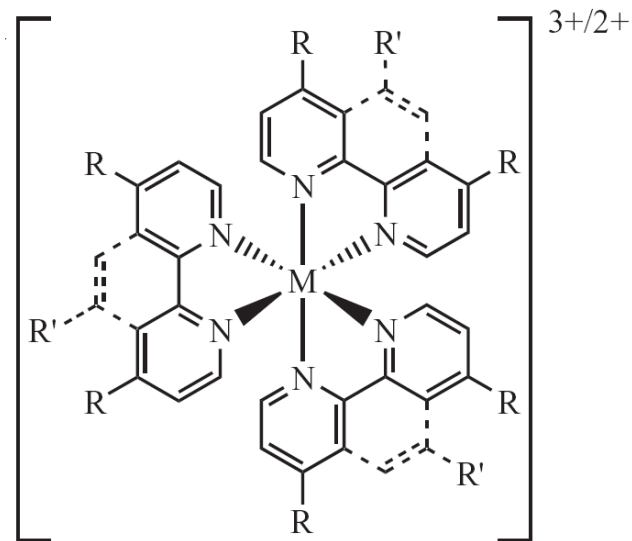


Redoxmediatoren

Klassiker: Ionische Flüssigkeiten mit I^- / I_3^- korrosiv + farbig!

Ionische Flüssigkeiten mit S_x^{2-} / S_{2x}^{2-} weniger farbig, reaktiv

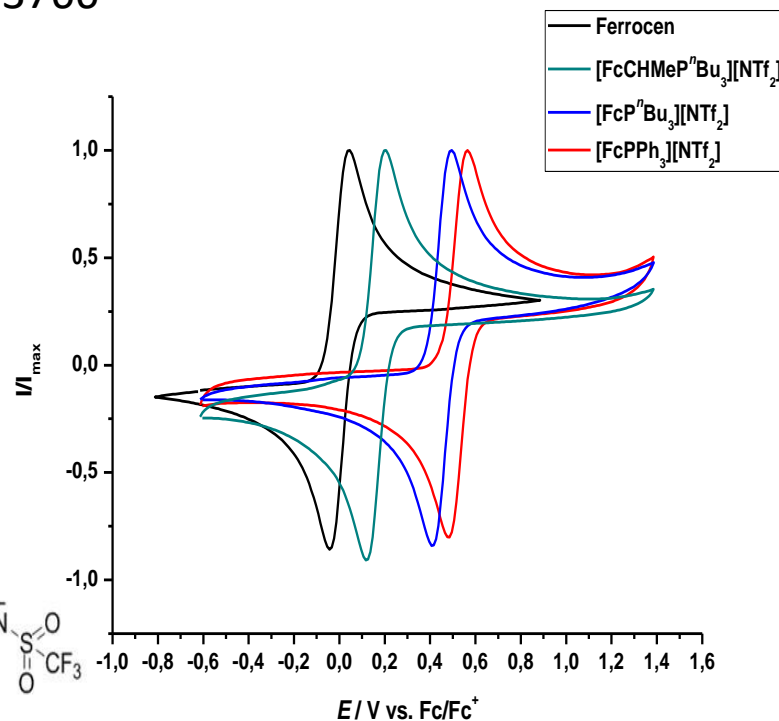
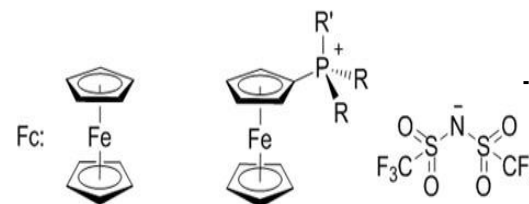
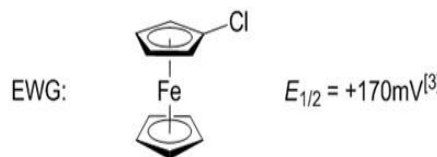
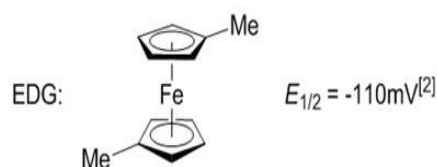
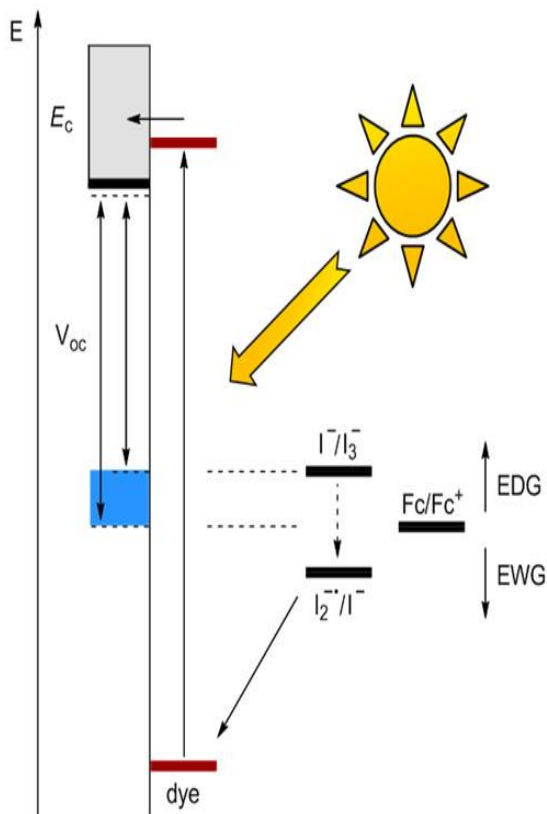
Chem. Eur. J. **2016**, *12*, 4218–4230.



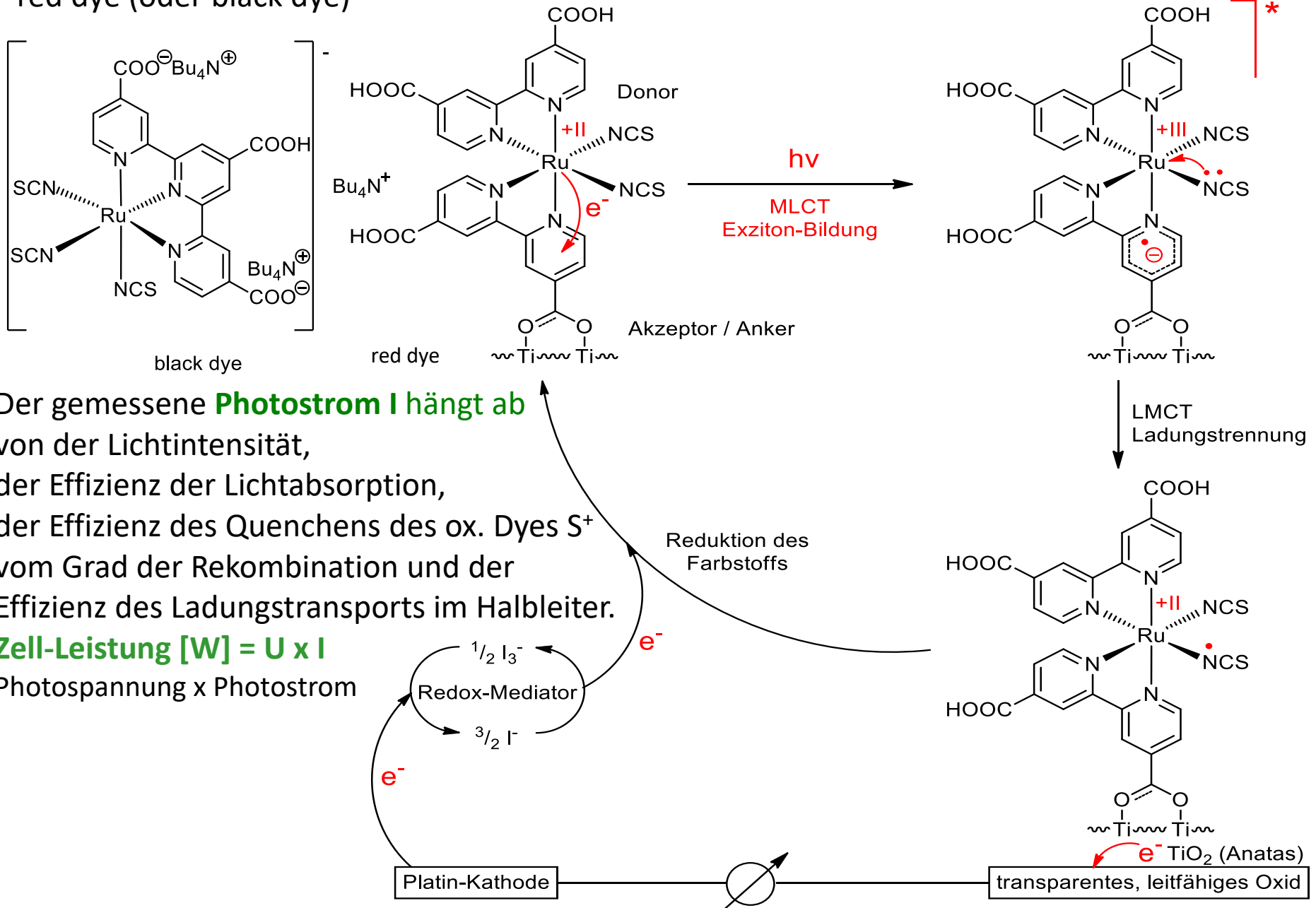
M = Fe, Co

Ferrocenyl-Phosphonium Ionic Liquids,

Dalton Trans. **2014**, *43*, 3750-3766

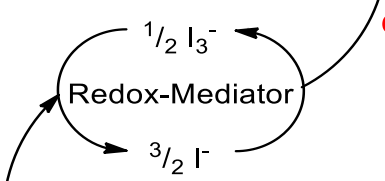


DSSC-Elektronenzyklus am Beispiel der klassischen Grätzel-Zelle mit Ruthenium-Farbstoff red dye (oder black dye)



Der gemessene **Photostrom I** hängt ab von der Lichtintensität, der Effizienz der Lichtabsorption, der Effizienz des Quenchens des ox. Dyes S^+ vom Grad der Rekombination und der Effizienz des Ladungstransports im Halbleiter.

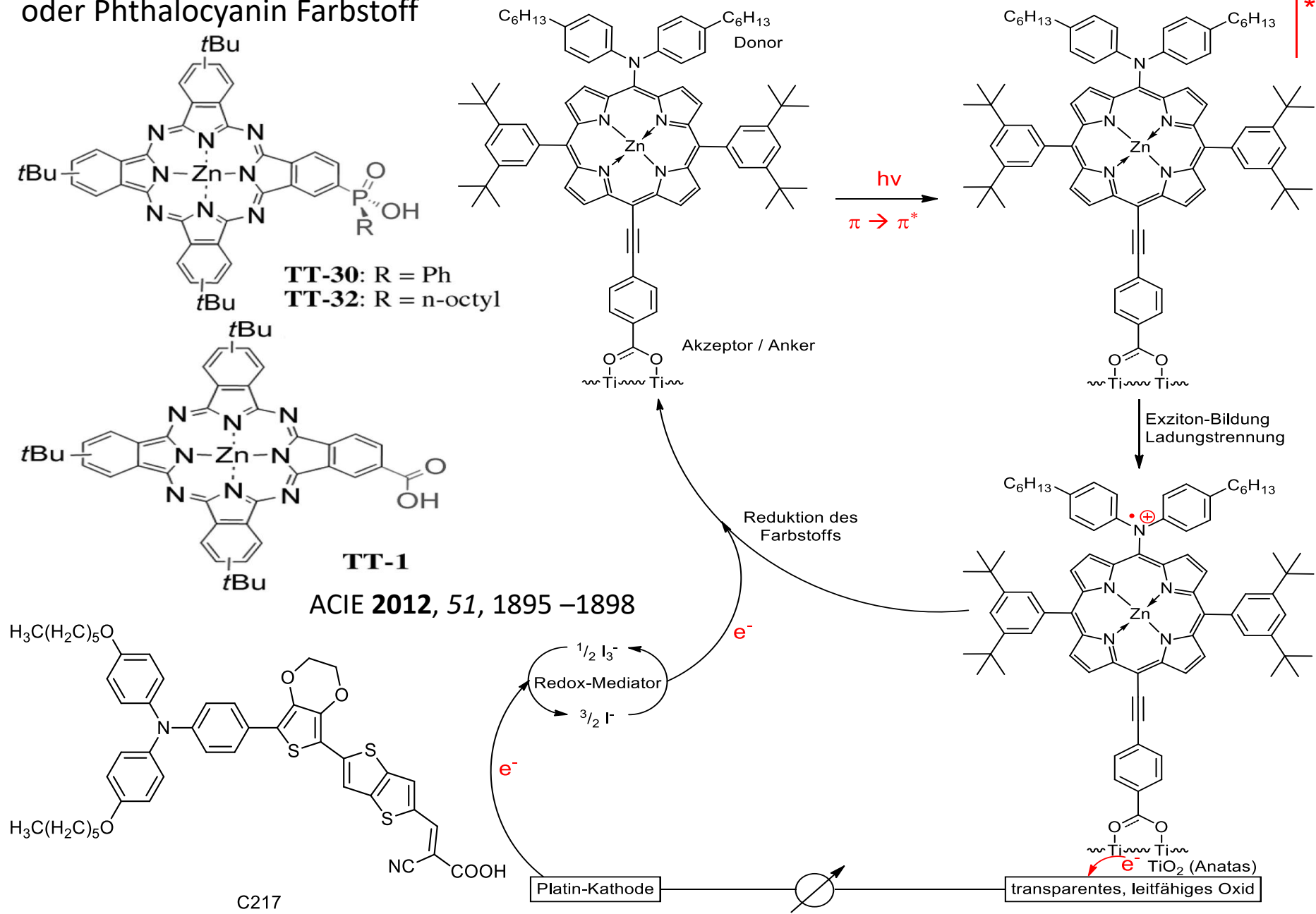
Zell-Leistung $[W] = U \times I$
 Photospannung x Photostrom



Platin-Kathode

transparentes, leitfähiges Oxid

DSSC-Elektronenzyklus am Beispiel der klassischen Grätzel-Zelle mit **push-pull** Porphyrin- oder Phthalocyanin Farbstoff



Problemfeld der Transparent Conducting Oxides TCOs:

Anforderungsprofil an TCOs erfordert Kompromisslösung:

Gefordert: geringer Schichtwiderstand, hohe Transparenz im UV/VIS/IR-Bereich

Kleine Bandlücke erhöht Leitfähigkeit des TCO Glases, aber auch Lichtabsorption (Metall)

Große Bandlücke erhöht Transparenz des TCO Glases, verringert aber Leitfähigkeit (Quarz)

Beispiele:

Indium-Zinn-Oxid	80-90% In	(ITO)	
Indium-Zink-Oxid	80-90% In	(IZO)	
Fluorid-dotiertes Zinn-Oxid	F:SnO ₂	(FTO)	n-Dotierung
Gallium-dotiertes Zinkoxid	Ga:ZnO	(GZO)	
Al-dotiertes Zinkoxid	Al:ZnO	(AZO)	

Problem: TCOs werden für alle Systeme benötigt, wo Licht ein/ausgekoppelt wird (PV + OLED + ...)

Nachhaltigkeit: In und Sn sind seltene Elemente!

Derzeit größter Kostentreiber für die Produktion von DSSCs (10 US\$/m² allein für TCO).

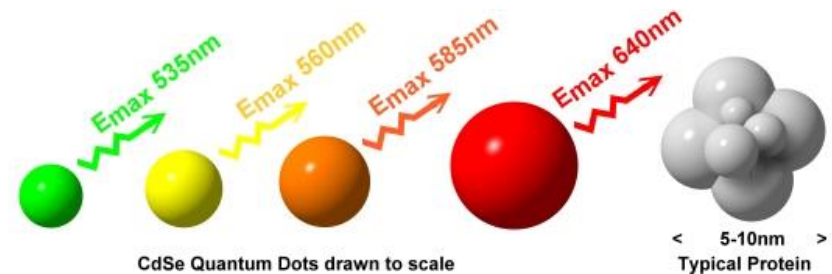
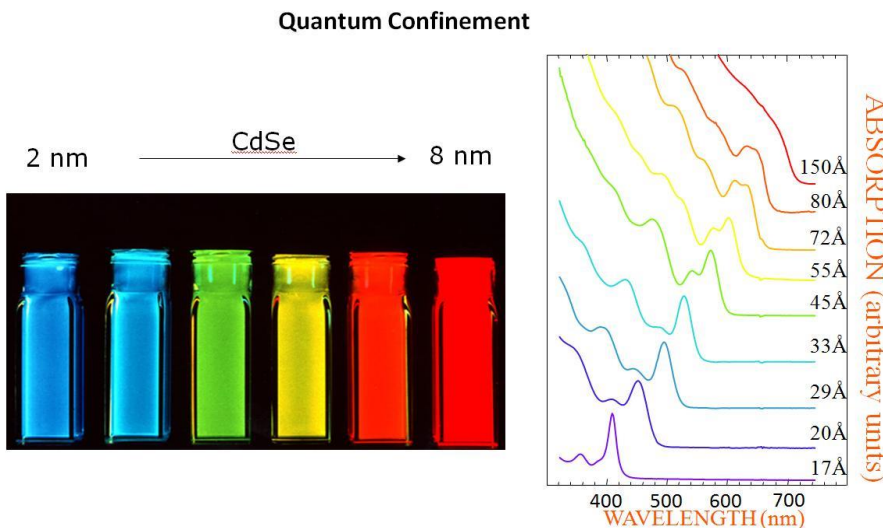
Ist der Widerstand zu groß, müssen Silberfinger als Stromkollektoren dem Modul hinzugefügt werden. Diese müssen vom Elektrolyt abgedichtet werden, was zu einer Reduzierung der dem Licht effektiv ausgesetzten Fläche von über 25% führt.

1.5 Quantenpunkt- / Quantum Dot-sensibilisierte Solarzellen (QDSSC)

Renewable and Sustainable Energy Reviews **2013**, 22, 148–167 sowie **2014**, 37, 397–407.

Definition Quantenpunkte (QD): Meist nasschemisch hergestellte, kolloidale HL-Nanokristalle (CdS, Se, Te; PbS, Se; In, GaAs, P; CIGS....). Aufgrund ihrer Größe von 2-15 nm besitzen diese Nanopartikel (NP) Eigenschaften zwischen Molekül u. großen HL-Kristallen: Ihre Ladungsträger ($h + e$) sind in ihrer Beweglichkeit in den drei Raumrichtungen eingeschränkt (confined), so dass die Energieniveaus des Valenz- und Leitungsbandes (VB/CB) diskrete, dem HOMO/LUMO der Moleküle ähnliche Werte annehmen.

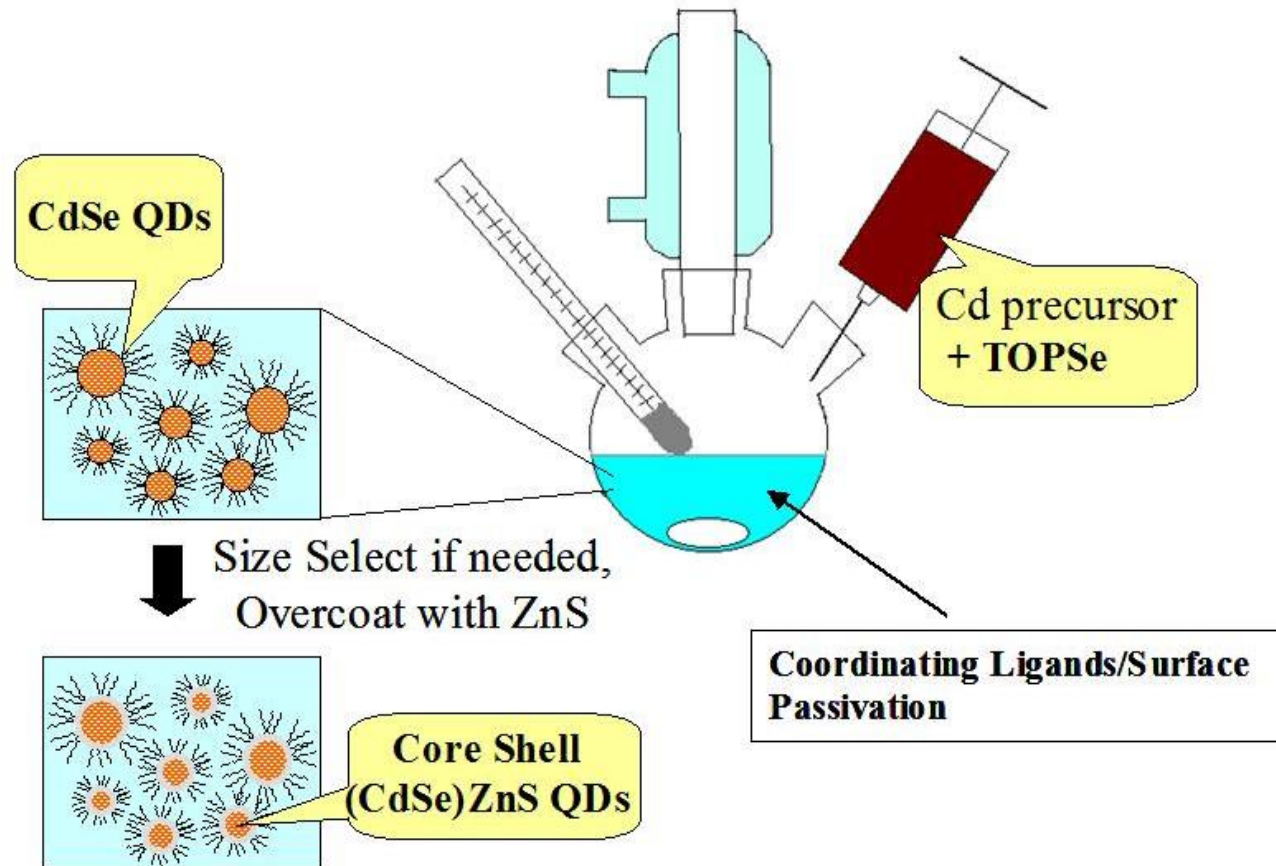
Hierbei wird der **Quantum Confinement Effekt** beobachtet, d.h. die größenabhängige Absorption und Emission der QD: Je kleiner (größer) der QP, desto größer (kleiner) die Bandlücke, desto mehr Blau-(Rot-) verschoben Absorption und Emission (Fluoreszenz).



Größenabhängige Absorption und Fluoreszenz von CdSe QD

Synthese von QD nach Bawendi (*J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8706)

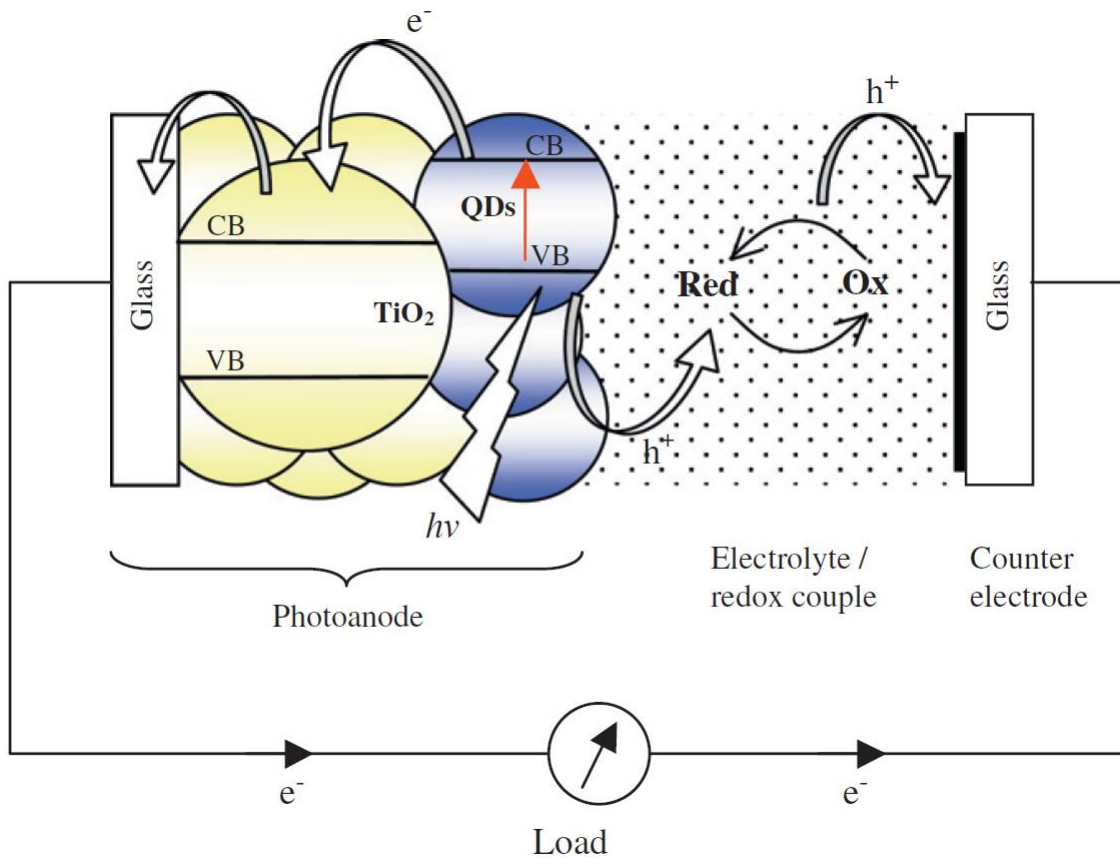
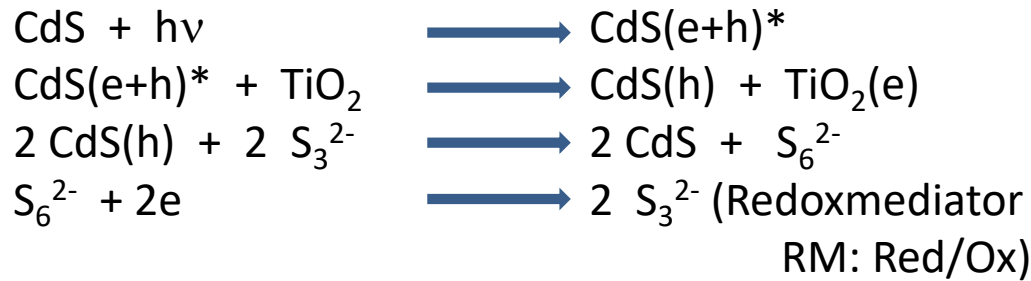
siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 1424–1427



${}^n\text{oct}_3\text{P}=\text{Se} + \text{Cd}(\text{OAc})_2$ injizieren in ${}^n\text{oct}_3\text{P}=\text{O}$ (TOPO) bei 200-300°C, Nukleation, Wachstumsphase und rapider Abbruch bestimmen die Größenverteilung, **Core-Shell-Partikel mit Ligandhülle** sorgen für kolloidale Löslichkeit und wirken Aggregation der QD-NP entgegen.

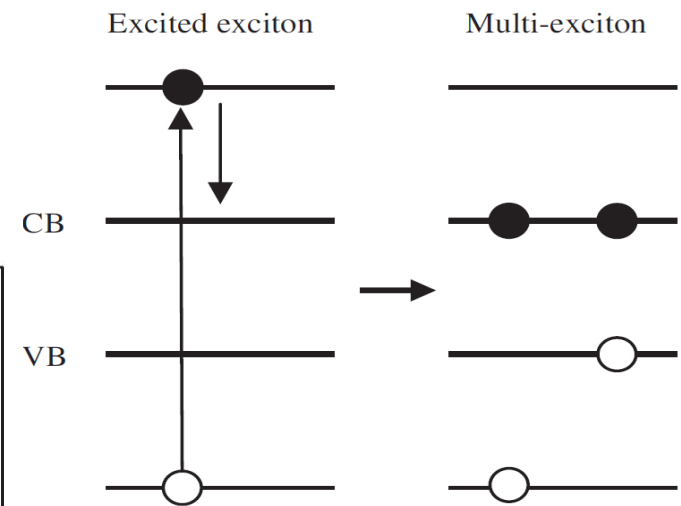
Arbeitsprinzip der QDSSC

(sehr ähnlich zu DSSC)



Vorteile QDSSC:

- Band Gap (BG) Tuning via Size
- Multi-Exziton Generierung aus einem Lichtquant mit Energie $\gg E_G$ via Hot Carriers.
- (Vorhersage: $\eta_{\text{limit}} = 44\%$),
- relativ billig, langlebig



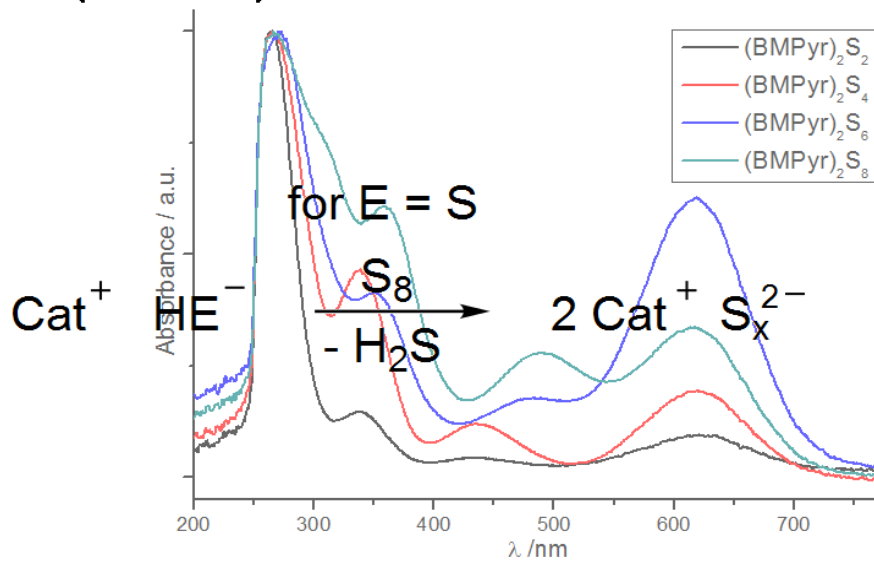
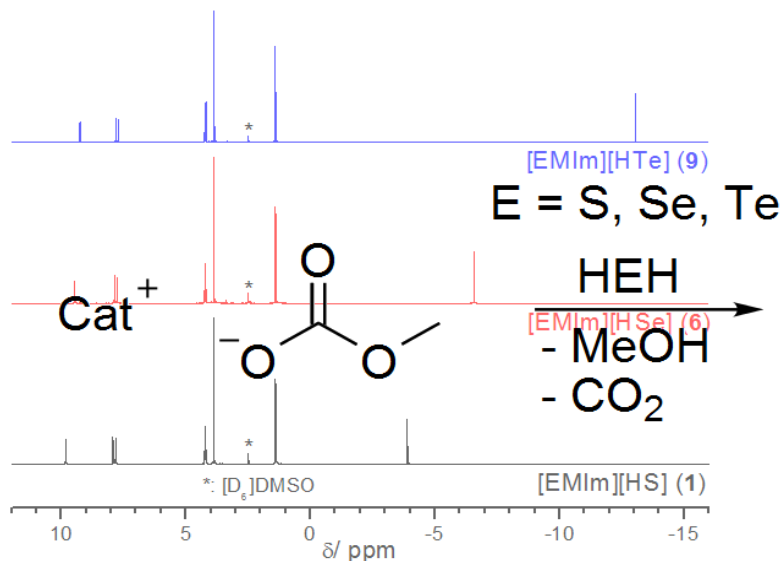
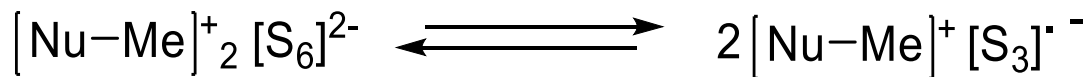
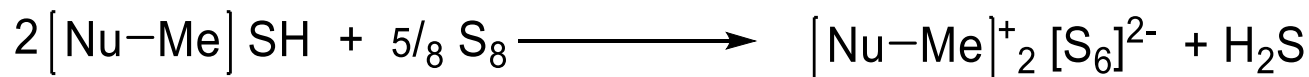
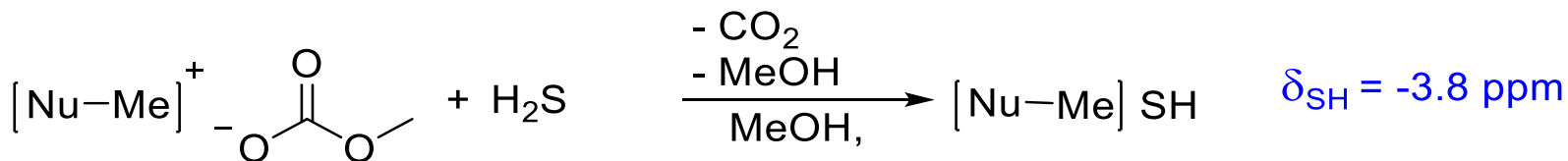
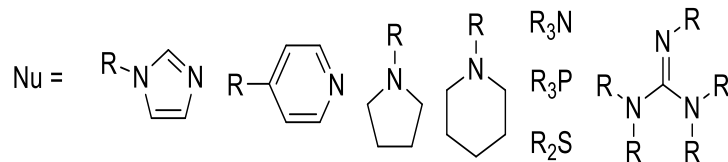
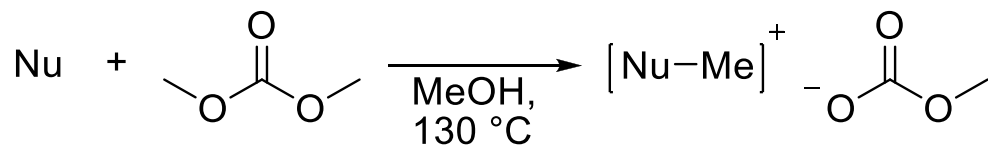
Nachteile QDSSC:

- Giftigkeit der HL-NP
- Viel der absorbierten Energie wird als Fluoreszenz abgestrahlt: η_{max} ca. 6 %; daher Vision QD-LED

Synthese der Polysulfid-Redoxmediatoren für QDSSC

Polychalcogenid-basierte redoxaktive Ionische Flüssigkeiten

Chem. Eur. J. 2016, 12, 4218–4230, WO2015078774 (A1)



1.6 Organische Festkörper-Solarzellen

Aufbau einer sogenannten **Schottky-Typ p-i-n-Zelle**

p: p-conductor (Hole Transporting Layer HTL),

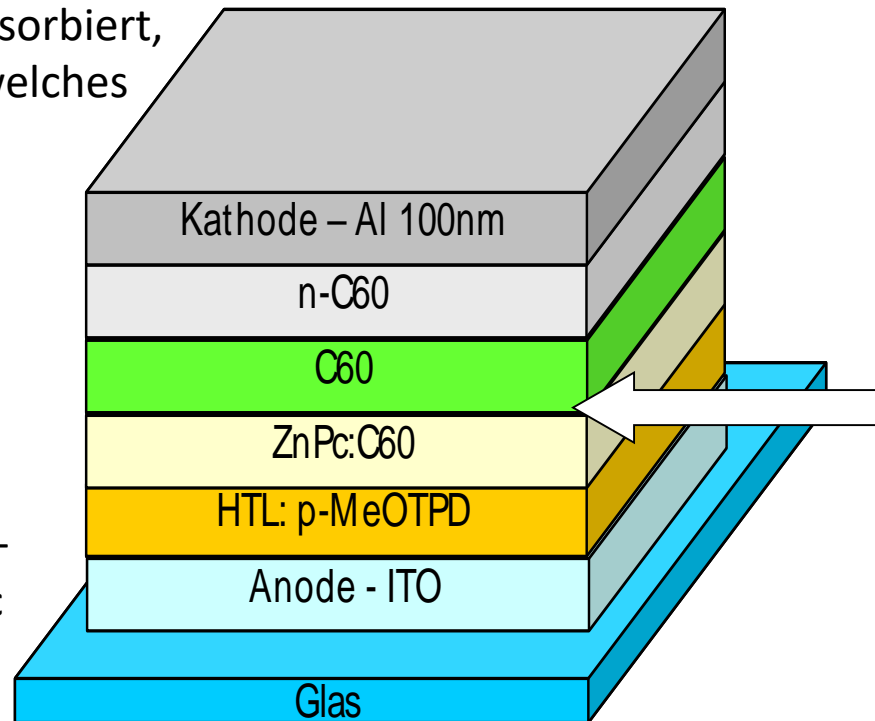
i: interface heterojunction, Donor Phthalocyanin PcZn / Acceptor C₆₀

n: n-conductor (Electron Transporting Layer ETL)

Photon wird durch ZnPc absorbiert, es bildet sich ein Exziton, welches

zur **Grenzfläche ZnPc/C₆₀** diffundieren muss, damit das Elektron-Loch-Paar getrennt wird. Das Elektron hüpft vom LUMO des ZnPc in das LUMO des C₆₀ und von dort über **n-dotiertes C₆₀ als ETL** weiter zur Al-Kathode(-). Das auf dem ZnPc zurückbleibende „Loch“ wird von einem Elektron

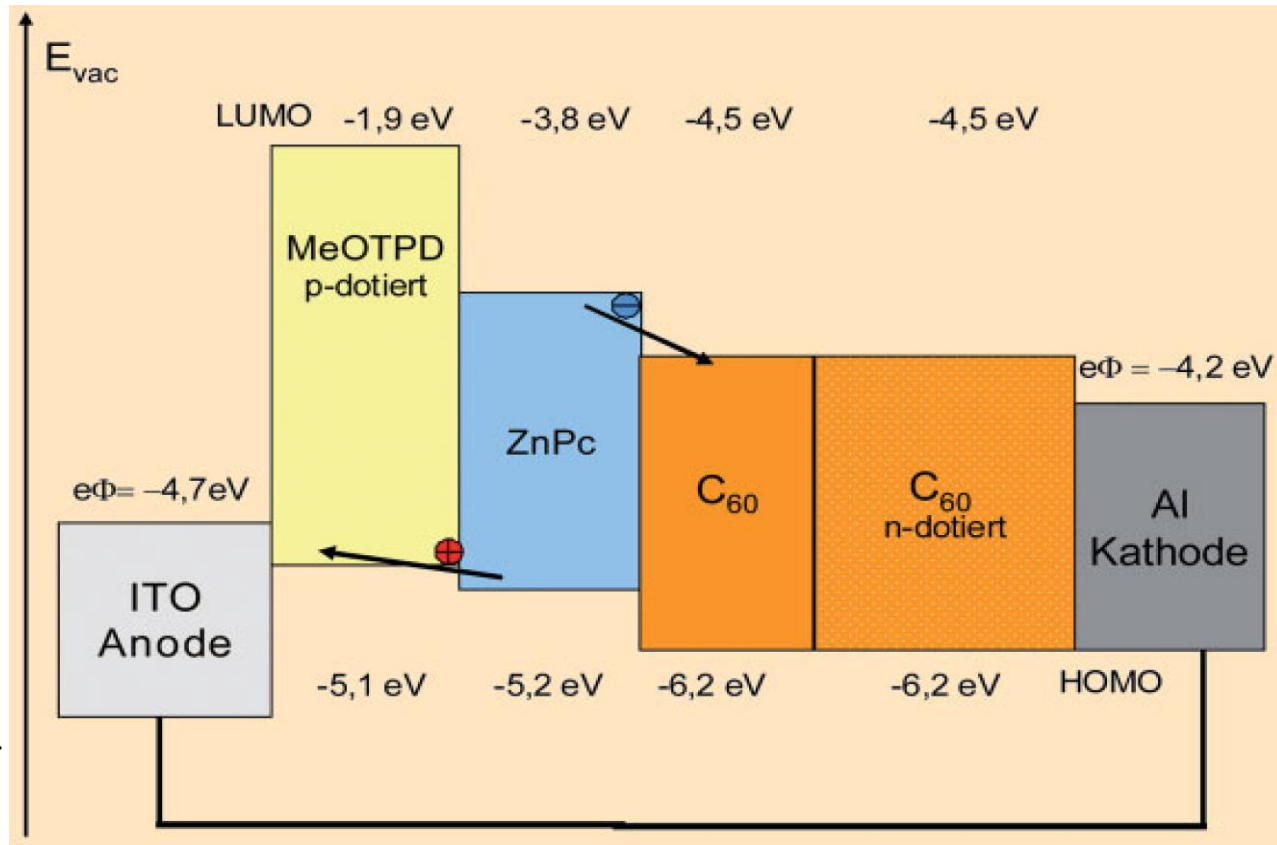
aus dem HOMO des Lochleitermoleküls (HTL) ausgeglichen. Das Loch wandert über e-hopping zur **ITO-Anode(+)**, wo das Loch durch Elektronenzufluss über den Verbraucher zur Anode ausgeglichen wird.



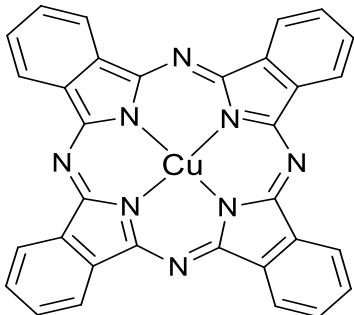
**n-layer
internal
interface of ZnPc**
exciton dissociation into charge carriers
p-layer

Energieschema einer p-i-n-Zelle:

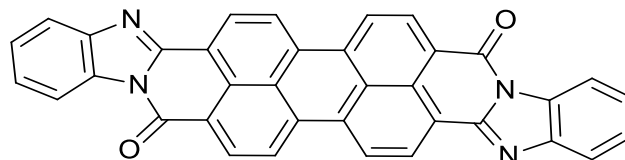
Für die Anode und Kathode sind die Elektronenaustrittsarbeiten $e\Phi$, für die organischen Schichten die HOMO/LUMO-Energien aufgeführt. Die Dotierung führt nicht zu einer Veränderung der Potentiale / Energiewerte, wohl aber zur Zunahme der Ladungsträgerkonzentration:



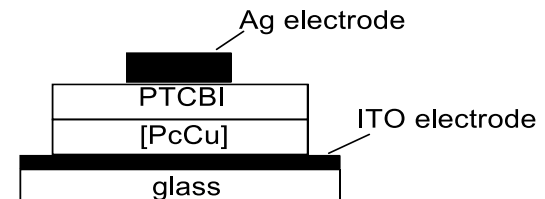
Urtyp dieser modernen n-i-p Zelle war die Zweilagige **p-n-Tang-Zelle (1986):**



[PcCu]



PTCBI



Beispiele verdampfbarer organischer Moleküle für

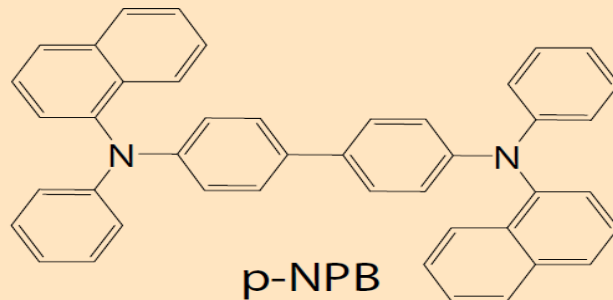
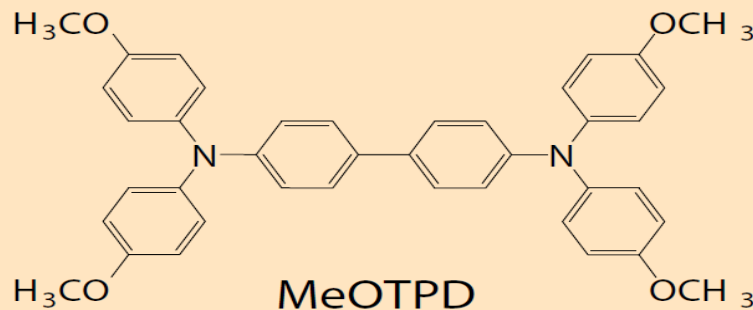
Lochleiter (HTL): Aromatische Amine, Pentacen p-dotiert, Oligopyrrole, Oligothiophene

Elektronenleiter (ETL): C₆₀ und Fullerenderivate, Perylenimide PDI, Perfluor-Phthalocyanine
zwecks Erhöhung ihrer Ladungsträgerkonzentration dotiert mit

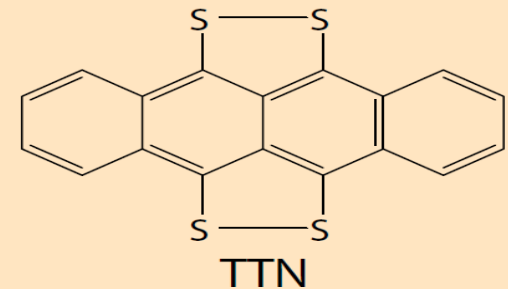
Dotierungsmolekülen: **Elektronendonator** TTT (Tetrathio-tetracene),
TTN (TT-naphthalin)

Elektronenakzeptor F₄TCNQ (Tetrafluor-Tetracyanoquinodimethan)

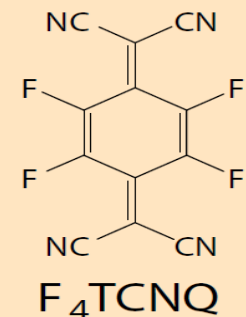
Lochtransportmaterialien



Niedermolekularer Donor

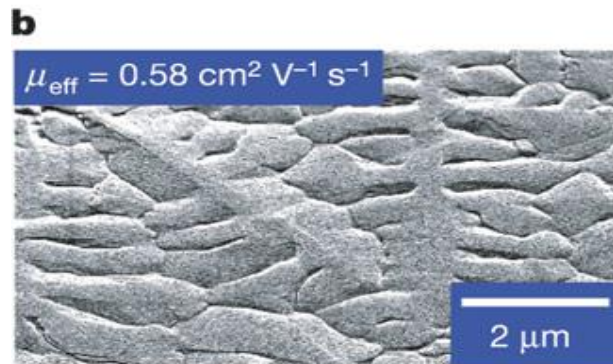
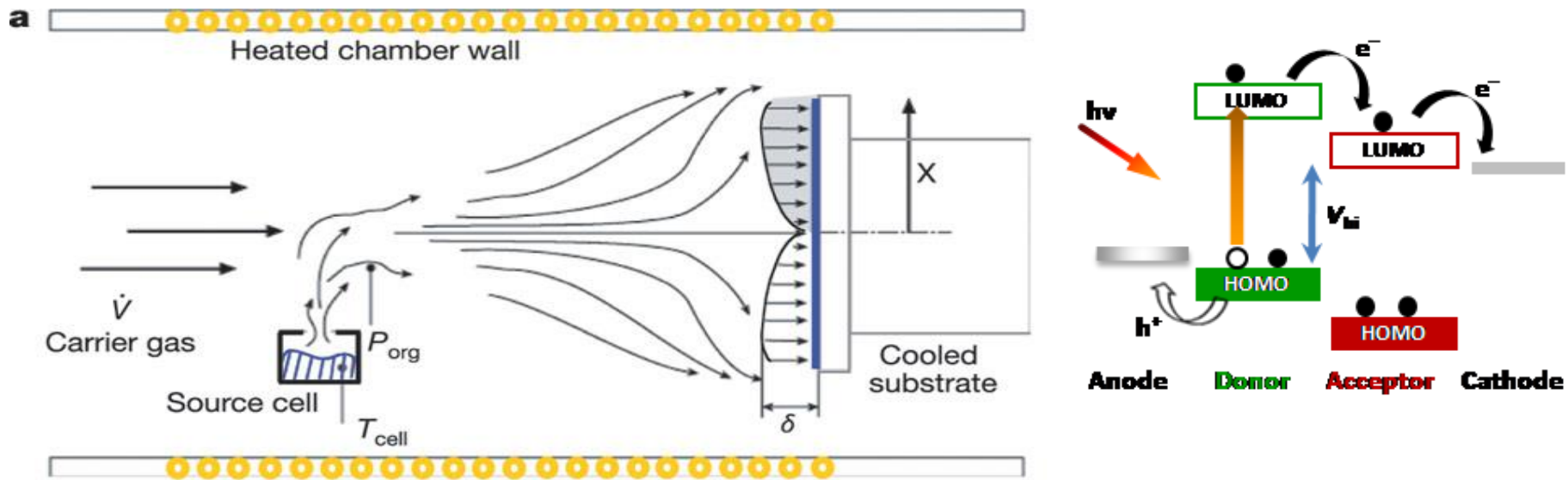


Niedermolekularer Akzeptor

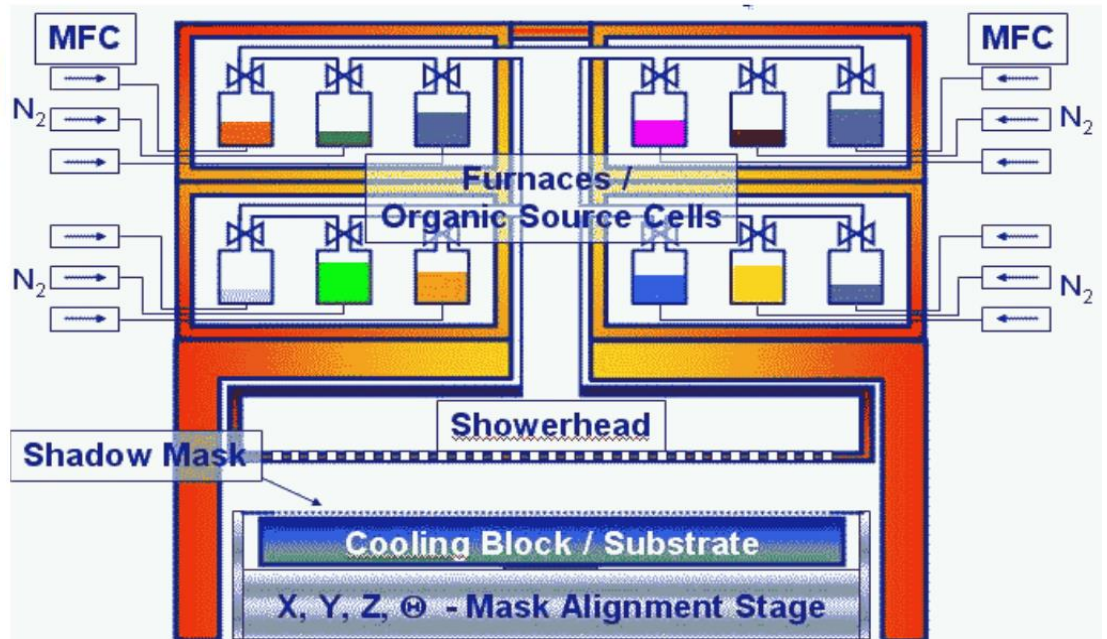


Small Molecule Organic Vapor Phase Deposition (OVPD)

Donor-Akzeptor-Schichten: Anlagenbauer z.B. Aixtron, Anwender z.B. Heliatek Dresden



65 °C, 10.5 torr, 0.3 Å s⁻¹



Anwendungen von HeliaFilm® Solarfolien

Effizienz und Lebensdauer:

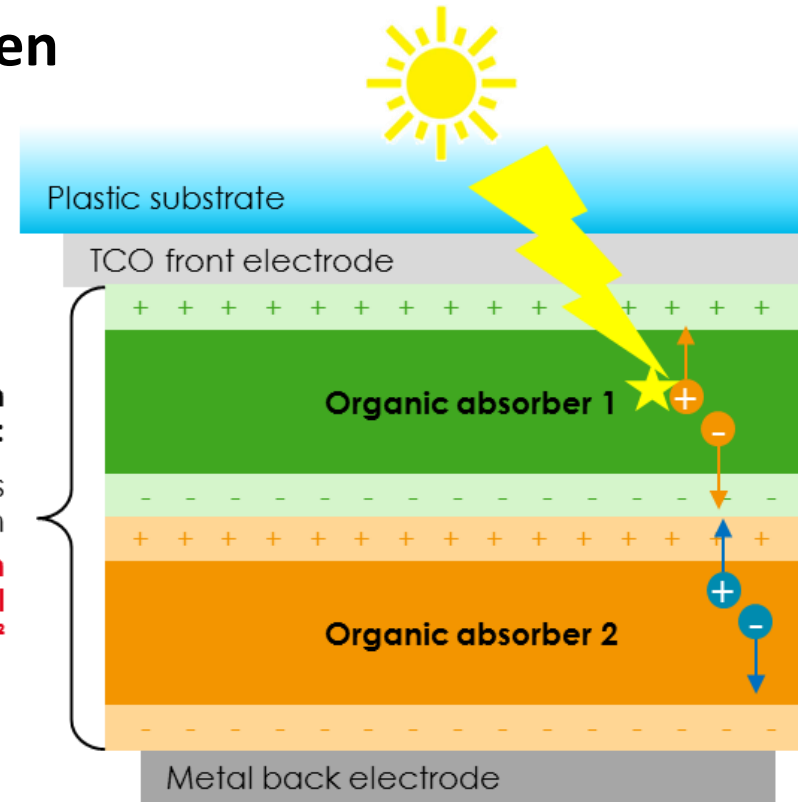
Durch Einsatz einer Multischicht-Tandem-Solarfolie wurde der Weltrekord für nicht transparente organische Solarzellen erreicht: **Zelleffizienz von 13,2% !**

Transparenzgrade von bis zu 50% mit einer Effizienz von immer noch ca. 6% (für Haus-Glasfassaden, Autodächer)

Die **Lebensdauer** der kleinen Moleküle soll bei >25 Jahren (extrapoliert) liegen. Leicht, <1mm dicke, biegsame Folie, erntet Energie auch des diffusen Lichts, effizient auch bei hohen Temp.!

Elektromobilität trifft Design:

Sonnenfarmen auf vier Rädern – die Farbpalette der Organischen PV:



Autodach Prototyp:

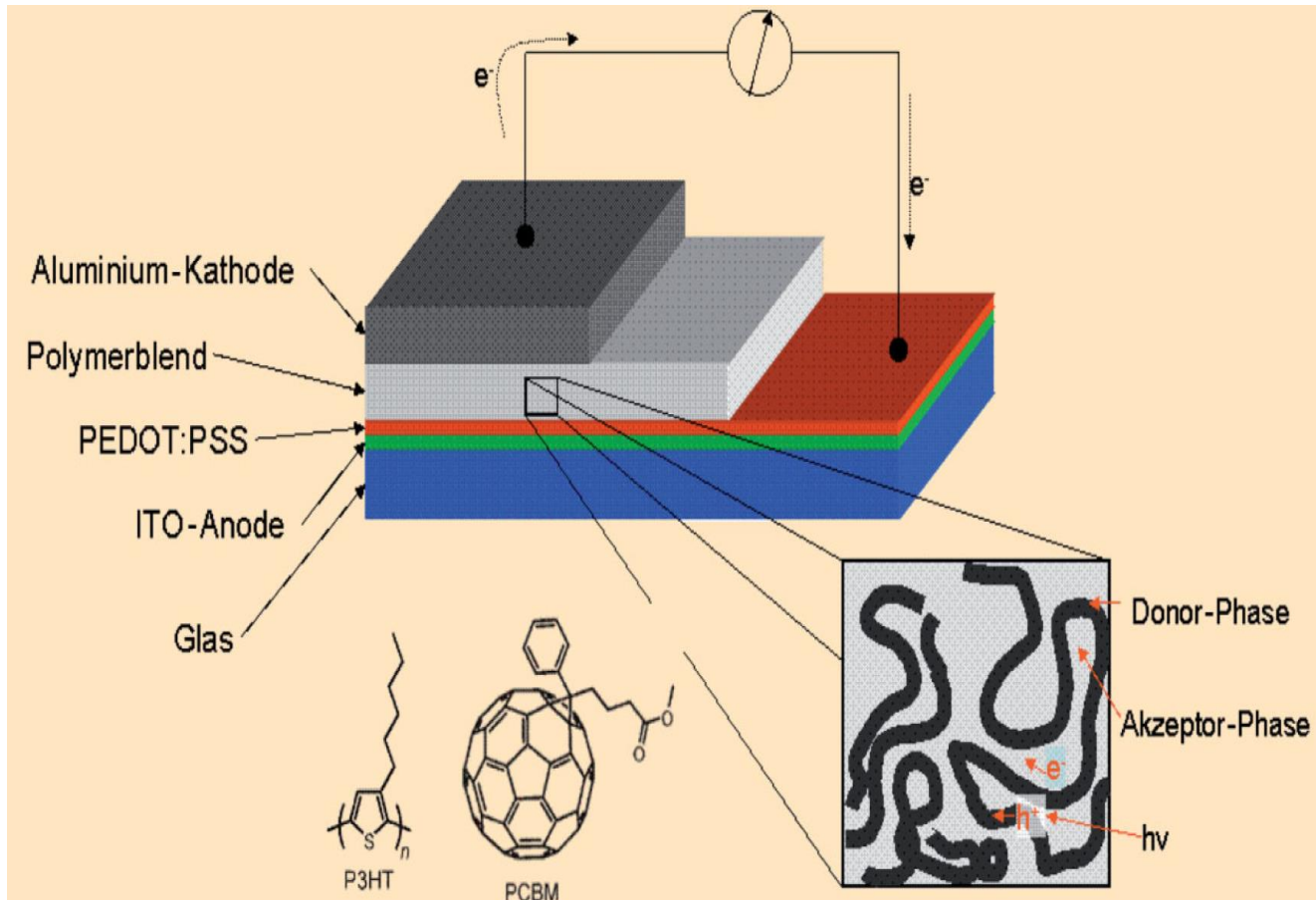


1.7 Organische Polymer-Solarzellen

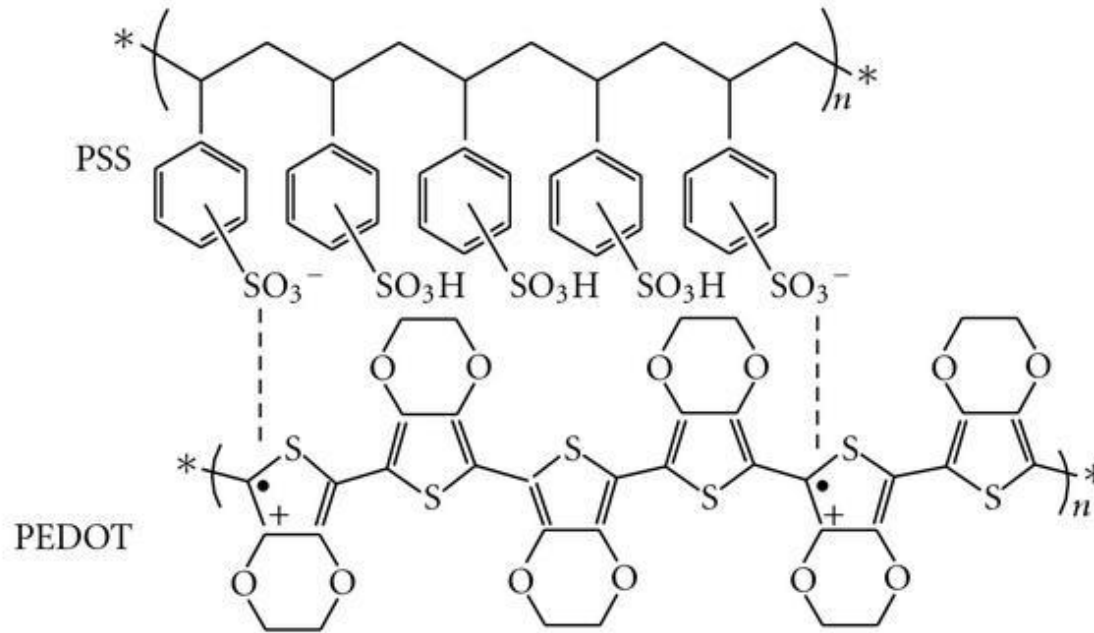
Aufbau einer polymeren p-n-Zelle (Bulk-Heterojunction Cell BHC).

Im Polymerblend ist ein ein **Fullerenderivat (PCBM)** als **e-Akzeptor** in ein elektronenreiches **Polythiophen-Polymer P3HT** als **Donor-Phase** eingebettet ist. Beide absorbieren Licht. P3HT injiziert Elektron in PCBM, das Elektronen an Al-Kathode transportiert, P3HT gibt Löcher (vermittelt durch polymeren Lochleiter PEDOT / PSS) an **ITO-Anode** ab.

Auf der ITO-Anode befindet sich i.d.R. zur Glättung des Substrats und Verbesserung der Ladungsträgerinjektion transparentes **PEDOT / PSS** (Poly(3,4-ethylen-dioxythiophen) / Polystyrolsulfonsäure). Je nach Formulierung kann eine Leitfähigkeit von bis zu 10 S cm^{-1} bei guter Transparenz im sichtbaren Licht erreicht werden.



Die Chemie leitfähiger transparenter Polymere am Beispiel des **PEDOT / PSS** (Poly(3,4-ethyldioxythiophen) / Polystyrolsulfonsäure



PEDOT wird durch chemische (z.B. mit FeCl_3) oder elektrochemische **Oxidation des monomeren Thiophens EDOT** in Lösung hergestellt:



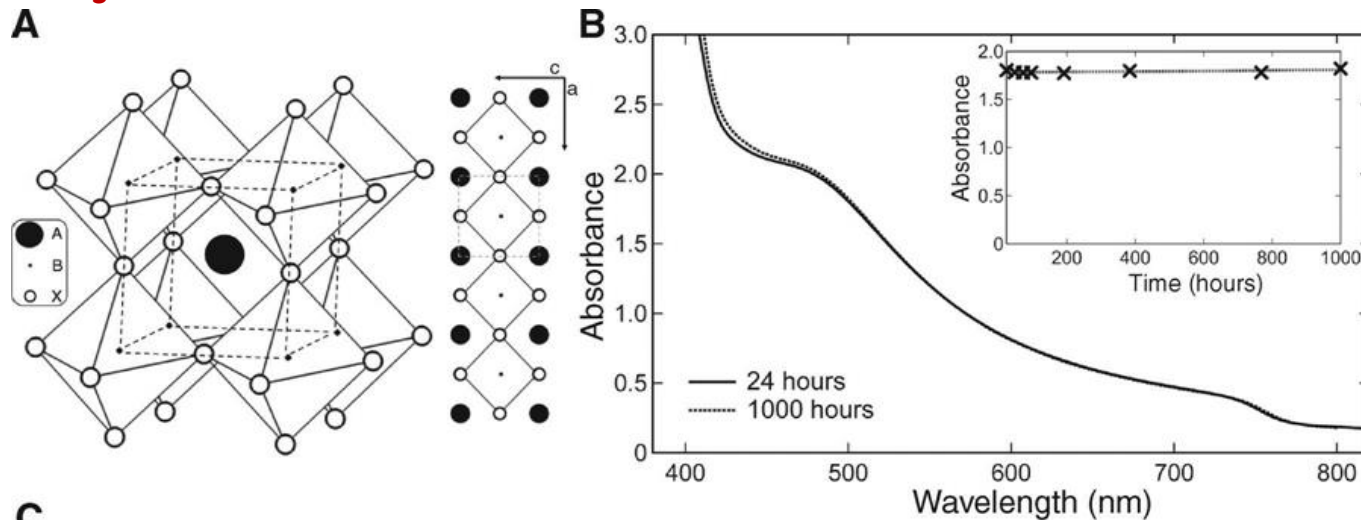
PSS wird teilweise deprotoniert und dient als Kation-stabilisierendes Polyanion. Die delokalisierten Radikalkationen werden durch nichtbindende Elektronen des Schwefels stabilisiert.

1.8 Organo-Perowskit-Solarzellen $[\text{MeNH}_3]^+[\text{PbI}_3]$

Das Mineral Perowskit CaTiO_3 steht für den ABX_3 Strukturtyp, in dem auch das Methylammonium-HL-Material $[\text{MeNH}_3]^+[\text{PbI}_3]$ bzw. $[\text{MeNH}_3]^+[\text{Pb}(\text{I}_2\text{Cl})]$ kristallisiert:

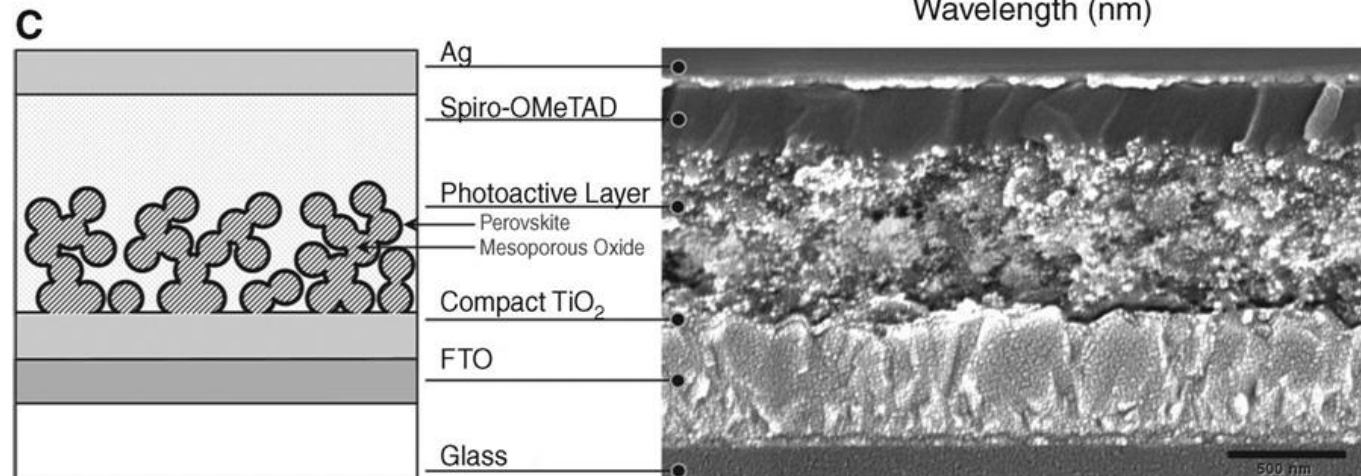
B: Pb (Ti) KZ6, oktaedrisch von 6 I (O, X) umgeben

A: MeNH_3^+ (Ca) großes Ion mit KZ 8 im Zentrum der kubischen Zelle



Organo....
Das organische Kation hat nur strukturgebende Funktion

Als Redoxmediator dient allerdings der organische Lochleiter **spiro-Bifluoren "spiro-OMeTAD"**



Vorteile der Organo-Perowskit-Solarzelle:

Rasante Entwicklung von 6% auf η_{\max} ca.18 % innerhalb von 4 Jahren(!)

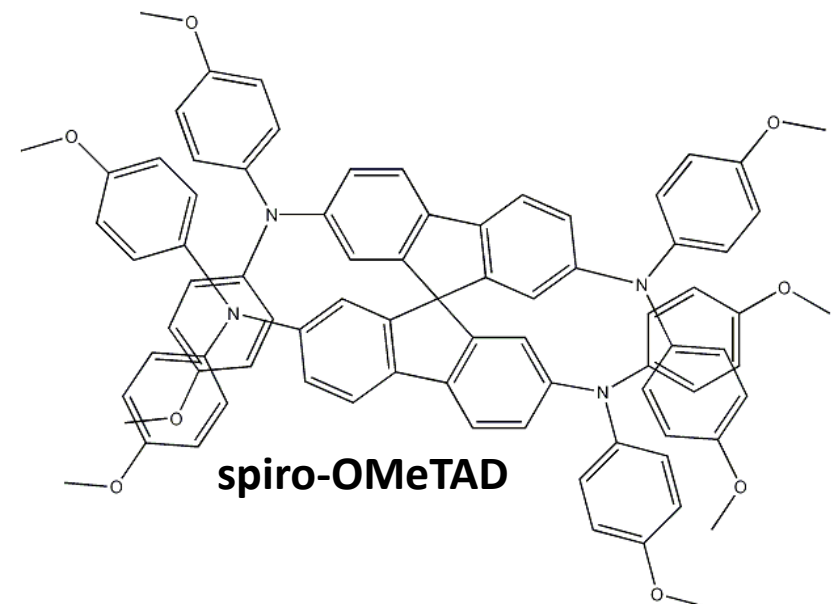
Kostengünstige Prozessierung aus Lösung (Spin Coating) statt teure Gasphasenabscheidung

Perowskit ist nicht nur ein **langzeitstabiler Absorber** (inorganic dye), sondern auch selbst ein **HL-Material**, d.h. Trägerung auf Isolator (mesoporöses Al_2O_3) und Ladungstransport durch leicht kristallisierende Perowskit-Schicht liefert überraschenderweise bessere Wirkungsgrade als Trägerung auf HL TiO_2 ! (Snaith et al., *Science* **2012**, 338, 643-647)

Nachteile:

Bislang auf giftiges Schwermetall und wenig nachhaltiges Iod beschränkt. Fieberhafte Suche nach nachhaltigeren HL-Perowskit-Strukturen z.B. $[\text{MeNH}_3]^+[\text{Pb}(\text{I}_2\text{Cl})]$ (opt. band gap 1,55 eV)

Der Stromschluss zur teuren Ag/Au Kathode wird derzeit noch mit dem teuren polyaromatischen transparenten p-Typ Lochleiter **spiro-OMeTAD** (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spiro-Bifluorene) geleistet.



2. Leuchtdioden - Grundlagen

Elektrolumineszenz (EL) stellt den Umkehrprozess der PV dar:

Lichtaussendung von Halbleiter- Materialien beim Anlegen einer elektrischen Spannung, verursacht durch Rekombination von Elektron und Loch, d.h. Relaxation von Elektronen-Loch-Paaren (Exzitonen).

2.1 Anorganische Leuchtdioden (LED)

Funktionsprinzip der klassischen anorganischen Halbleiter-Leuchtdiode (Light Emitting Diode, LED, 1960er + Jahre)

Die Grundlage der LED ist ein **p-n-dotierter III-V Halbleiterkristall**, der beim Anlegen einer Spannung kaltes Licht entsprechend seiner Bandlücke abstrahlt:

AlGaAs rot, AlGaInP gelb, GaP grün, GaN blau.

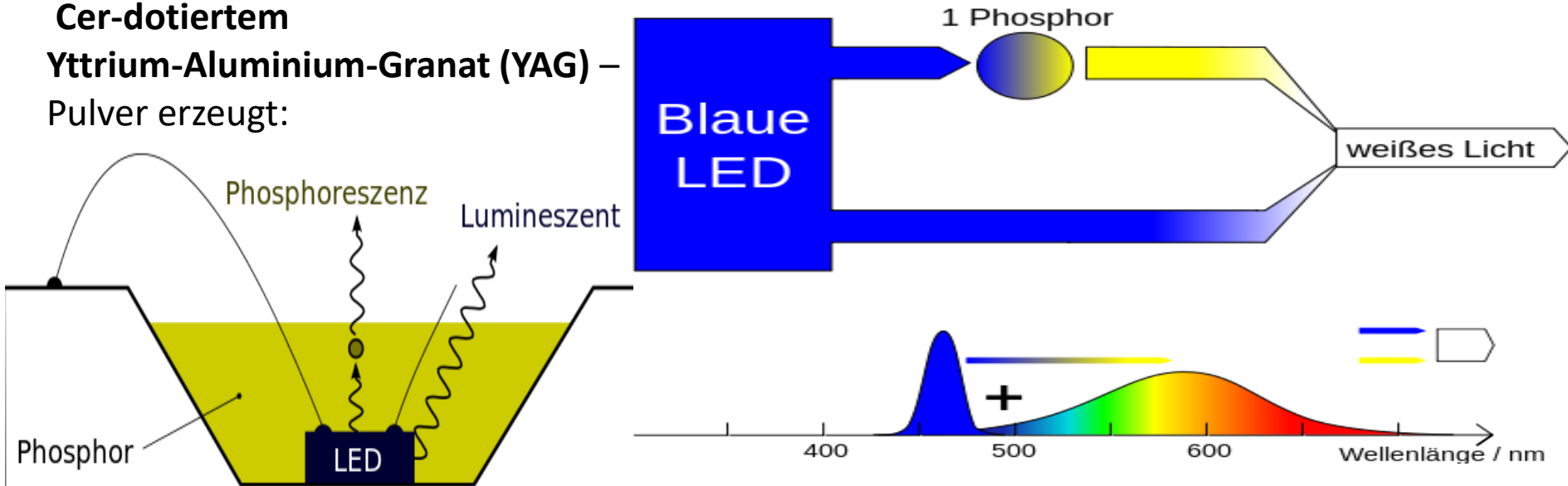
Ursache: Die Elektronen wandern zunächst von der Kathode zur **Rekombinationsschicht am p-n-Übergang**. Auf der n-dotierten Seite bevölkern sie das Leitungsband, um nach Überschreiten der Grenzfläche auf das energetisch niedrigere p-dotierte Valenzband zu wechseln. Die **Elektronen rekombinieren** mit den dort vorhandenen **Löchern**. Die **Energiedifferenz (Bandlücke in eV) wird als Lichtquant (Fluoreszenz) ausgesendet**.

Band Gap Tuning bei direkten Halbleitern

Beispiel: **Galliumarsenid** hat eine direkte Bandlücke von 1,4 eV, entsprechend einer Wellenlänge von 885 nm, d. h. **infrarotes** Licht strahlt ab. Einbau des leichteren Elementes **Phosphor** in GaAs vergrößert die Bandlücke, was das ausgesandte Licht energiereicher macht.

Bei **indirekten Halbleitern** wie **Silizium** oder **Germanium** erfolgt der Wechsel der Elektronen vom Leitungs- in das Valenzband dagegen indirekt, der **Impuls der Elektronen** wird durch das Kristallgitter aufgenommen und verursacht eine **Gitterschwingung (Phononenanregung)**. Dadurch wird die Energie nicht in Form von Licht ausgesandt → eine normale Si-Gleichrichterdiode **leuchtet nicht**.

Weißes Licht für Beleuchtungszwecke wird i.d.R. durch eine **fluoreszente blaue GaInN LED** in Kombination mit einem gelben phosphoreszenten Leuchtstoff (Phosphor), meist **Cer-dotiertem Yttrium-Aluminium-Granat (YAG) – Pulver** erzeugt:

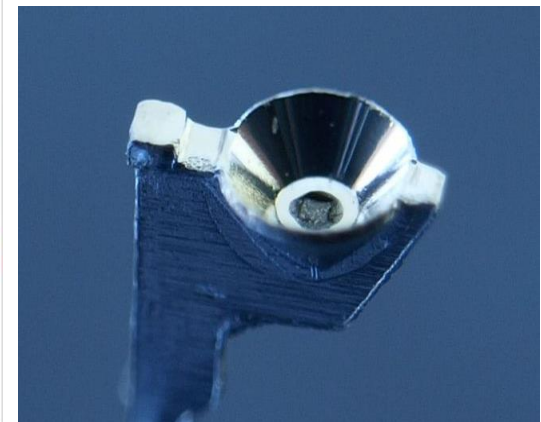
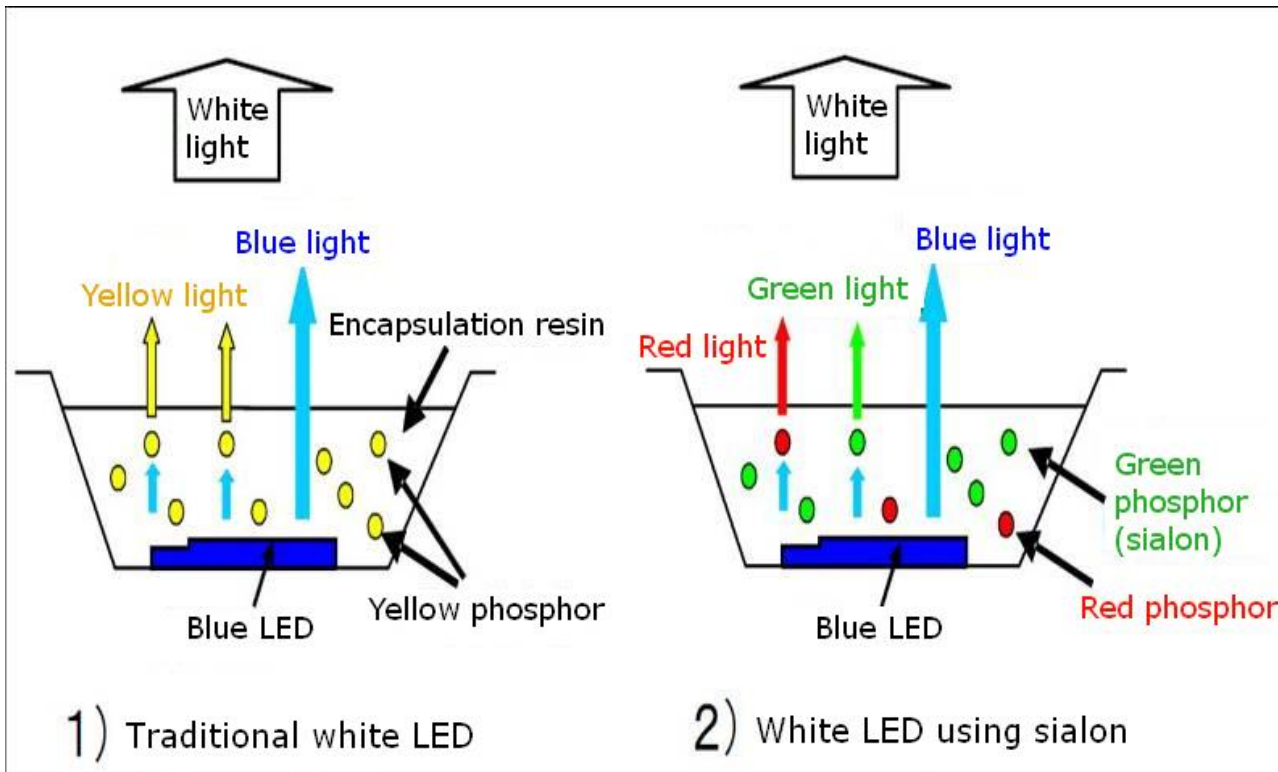


Power to Light Energy Materials

Blue GaInN LED Production

from Me_3Ga (TMGa) and Me_3In (TMIn)

Conversion of Blue to White Light by
Phosphors, e.g. Ce@YAG or SiAlON



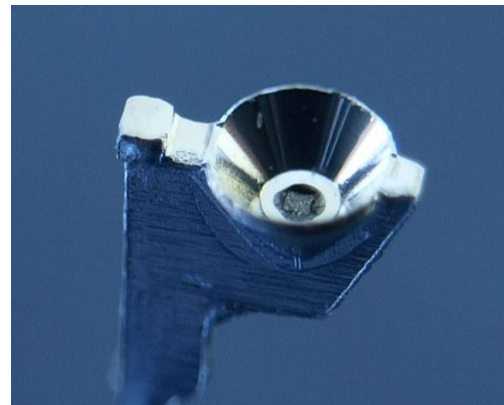
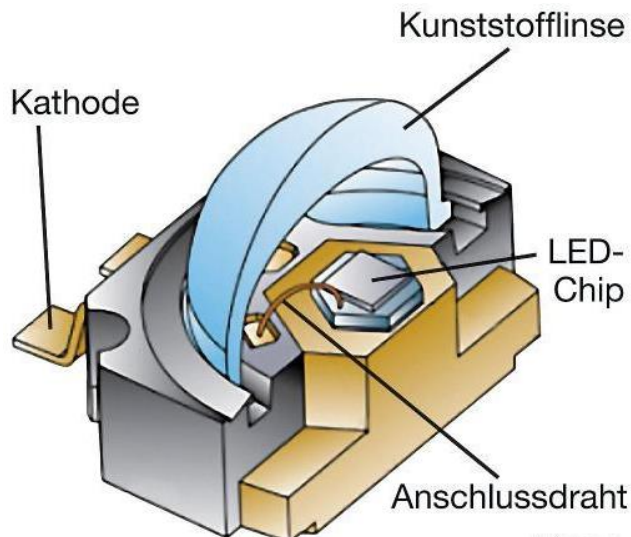
Vorteile und Anwendungspotential der LEDs:

Niedrige Dioden-Flussspannungen von 1,8 V (rot) bis 4.0 V (blau-violett) führen bei einer Leistungsaufnahme von bis zu 10 Watt zu einer hohen Lichtausbeute bei wenig Wärmeentwicklung.

Die i.a. **hohe Lebensdauer** einer LED ist die Zeitspanne, nach der die Lichtausbeute auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes zurück gegangen ist (10.000 bis 100.000 Stunden !). Ursache für die **Lichtdegratation**: Vergrößerung der Fehlstellen im Kristall durch thermische Einflüsse, diese Bereiche nehmen nicht mehr an der Lichterzeugung teil, es entstehen strahlungslose Übergänge.

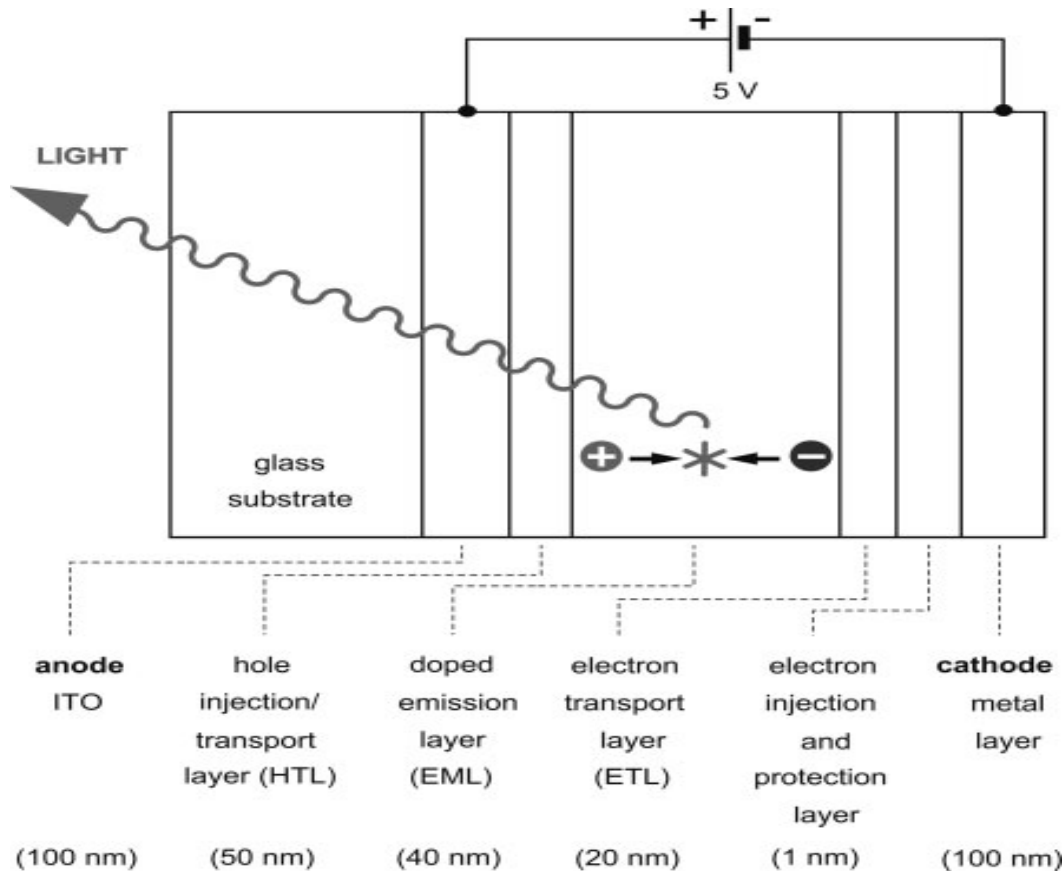
LED-Anwendung bei Punktlichtquellen (vgl. OLED = Flächenlichtquellen):

Fahrzeugscheinwerfer, Ampeln, Taschenlampen, Halogenlampenersatz.



2.2 Organische Leuchtdioden (OLED)

Funktionsprinzip: Löcher werden an der ITO Anode in die HTL, Elektronen an der Metall-Kathode in die ETL injiziert. Sie wandern von beiden Elektroden in die Emitterschicht (EML), in der Emitter-Moleküle zu 1-2% in Matrixmolekülen (h+e Leiter) eingebettet sind. Es bildet sich ein **Exziton**: Neutrales Quasiteilchen, das durch zwei sich anziehende Partikel (Elektron-Loch-Paar) gebildet wird, wenn sich Loch und Elektron nicht mehr unabhängig voneinander bewegen (wenn Coulomb-Anziehung die thermische Energie $k_B T$ überwiegt).

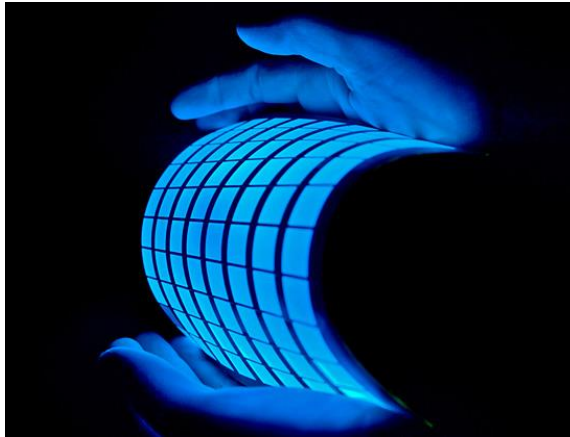


Der Ladungstransport in Organischen Leitern erfolgt über lokalisierte Zustände nach einem „Hüpf-Prozess“:

Radikalanionen (El. im LUMO eines n-HL) und Radikalkationen (Loch im HOMO eines p-HL) übertragen ihre Elektronen bzw. Löcher (Defektelektronen) auf das jeweils benachbarte Neutalmolekül in einer Kette von Redox-Prozessen.

Anwendungspotenzial von OLEDs: 2000er + Jahre

Bildschirme, Displays, großflächige Beleuchtungssysteme, Leuchtfolien (z.B. Tacho), transparente Fensterfolien tagsüber – nachts taghell leuchtend, Leuchtkacheln

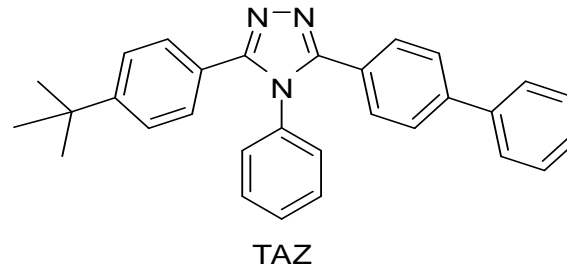
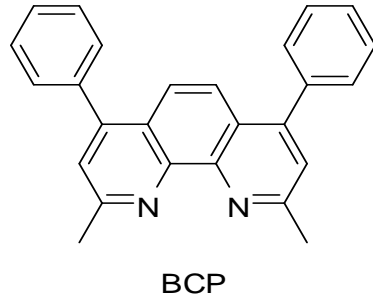
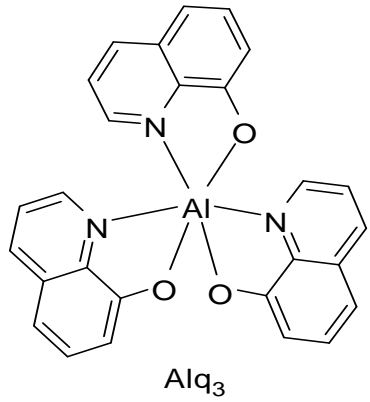


Eigenschaften der OLED-Displays:

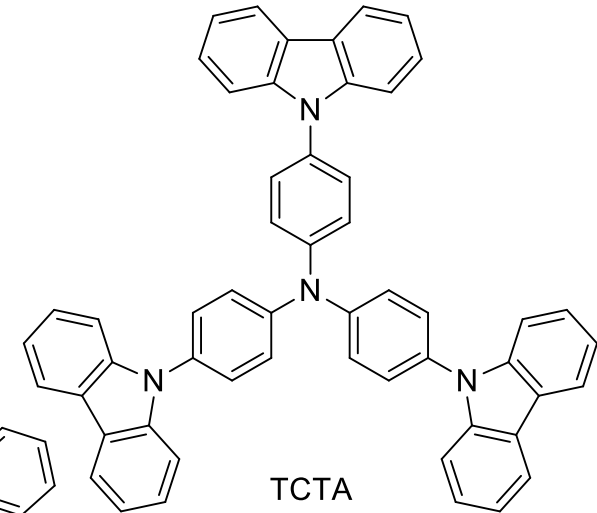
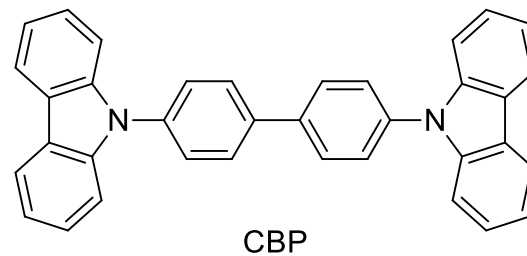
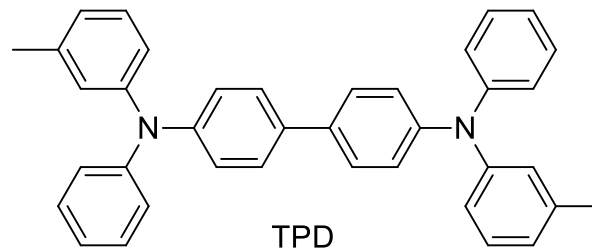
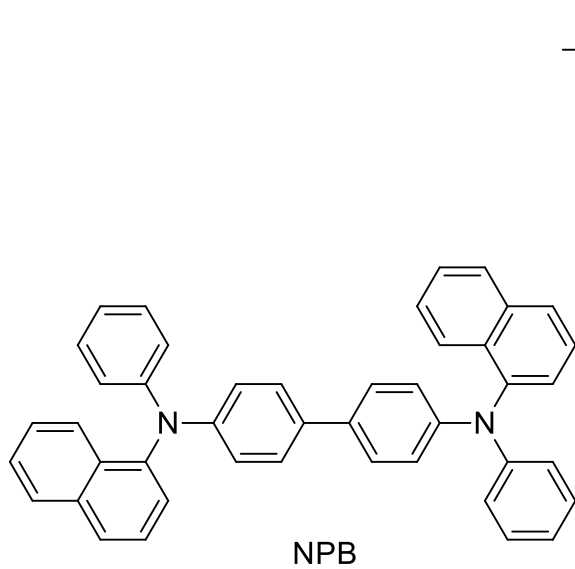
- Selbstleuchtende Bildpunkte (ohne Hintergrundbeleuchtung), dadurch energiesparend
- Sehr schnelle Reaktionszeiten (wenige Mikrosekunden)
- Geringes Gewicht, mechanisch flexibel und robust.
- Kalte Lichtquelle, energieeffizient, Weißes Licht durch RGB-Emitter erzeugt
- Problem: Blaue Emitter=Flaschenhals, Langzeitstabilität, Leuchtkraft-/Kontrastverlust.



Typische Elektronenleiter-Materialien:

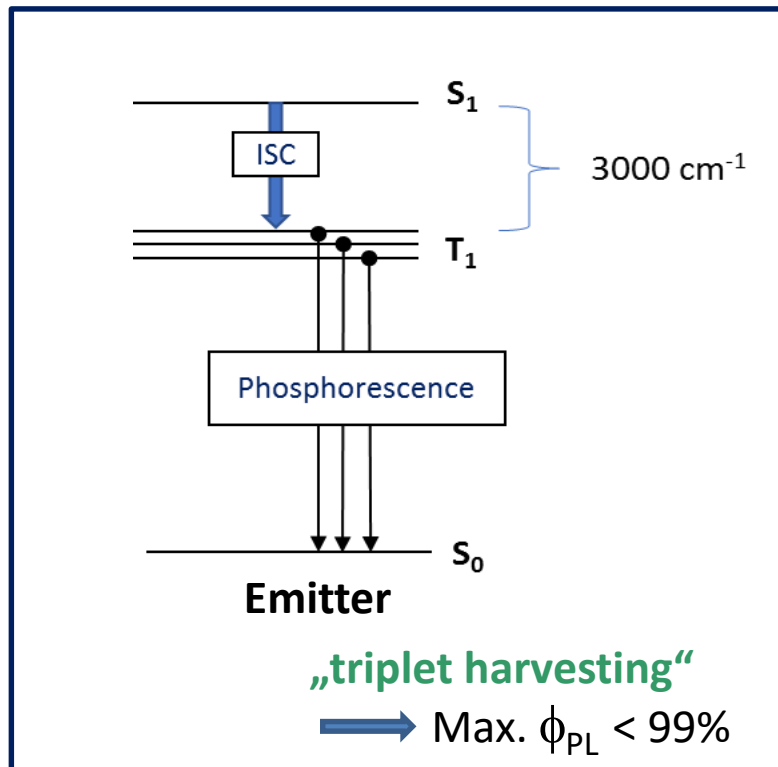


Typische Lochleiter-Materialien:

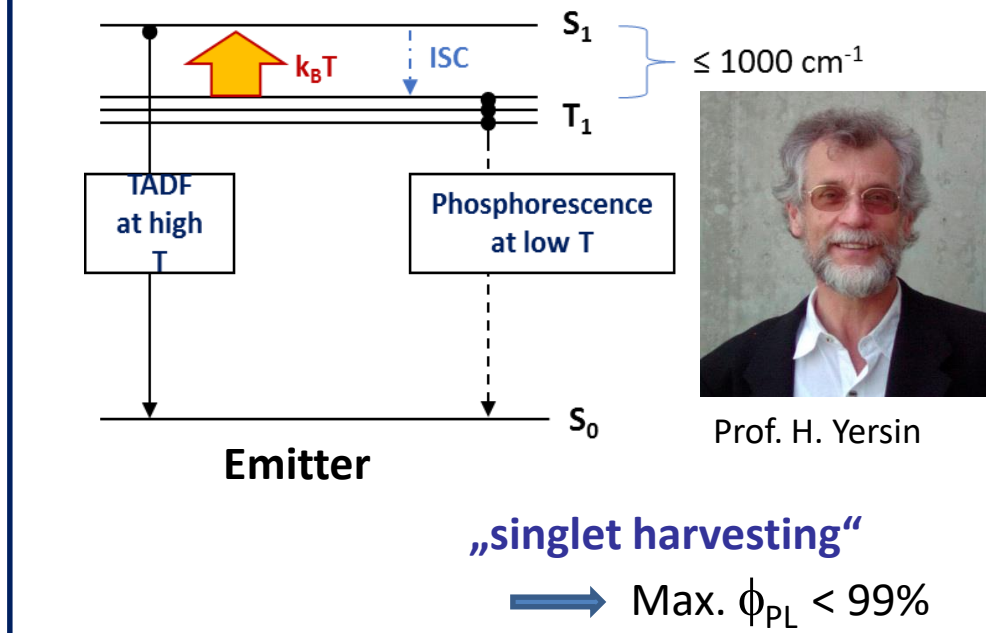


Efficient OLED Emitters

Harvesting Light from Triplet & Singlet Excitons

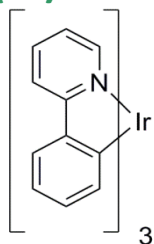


TADF: Thermally Activated Delayed Fluorescence



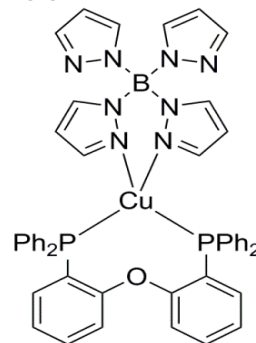
Prof. H. Yersin

Ir(III) emitter



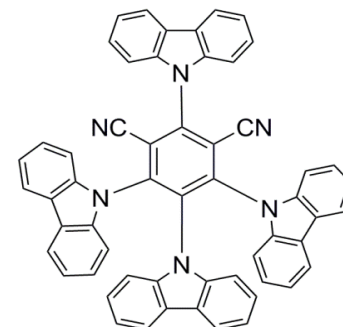
$[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$

Cu(I) emitter



$[\text{Cu}(\text{pop})(\text{pz}_4\text{B})]$

Organic TADF emitter



4CzIPN

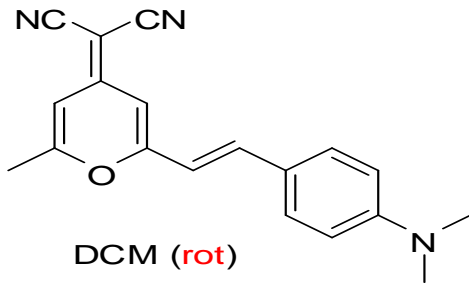
Typische Emitter-Materialien:

Organische Fluoreszenz-Em.

$\phi_{\text{PL}} = 25\%$ max.

Quantenausbeute,

Rest strahlungslos /Wärme



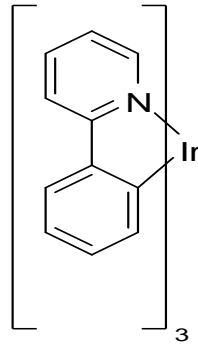
DCM (rot)

Triplett-Emitter

$\phi_{\text{PL}} = >95\%$

$^1\text{E} \rightarrow ^3\text{E}$ ISC

perfekt kurze Zerfallszeiten d. angeregten Zustands



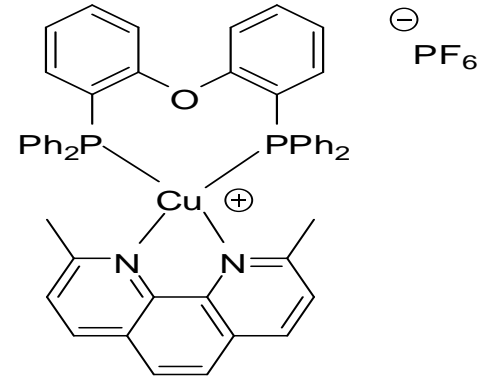
Ir(ppy)₃ (grün)

Singulett-Emitter

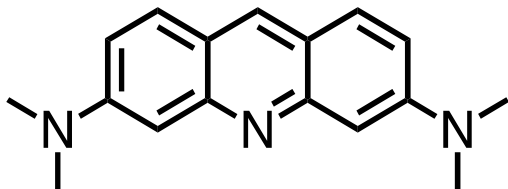
$\phi_{\text{PL}} = >95\%$

$^3\text{E} \rightarrow ^1\text{E}$ TADF

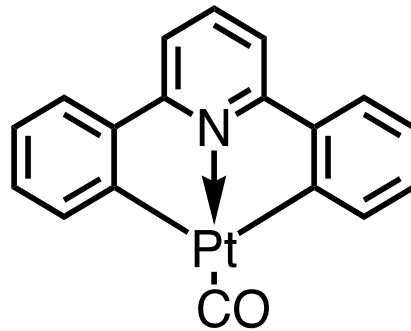
perfekt kurze Zerfallszeiten d. angeregten Zustands



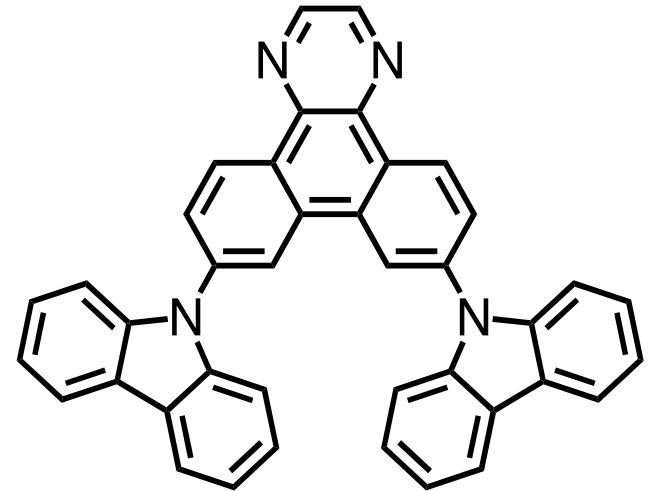
[Cu(dmp)(pop)]PF₆ (grün)



Acridinorange

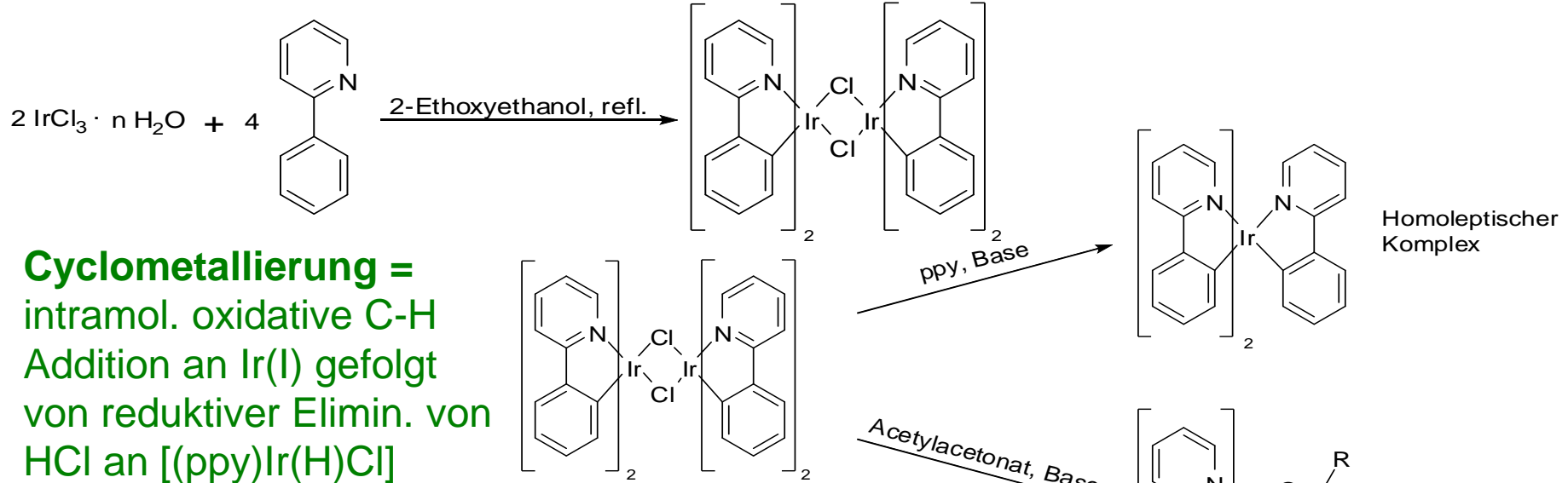


[Pt(dphpy)CO]

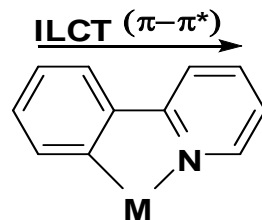


m-ATP-CZ

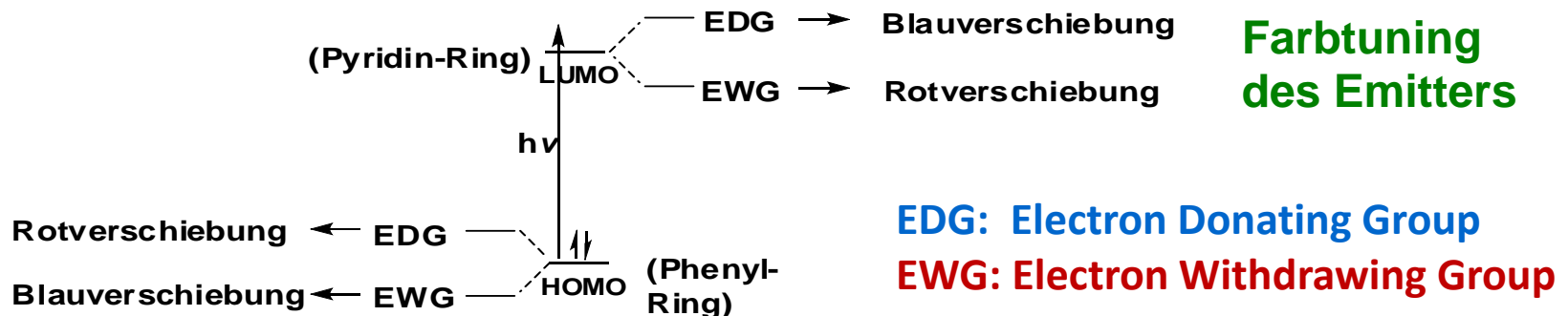
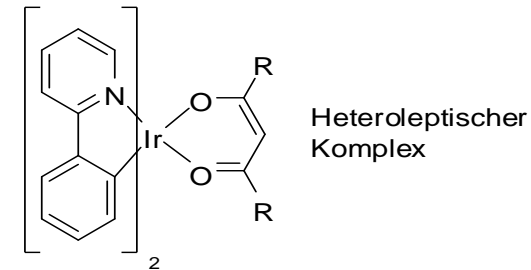
OLED-Display im Smartphone oder Fernsehbildschirm: Synthese von Iridium(III)-2-pyridylaryl-Triplett-Emitter-Komplexen



elektronenreicher Phenyl-Ring
 mit d-Orbital-Zumischung
 von M (HOMO)

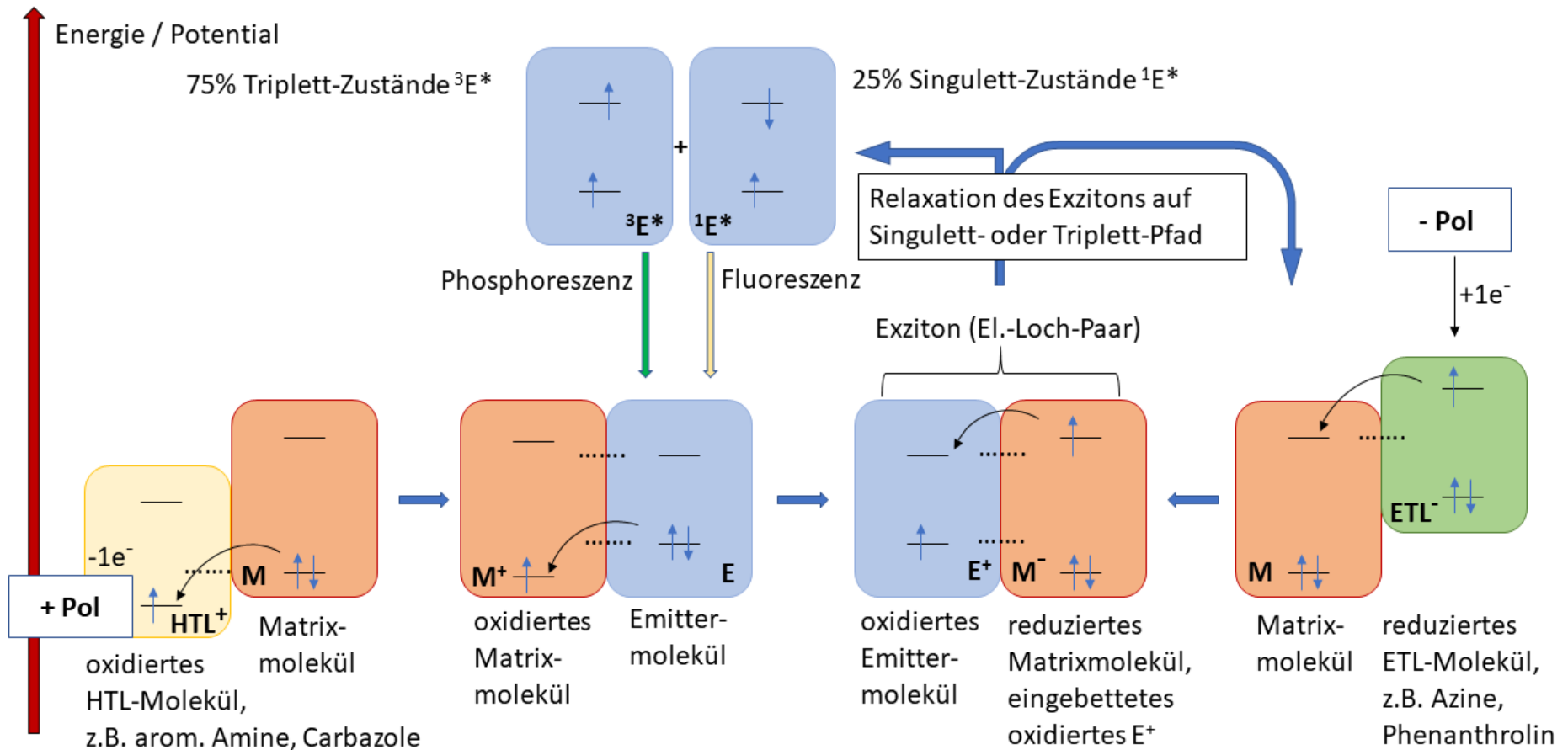


elektronenarmer
 Pyridin-Ring (LUMO)



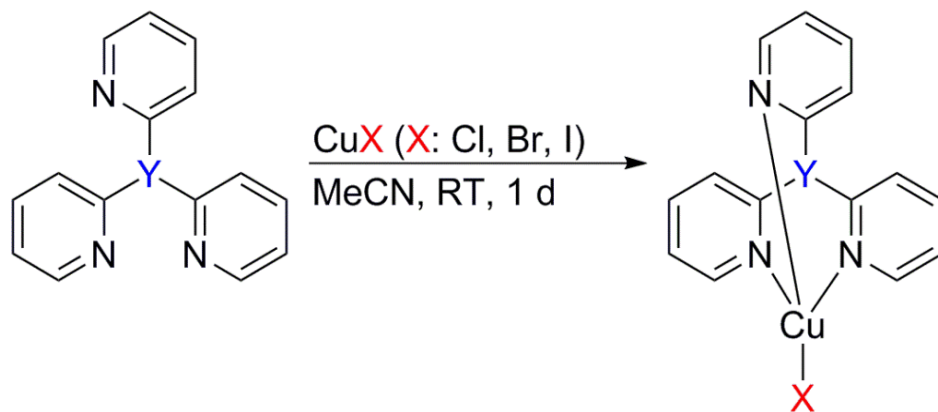
Im Idealfall sollte das HOMO- und LUMO-Niveau des Emitters energetisch zwischen dem HOMO / LUMO der Matrix liegen, dann kann das **Emitter-Molekül E in oxidierter Form** in der Emitterschicht vorliegen und rekombiniert mit einem **1-Elektronen-reduzierten Matrix-Molekül M**. Dabei werden nach den Gesetzen der Spinstatistik **25% angeregte Emittermoleküle im Singulett-Zustand $^1E^*$ und 75% im Triplett-Zustand $^3E^*$** gebildet:

Über Elektronen-Hip-Hop zur Elektrolumineszenz einer OLED (energieeffizientes Licht aus Strom)



Design Concept for Efficient TADF Emitters:

Minimizing Reorganization Energy
in rigid Tris-2-pyridyl Tripod-Ligand Complexes



Synthesis and scope

Y: P=O (tpypo)

Y: P=S (tpyps)

Y: P=Se (tpypse)

Y: As=O (tpyaso)

Y: C-H (tpym)

Y: P=O X: Cl

Y: P=O X: Br

Y: P=O X: I

Y: P=S X: I

Y: P=Se X: I

Y: As=O X: I

Y: C-H X: I

[CuCl(tpypo)]

[CuBr(tpypo)]

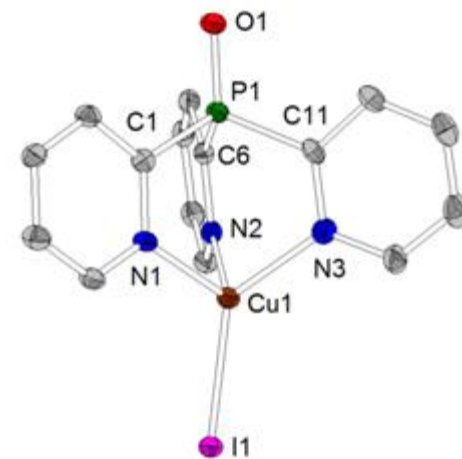
[CuI(tpypo)]

[CuI(tpyps)]

[CuI(tpypse)]

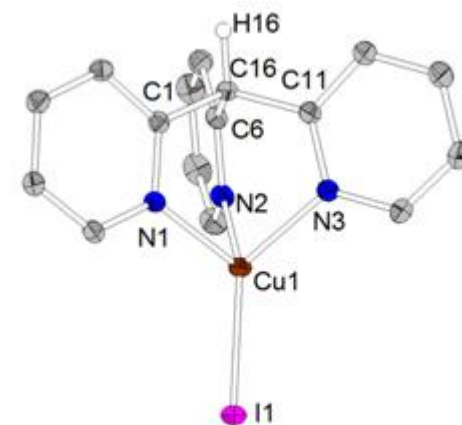
[CuI(tpyaso)]

[CuI(tpym)]



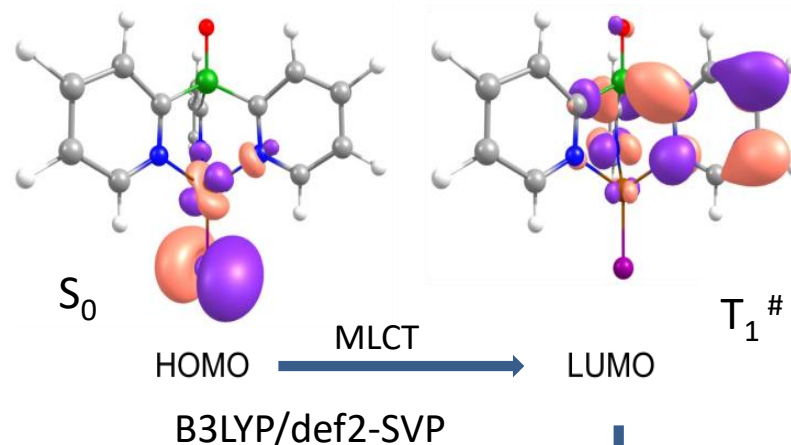
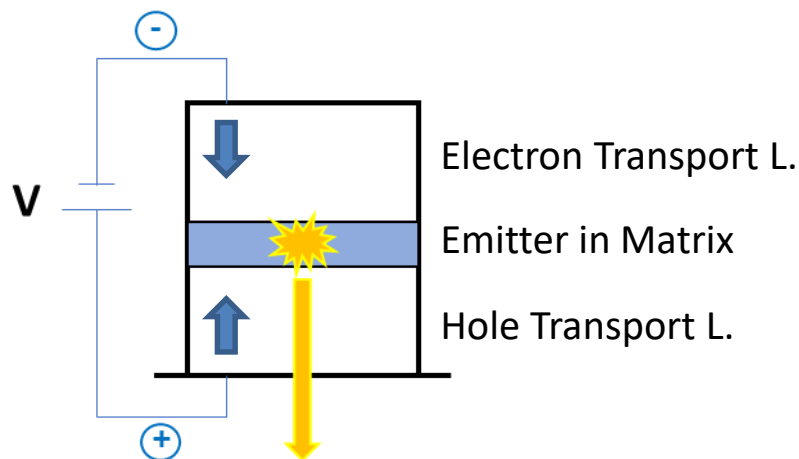
[CuI(tpypo)]

XRD molecular
structures



[CuI(tpym)]

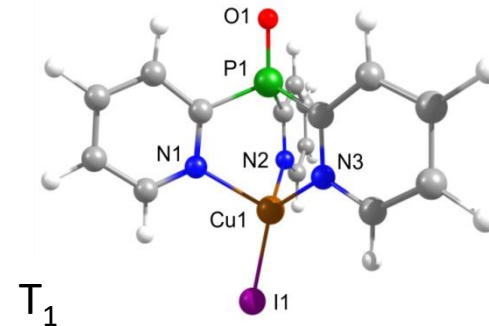
OLED architecture and characterization of [Cu(tpyo) I]



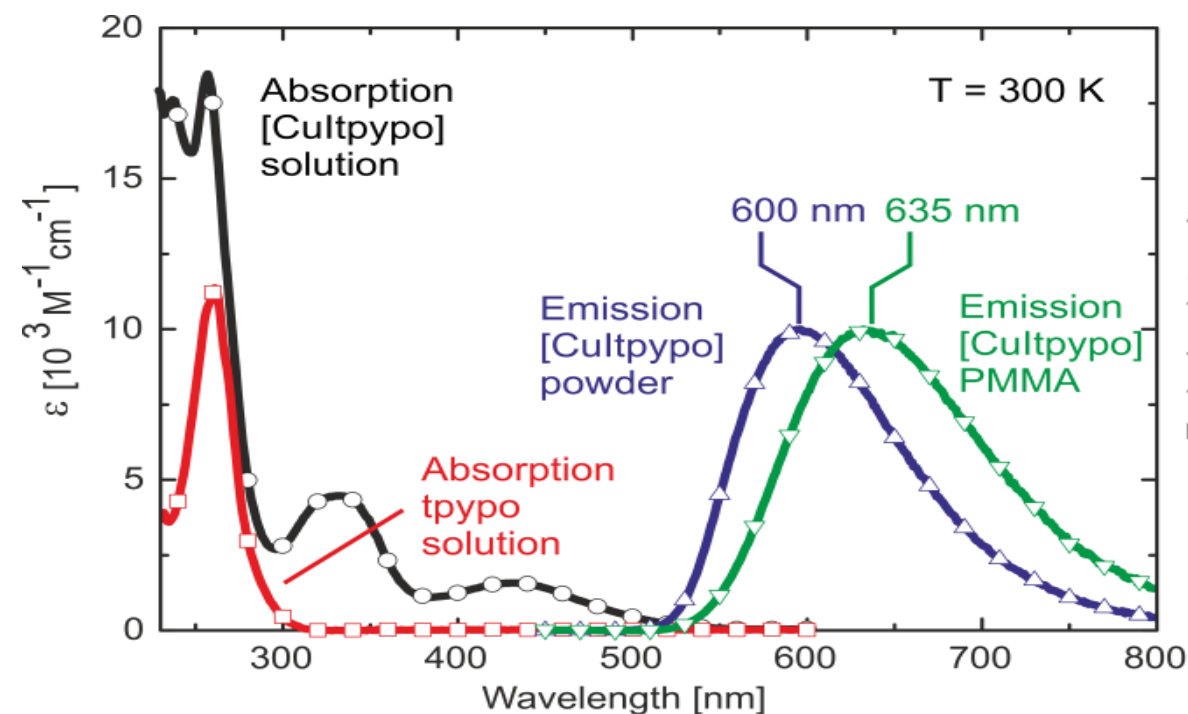
reorganisation

$T_1^\# \rightarrow T_1$

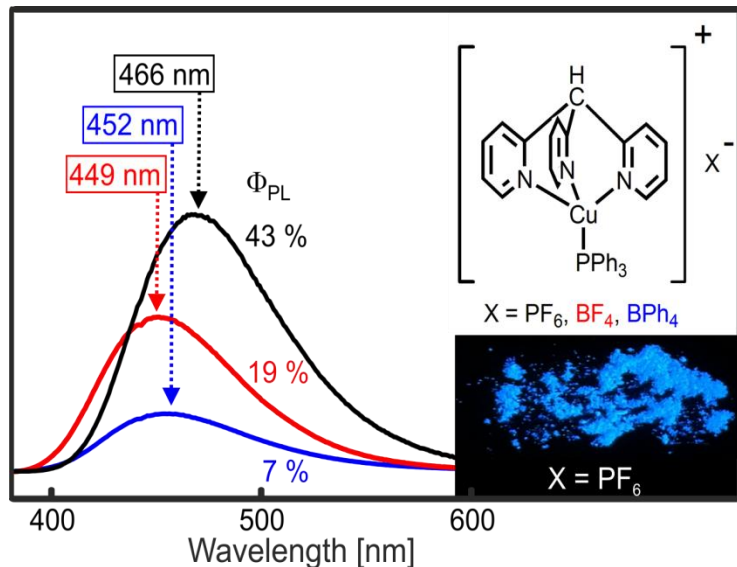
Emission intensity



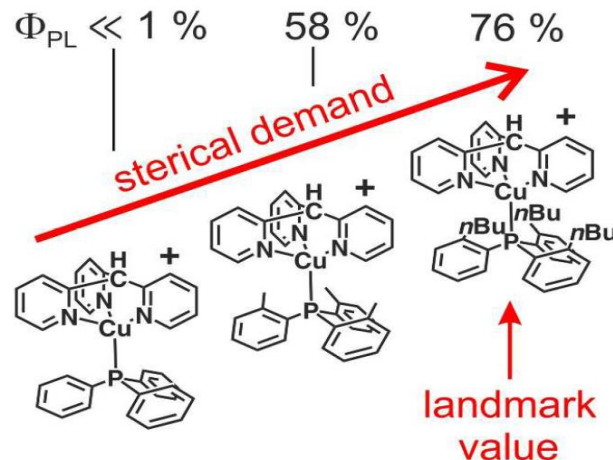
- well separated HOMO and LUMO
- MLCT: formal a d^9 - Cu^{2+} excited ion
- distortion of the excited T_1 state
- high reorganization energy



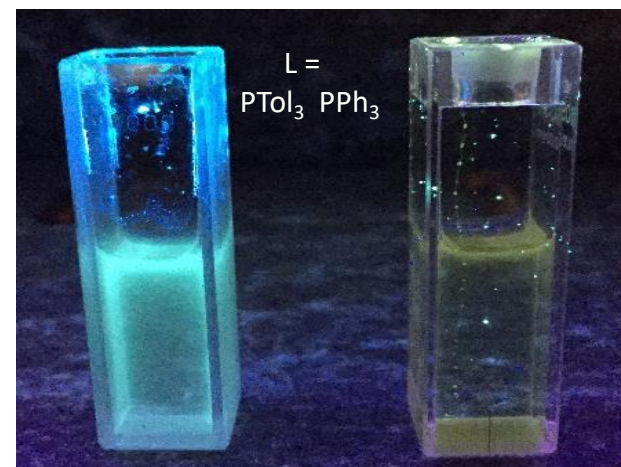
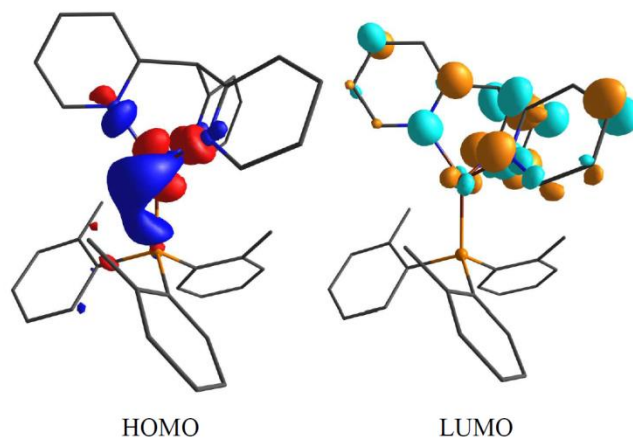
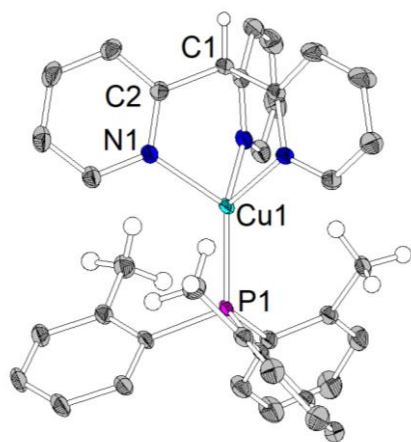
Deep Blue Emitting Cationic Cu(I) Complexes with a tripodal Tris-2-pyridylmethane Ligand – Effects of Molecular Rigidity on Quantum Yield



TADF-assisted phosphorescence



in dichloromethane at T = 300 K



The Excitement of Inorganic Chemistry:
Our Cu(I) based Luminophores for OLED

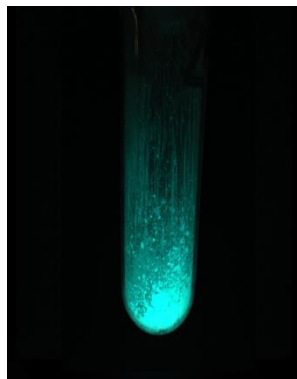
*Sustainable
Energy Materials*



$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BF}_4$



$[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$



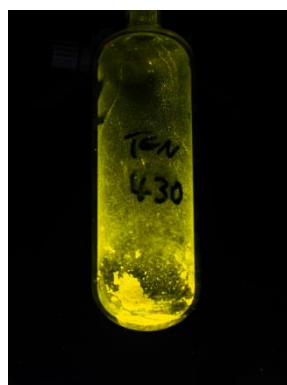
$[\text{Cu}(\mu\text{-I})(\text{Me}_2\text{HpzPPh}_3)]_2$



$[\text{Cu}(\mu\text{-I})(\text{Me}_3\text{pzPPh}_3)]_2$



$[\text{Cu}(\mu\text{-I})(\text{tpya})]_2$



$[\text{CuI}(\text{tpym})]$



$[\text{CuI}(\text{tpypo})]$



$[\text{CuCl}(\text{tpypo})]$