

Würzburg, 21.03.2016

Autor:

Prof. Dr. Frank Würthner

Institut für Organische Chemie

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

**Schlussbericht zum Teilprojekt:  
„Synthese kurzweiliger Merocyaninfarbstoff-  
Absorbermaterialien“**

**„Universität Würzburg“**

**Im Projekt**

**Langlebige Organische Tandemsolarzellen-Module**

**Akronym: LOTsE**

Förderkennzeichen: 03EK3505I

Projektlaufzeit: 01.10.2012 – 30.09.2015

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

*Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor*

## **I. Kurze Darstellungen**

### **I.1. Ziele und Aufgabenstellung**

Das Hauptziel des Verbundprojektes "LOTsE" war die Synthese und Prozessierung neuer organischer p-Halbleiter mit hoher Farbstärke im kurzwelligen Spektralbereich ( $< 700$  nm), die nach Sublimation im Vakuum in Kombination mit Fullerenen hoch effiziente Solarzellen ( $> 8\%$ ) ergeben. Die Chromophore müssen hierfür ausreichende thermische Stabilität für die Vakuumprozessierung besitzen und sollten in optimierten Tandemzellen-Solarzellen in Kombination mit einer im NIR-absorbierenden Subzelle Effizienzen  $> 10\%$  aufweisen.

Im Rahmen des Gesamtvorhabens bestand der Beitrag der Universität Würzburg in der Synthese neuer Absorbermaterialien, die Strukturvariationen der besten Merocyaninfarbstoffe der ersten Förderperiode darstellen. Dies umfasste neben Derivaten mit (Cyano)Indandion-Akzeptoreinheiten auch neuartige bichromophore Merocyanine, welche entweder über den Donor- oder die Akzeptoreinheit anelliert werden. Neben der optischen und elektrochemischen Charakterisierung dieser Moleküle in Lösungen sollten ihre Absorptions- und Ladungstransporteigenschaften in dünnen Schichten untersucht werden. Dabei stellte ihre thermische Stabilität in Bezug auf eine angestrebte Prozessierbarkeit im Vakuum eine besondere Herausforderung dar. Abschließend sollten größere Mengen ausgewählter Farbstoffe in hoher Reinheit den Projektpartnern für die Optimierung vakuumprozessierter Solarzellen zur Verfügung gestellt werden.

### **I.2. Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde**

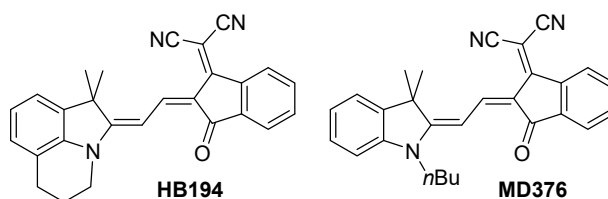
Die Arbeitsgruppe Würthner beschäftigt sich seit über einem Jahrzehnt mit der Synthese neuartiger organischer Farbstoffe, insbesondere von Merocyaninfarbstoffen, sowie mit der Charakterisierung ihrer optischen, elektronischen und supramolekularen Eigenschaften. Daher sind gute Voraussetzungen für die erfolgreiche Synthese sowie für die häufig aufwändige Aufreinigung größerer Mengen der für das Projekt notwendigen Merocyaninfarbstoffe, sowohl durch das langjährige Know-how als auch durch die vorhandene apparative Ausstattung wie die im Rahmen des Projekts in Betrieb genommene Gradientensublimation gegeben. Zur Charakterisierung der synthetisierten Farbstoffe wurden UV/Vis-spektroskopische und elektrochemische Voruntersuchungen mittels Cyclovoltammetrie in Lösung vorgenommen, so dass ihre Eignung in Kombination mit Fullerenen in organischen Solarzellen abgeschätzt werden konnte. Darüber hinaus, wurden zahlreiche Merocyaninfarbstoffe in organischen Dünnschichttransistoren verbaut und ihre Ladungstransporteigenschaften bestimmt. Für ausgewählte Vertreter konnte mittels röntgenkristallographischer Untersuchungen von Einkristallen nicht nur die Identität der neuen Verbindungen nachgewiesen, sondern auch Rückschlüsse auf die Packung der Moleküle im Festkörper erhalten werden.

### I.3. Planung und Ablauf

Der Ablauf des Vorhabens entspricht im Wesentlichen dem im Antrag vorgegebenen Balkenplan. In Zusammenarbeit mit den Projektpartnern wurde dieser stets dem aktuellen Erkenntnisstand angepasst und dementsprechend Prioritäten gesetzt. Im Folgenden wird darauf näher eingegangen werden.

### I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde

Für Einschicht-Absorberzellen standen zum Startpunkt des Projektes vier Substanzklassen mit >5% Wirkungsgrad an der Weltspitze: Phthalocyanine (u.a. BASF-Materialien), Dicyanovinyloligothiophene (Heliathek), Squaraine (S. Forrest) sowie die von uns zusammen mit BASF und der Universität Köln (K. Meerholz) entwickelten Merocyanine. Im Rahmen des Projekts OPEG-1 konnten in enger Zusammenarbeit mit der BASF SE und der Universität Köln (Arbeitskreis Meerholz) über 100 dieser farbstarken Chromophore entwickelt werden, die Wirkungsgrade von nahe 6% in „Bulk-Heterojunction“ (BHJ)-Schichten mit C60-Fulleren erzielten. Die optischen und elektronischen Eigenschaften der hierbei gefundenen Leitstruktur der Cyanolindandione (CID-Farbstoffe, Abbildung 1) sollten im Rahmen dieses Projektes synthetisch optimal auf Fulleren C60 abgestimmt werden und gleichzeitig im Festkörper durch maßgeschneiderte Packung hohen Ladungstransport realisieren.



**Abb. 1:** Merocyanin-Leitstrukturen **HB194** und **MD376** die mit Effizienzen von bis zu 6% in Einschicht-Absorberzellen innerhalb der ersten Förderphase identifiziert wurden.

Darüber hinaus sollten neue Doppelchromophore in Anlehnung an die CID-Farbstoffe synthetisiert werden, die eine noch größere Farbstärke aufweisen könnten. Auf Grund der großtechnisch bereits verfügbaren Elektronendonorkomponenten wie der Fischerbase oder Akzeptorkomponenten wie Indandionen, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Synthese großer Mengen vielversprechender Kandidaten kostengünstig bewerkstelligen lässt.

### I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Anschluss an die Synthese, der gründlichen Aufreinigung und Charakterisierung der optischen und elektrochemischen Eigenschaften in Lösung sowie ihrer Prozessierung im Vakuum zu Dünnschichttransistoren, wurden die Farbstoffe den Projektpartnern (BASF SE, Heliathek GmbH, TU Braunschweig) für die weiterführenden Untersuchungen in erforderlichen

Mengen zur Verfügung gestellt. Im Teilprojekt der Universität Würzburg gab es keine Zusammenarbeit mit anderen Stellen als den Projektpartnern im Verbund.

## II. Eingehende Darstellungen

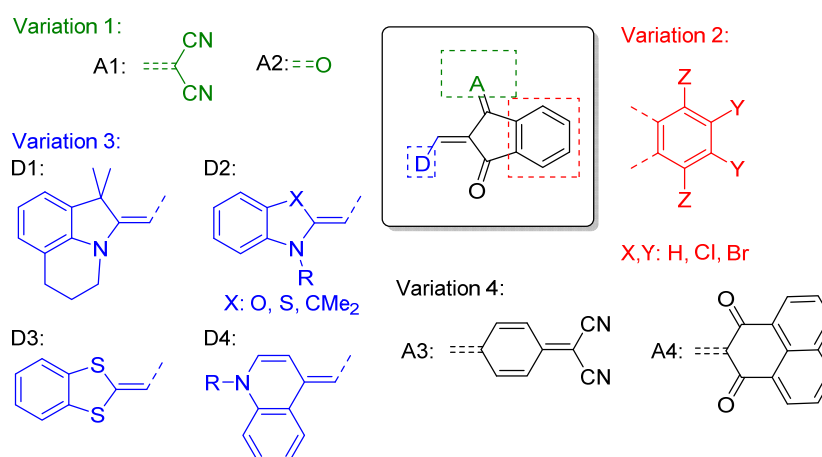
### II.1. Darstellung der erzielten Ergebnisse und Vergleich mit den vorgegebenen Zielen

Im Folgenden soll auf die einzelnen, für das Teilprojekt relevanten, Arbeitspakete näher eingegangen werden.

#### AP1: Farbstoffsynthese: Strukturvariationen der Cyanoindandion-Akzeptoreinheit

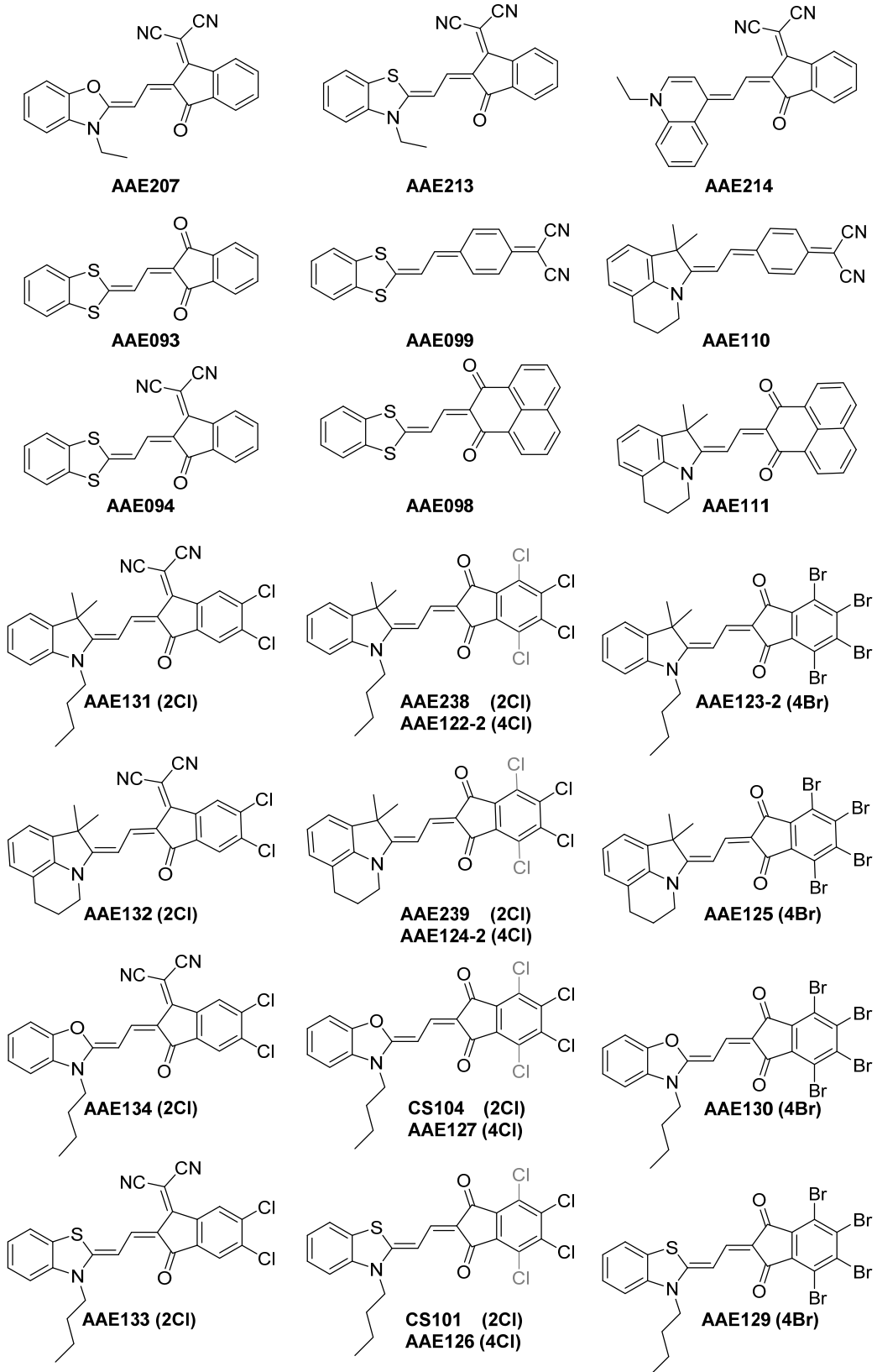
Ziel dieses Arbeitspakets war die Synthese neuer sublimierbarer Merocyaninfarbstoffe mit Indolenindonoren (sowie strukturverwandter Derivate wie z.B. Benzthiazoldonoren), bei denen die (Cyano-)Indandion-Akzeptoreinheit variiert wird, so dass sich maßgeschneiderte Absorptions- und Redox-Eigenschaften ergeben. Bedeutsam ist hierbei die Lage der Grenzorbitale (HOMO/LUMO Energien) in Relation zu denen des Akzeptor-Materials Fulleren C60 sowie die Lage der optischen Bandlücke, die komplementär zu den anderen Absorbern der Tandem-Solarzellen abgestimmt sein muss (< 700 nm).

In der Projektlaufzeit wurde die Synthese, Reinigung und Charakterisierung von 25 neuen Merocyaninfarbstoffen realisiert. Alle Verbindungen wurden mittels  $^1\text{H-NMR}$ , UV/Vis-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Cyclovoltammetrie untersucht (Abbildung 2 und 3).

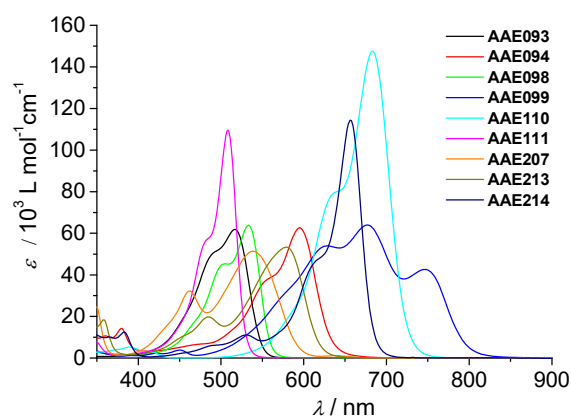


**Abb. 2:** Schematische Übersicht der chemischen Strukturen der Merocyaninfarbstoffe, die im Rahmen des Arbeitspaketes AP1 erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden konnten. A bedeutet Akzeptor- und D Donoreinheit. Die Strukturformeln aller 25 neuen Mono-Merocyaninfarbstoffe sind in Abbildung 3 dargestellt.

Dabei konnten alle Materialien in ausreichenden Mengen für die eingehenden Untersuchungen ihre Absorptions- und Ladungstransporteigenschaften im Festkörper (Arbeitspaket AP3) sowie für die Bereitstellung für weitere Untersuchungen der Kooperationspartner synthetisiert werden. In Abbildung 4 sind exemplarisch die Absorptionsspektren repräsentativer Vertreter dieser Verbindungen dargestellt.

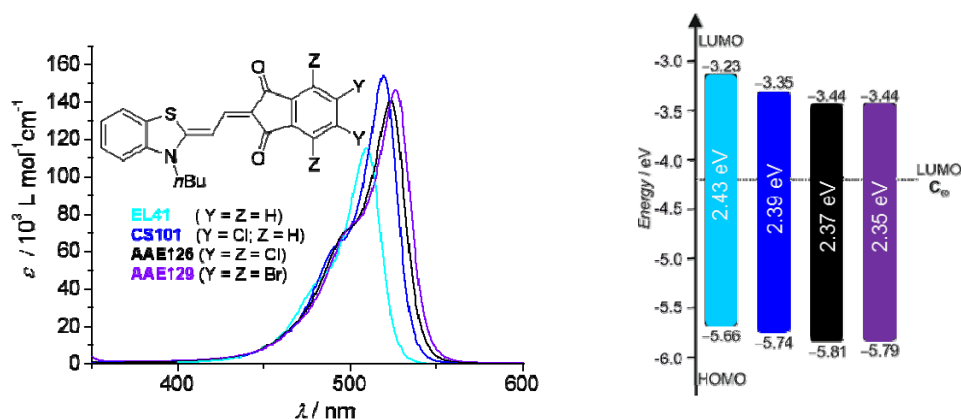


**Abb. 3:** Chemische Strukturen der Merocyaninfarbstoffe und ihre Substanzkürzel, die im Rahmen des Arbeitspaketes AP1 erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden konnten.



**Abb. 4:** Exemplarische Übersicht über eine Auswahl von UV/Vis-Spektren der im Arbeitspaket AP1 neu synthetisierten Merocyaninfarbstoffe bei einer Konzentration von  $2 \times 10^{-5}$  M in Dichlormethan. Die Substanzkürzel lassen sich entsprechend der Tabelle 1 den Strukturen der Abbildung 2 und 3 zuordnen.

Es konnten farbstärke Chromophore mit molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon_{\max}$ ) von bis zu  $150000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (**AAE110**, **CS101** und **AAE126**; siehe Tabelle 1) im angestrebten Spektralbereich erhalten werden, die vielversprechende Absorber für organische Solarzellen darstellen. Der Einfluss von Halogenatomen wie Chlor und Brom als Substituenten an den (Cyano)Indandion-Akzeptoreinheiten zeigte zwei positive Effekte (Abbildung 5):



**Abb. 5:** Veranschaulichung der Einflüsse von Halogenatomen an der Indandion-Akzeptoreinheit auf die optischen (links, Absorptionsspektren in Dichlormethan) und elektrochemischen (rechts) Eigenschaften eines Merocyaninfarbstoffes.

Zum einen lässt sich neben einer kleinen bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums ( $\lambda_{\max}$ ) um maximal 18 nm eine deutliche Erhöhung der Absorptionsstärke ( $\Delta\epsilon_{\max} \approx 20\text{-}30\%$ ; Abbildung 5a, Tabelle 1) feststellen. Des Weiteren, senken sich die Grenzorbitale mit steigenden Halogenierungsgrad schrittweise um bis zu  $-0.2 \text{ eV}$  ab, so dass die Ladungsträgergeneration an der Grenzfläche zu Fulleren C60 weniger Verluste (Abbildung 5b) aufweisen sollte. Nach der Untersuchung ihrer molekularen Eigenschaften in Lösung wurden die Materialien in Würzburg im Hochvakuum thermisch

sublimiert und die Absorptions- und Ladungstransporteigenschaften von dünnen Schichten (Arbeitspaket AP3) bestimmt.

**Tabelle 1.** Zusammenfassung der optischen und elektrochemischen Eigenschaften der Merocyaninfarbstoffe.  $\lambda_{\max}$  ist das Absorptionsmaximum und  $\epsilon_{\max}$  der Extinktionskoeffizient sowie  $E_{1/2}$  die Halbstufenpotentiale der Oxidation und Reduktion bestimmt mittels Cyclovoltammetrie gemessen in Dichlormethan.

	D	X	R	A	Y	Z	$\lambda_{\max}^a$ [nm]	$\epsilon_{\max}^a$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$E_{1/2}^{\text{ox}^b}$ [mV]	$E_{1/2}^{\text{red}^b}$ [mV]
<b>AAE093</b>	<b>D3</b>	-	-	<b>A1</b>	H	H	517	62200	791*	-1511*
<b>AAE094</b>	<b>D3</b>	-	-	<b>A2</b>	H	H	595	61900	842*	-1187*
<b>AAE098</b>	<b>D3</b>	-	-	<b>A4</b>	-	-	533	64000	792*	-1419*
<b>AAE099</b>	<b>D3</b>	-	-	<b>A3</b>	-	-	667	64100	330*	-1027*
<b>AAE110</b>	<b>D1</b>	-	-	<b>A3</b>	-	-	683	147700	79*	-1541*
<b>AAE111</b>	<b>D1</b>	-	-	<b>A4</b>	-	-	515	109700	553*	-1873
<b>AAE207</b>	<b>D2</b>	O	Et	<b>A1</b>	H	H	539	51300	646*	-1588
<b>AAE213</b>	<b>D2</b>	S	Et	<b>A1</b>	H	H	579	53300	604*	-1555
<b>AAE214</b>	<b>D4</b>	-	Et	<b>A1</b>	H	H	657	116100	342*	-1437
<b>AAE131</b>	<b>D2</b>	CMe <sub>2</sub>	Bu	<b>A1</b>	Cl	H	578	59700	745	-1411
<b>AAE238</b>	<b>D2</b>	CMe <sub>2</sub>	Bu	<b>A2</b>	Cl	H	508	125800	669*	-1790
<b>AAE122-2</b>	<b>D2</b>	CMe <sub>2</sub>	Bu	<b>A2</b>	Cl	Cl	512	117500	721*	-1726*
<b>AAE123-2</b>	<b>D2</b>	CMe <sub>2</sub>	Bu	<b>A2</b>	Br	Br	515	121700	720*	-1781*
<b>AAE132</b>	<b>D1</b>	-	-	<b>A1</b>	Cl	H	579	54600	693	-1433
<b>AAE239</b>	<b>D1</b>	-	-	<b>A2</b>	Cl	H	512	120300	599*	-1812
<b>AAE124-2</b>	<b>D1</b>	-	-	<b>A2</b>	Cl	Cl	517	111700	654*	-1810*
<b>AAE125</b>	<b>D1</b>	-	-	<b>A2</b>	Br	Br	520	111800	662*	-1841*
<b>AAE134</b>	<b>D2</b>	O	Bu	<b>A1</b>	Cl	H	543	44450	741*	-1475
<b>CS104</b>	<b>D2</b>	O	Bu	<b>A2</b>	Cl	H	482	139400	656*	-1920*
<b>AAE127</b>	<b>D2</b>	O	Bu	<b>A2</b>	Cl	Cl	486	120150	718*	-1822*
<b>AAE130</b>	<b>D2</b>	O	Bu	<b>A2</b>	Br	Br	489	123200	716*	-1794*
<b>AAE133</b>	<b>D2</b>	S	Bu	<b>A1</b>	Cl	H	575	53100	693*	-1416
<b>EL41</b>	<b>D2</b>	S	Bu	<b>A2</b>	H	H	509	115400	510*	-1880*
<b>CS101</b>	<b>D2</b>	S	Bu	<b>A2</b>	Cl	H	519	154200	586*	-1797*
<b>AAE126</b>	<b>D2</b>	S	Bu	<b>A2</b>	Cl	Cl	523	141100	662*	-1730*
<b>AAE129</b>	<b>D2</b>	S	Bu	<b>A2</b>	Br	Br	526	144800	644*	-1758*

<sup>a</sup> Das Absorptionsmaximum  $\lambda_{\max}$  und der Extinktionskoeffizient  $\epsilon_{\max}$  wurde in Dichlormethan ( $2 \times 10^{-5}$  M) bestimmt. <sup>b</sup> Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in Dichlormethan ( $10^{-4}$  M) mit Ferrocen als internen Standard bei einer Messrate von  $100 \text{ mV s}^{-1}$  durchgeführt. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, 0.1 M) eingesetzt. \*  $E_p$  : Peak-Potential.

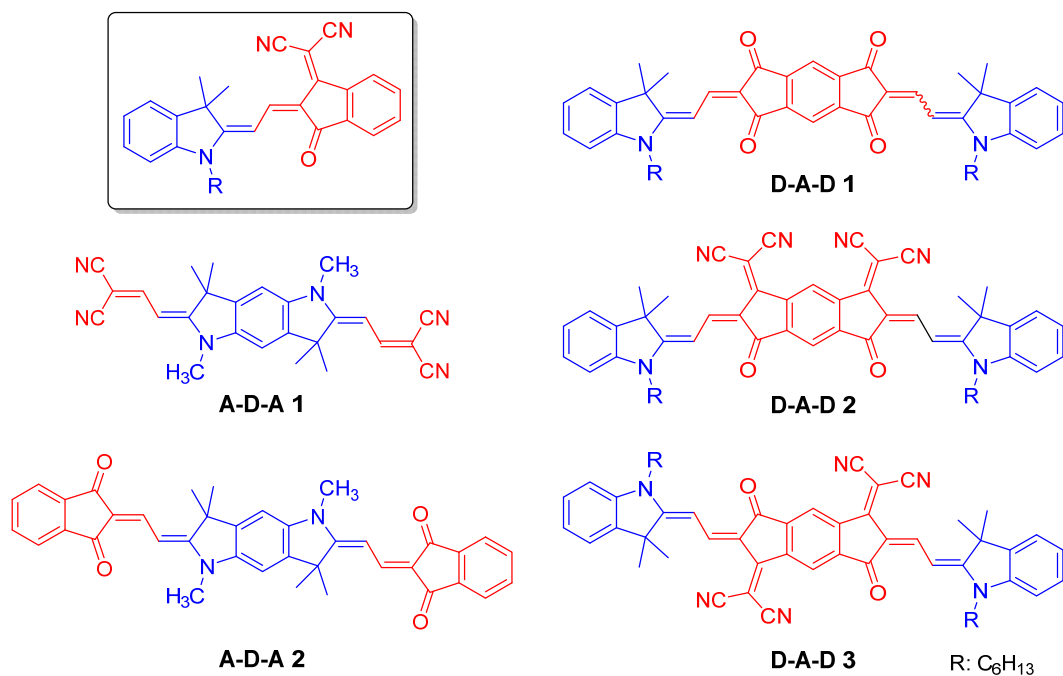
Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurden vielversprechende Verbindungen in reiner Form und in den erforderlichen Mengen der BASF SE bzw. Heliatek GmbH für weitere Untersuchungen als Absorbermaterialien in organischen Solarzellen zur Verfügung gestellt.

Hierbei zeigten sich auf Grund der hohen Neigung der Merocyaninfarbstoffe zur Kristallisation ein ungünstige Phasentrennung bei Prozessierung mit Fulleren C60 sowie eine Verminderung der Absorptionsstärke, die auf die excitonische Kopplung der Chromophore im Festkörper zurückzuführen wurde (H-Aggregate). Trotz intensiver Bemühungen der Projektpartner zur Optimierung der Prozessbedingungen bei Bildung der aktiven Schicht, konnten lediglich Effizienzen erhalten werden, die mit denen des Merocyanins **HB194** vergleichbar sind.

## AP2: Farbstoffsynthese: Bichromophore Merocyanine

Ziel dieses Arbeitspakets war die Synthese neuer bichromophorer Farbstoffe, welche entweder zwei anellierte Donor- oder zwei anellierte Akzeptorgruppen aufweisen. Die Zielverbindungen dieses synthetisch höchst aufwendigen Projekts wurden zunächst in Anlehnung an die Leitstruktur des besten Mono-Merocyaninfarbstoffes **HB194** gewählt.

In Abbildung 6 sind die auf dem Benzodipyrrol-Donor (**A-D-A 1**, **A-D-A 2**) bzw. (dicyanovinylsubstituierten) Indacentetron-Akzeptor (**D-A-D 1**, **D-A-D 2**, **D-A-D 3**) basierenden und erhaltenen Zielverbindungen dargestellt. Besonders problematisch stellte sich neben der Etablierung einer geeigneten Syntheseroute die Wahl der Substituenten R dar, um zum einen ausreichende Löslichkeit für die Aufreinigung dieser großen Chromophore zu gewährleisten und zum anderen sicherzustellen, dass die Chromophore thermisch im Vakuum sublimierbar sind.



**Abb. 6:** Chemische Strukturen der Bimerocyaninfarbstoffe, die im Rahmen des Arbeitspaketes AP2 erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden konnten.

Nach aufwendiger Reinigung mittels mehrfacher Chromatographie über maßangefertigte Schwerkraftsäulen und Umkristallisation konnten die fünf neuen bichromophoren



Merocyaninfarbstoffe (Abbildung 6) in ausreichender Menge erhalten werden. Alle Verbindungen wurden mittels  $^1\text{H-NMR}$ , Massenspektrometrie, UV/Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie untersucht und ihre optischen und elektrochemischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Darüber hinaus konnte von Verbindung **D-A-D 2** eine Kristallstruktur (Arbeitspaket AP3) erhalten werden.

**Tabelle 2.** Zusammenfassung der optischen und elektrochemischen Eigenschaften der Bimerocyaninfarbstoffe.  $\lambda_{\text{max}}$  ist das Absorptionsmaximum und  $\epsilon_{\text{max}}$  der Extinktionskoeffizient sowie  $E_{1/2}$  die Halbstufenpotentiale der Oxidation und Reduktion bestimmt mittels Cyclovoltammetrie gemessen in Dichlormethan.

	$\lambda_{\text{max}}^{\text{a}}$ [nm]	$\epsilon_{\text{max}}^{\text{a}}$ [eV]	$E_{1/2}^{\text{ox b}}$ [mV]	$E_{1/2}^{\text{red b}}$ [mV]
<b>D-A-D 1</b>	561	337000	610*	-1660
<b>D-A-D 2</b>	624	156000	710	-1250
<b>D-A-D 3</b>	574	103000	710	-1170
<b>A-D-A 1</b>	503	49200	320*	-2250*
<b>A-D-A 2</b>	578	126400	140*	-1910*

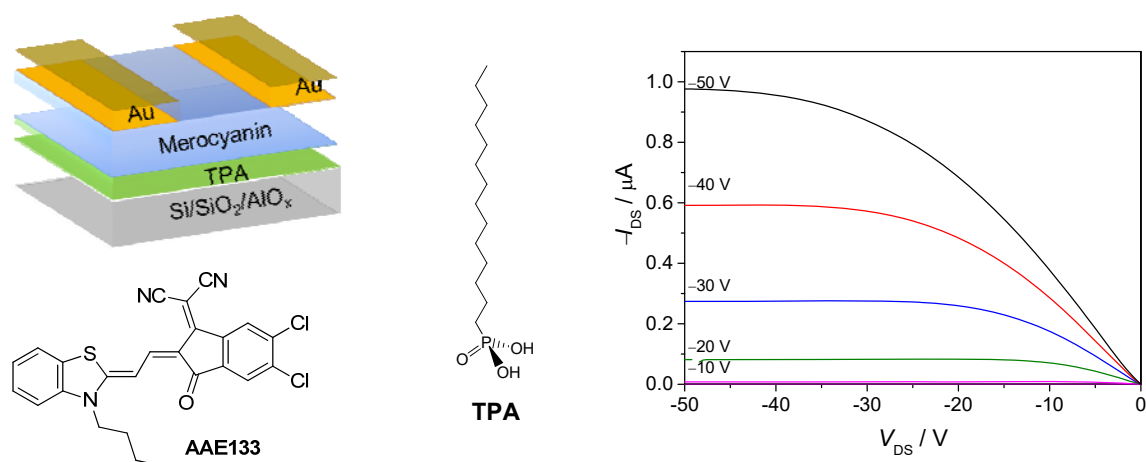
<sup>a</sup> Das Absorptionsmaximum  $\lambda_{\text{max}}$  und der Extinktionskoeffizient  $\epsilon_{\text{max}}$  wurde in Dichlormethan ( $2 \times 10^{-5}$  M) bestimmt. <sup>b</sup> Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in Dichlormethan ( $10^{-4}$  M) mit Ferrocen als internen Standard bei einer Messrate von  $100 \text{ mV s}^{-1}$  durchgeführt. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ( $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ , 0.1 M) eingesetzt. \*  $E_{\text{p}}$  : Peak-Potential.

Mit den bichromophoren Zielverbindungen wurden extrem farbstarke Absorbermaterialien entweder mit  $\epsilon_{\text{max}}$  bis zu  $337000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (**D-A-D 1**) und breitbandigen Absorptionsspektren, die sich über den gesamten Bereich zwischen 750-500 nm erstrecken, realisiert (**D-A-D 3**). Alle sublimierbaren Verbindungen wurden in reiner Form und in den erforderlichen Mengen der Heliatek GmbH für weitere Untersuchungen als Absorbermaterialien in organischen Solarzellen zur Verfügung gestellt. Leider ließen sich nicht alle Materialien rückstandsfrei unter den geforderten Prozessbedingungen im Hochvakuum prozessieren. Die Absorbermaterialien **A-D-A 1** und **A-D-A 2** wiesen hervorragende Absorptionseigenschaften (optische Dichte  $\approx 0.8$  von 30 nm dicken Schichten) im angestrebten Spektralbereich auf, zeigten aber in der Mischschicht ungenügende Ladungstransporteigenschaften, um hoch effiziente Solarzellen zu erhalten.

### **AP3: Charakterisierung von Festkörper- und Transporteigenschaften**

Im Rahmen dieses Arbeitspakets sollten von ausgewählten Vertretern der Arbeitspakete AP1 und AP2 sowohl die Absorptions- und Ladungstransporteigenschaften als auch die Packung der Moleküle im Feststoff bestimmt werden. Hierfür wurde nach Sublimation der Materialien im Vakuum auf Quarz die Absorption der Dünnschichten gemessen sowie anschließend auf funktionalisierten Siliciumwafern nach Texturierung von Metallkontakten die Strom-/Spannungscharakteristik von organischen Feldeffekttransistoren im

Sättigungsbereich bestimmt. In Abbildung 7 ist neben dem schematischen Aufbau eines Feldeffekttransistors in „Bottom-Gate, Top-Contact“ Konfiguration noch eine charakteristische Transistorkennlinie von **AAE133** im Sättigungsbereich gezeigt.



**Abb. 7:** Schematischer Aufbau der untersuchten organischen Feldeffekttransistoren und die chemischen Strukturen der Verbindung **AAE133** sowie der Tetradeacylphosphonsäure (**TPA**) mit der das Dielektrikum des Substrates modifiziert wird (links). Exemplarische Output-Charakteristik (rechts) eines im Vakuum prozessierten Dünnschicht-Transistors des Merocyanins **AAE133** auf mit **TPA**-modifiziertem Substrat.

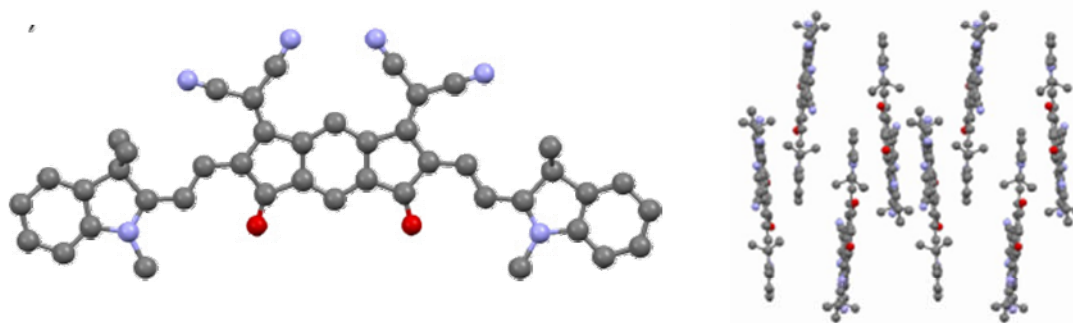
Hierbei wurden für alle Feldeffekttransistoren mit Goldkontakten immer Lochleitereigenschaften an Luft bestimmt, wie es für die Klasse der Merocyaninfarbstoffe üblich ist. Es konnten Ladungsträgermobilitäten ( $\mu_{\max}$ , Tabelle 3) bis  $0.04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  realisiert werden, die eine vielversprechende Ausgangssituation in Kombination mit Fulleren C60 als Akzeptorkomponente darstellen. Neben den Sublimationstemperaturen im Vakuum lieferten die Absorptionsstärke der dünnen Schichten wichtige Hinweise für die weitere Verarbeitung der Materialien bei den Projektpartner in organischen Solarzellen.

**Tabelle 3.** Ladungsträgermobilität ( $\mu_{\max}$ ) und on/off-Verhältnis ( $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ ) der im Vakuum prozessierten organischen Dünnschichttransistoren von fünf Merocyaninen sowie eines Bimerocyanins auf Siliziumsubstraten, die mit Tetradeacylphosphonsäure funktionalisiert wurden.

	D	X	R	A	Y	Z	$\mu_{\max}^a$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}^a$ [1]
<b>AAE133</b>	<b>D2</b>	S	Bu	<b>A1</b>	Cl	H	0.04	$10^5$
<b>CS101</b>	<b>D2</b>	S	Bu	<b>A2</b>	Cl	H	0.02	$10^6$
<b>CS104</b>	<b>D2</b>	O	Bu	<b>A2</b>	Cl	H	0.001	$10^5$
<b>AAE129</b>	<b>D2</b>	S	Bu	<b>A2</b>	Br	Br	$10^{-5}$	$10^4$
<b>AAE239</b>	<b>D1</b>	-	-	<b>A2</b>	Cl	H	$10^{-5}$	$10^3$
<b>A-D-A 2</b>							$10^{-5}$	$10^3$

<sup>a</sup> Die charakteristischen Größen der Feldeffekttransistoren wurden im Sättigungsbereich ( $V_{\text{DS}} = -50 \text{ V}$ ) durch die Auftragung von  $(I_{\text{DS}})^{1/2}$  gegen  $V_{\text{GS}}$  erhalten.

Um ein besseres Verständnis dieser Kenngrößen in Bezug auf das Packungsverhalten der Moleküle im Festkörper zu erhalten, wurden Einkristalle von z. B. **D-A-D 2** gezüchtet und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abbildung 8).



**Abb. 8:** Einkristallstruktur der bichromophoren Verbindung **D-A-D 2**.

#### **AP4: Synthese größerer Mengen ausgewählter Merocyaninfarbstoffe**

Da neue Verbindungen üblicherweise für die Charakterisierung und ersten Testmessungen in nicht optimierten Solarzellen nur im Maßstab von 50-100 mg synthetisiert werden, sollten den Projektpartnern für ihre weiterführenden Studien an ausgewählter Verbindungen größere Mengen bis maximal 1-2 Gramm zur Verfügung gestellt werden.

Im Rahmen der Projektlaufzeit wurde den Partnern aufgereinigtes Material in den angeforderten Mengen als Zielverbindungen zur Optimierung vakuumprozessierter organischer Solarzellen (BASF SE, Heliatek GmbH), für Studien mittels analytischer Transmissionselektronenmikroskopie an Mischschichten mit Fulleren C60 (TU Braunschweig) oder aber auch Akzeptorkomponenten als Edukte für die Synthese neuer A-D-A Verbindungen (Universität Ulm) zur Verfügung gestellt.

#### **II.2. Verwendung der Zuwendungen**

Die wissenschaftlich anspruchsvollen Aufgaben, wie die Entwicklung von neuartigen Mono- und Bis-Merocyaninen und deren chemischen, elektrochemischen und optischen Charakterisierungen wurden von erfahrenen wissenschaftlichen Mitarbeitern durchgeführt. Die entsprechenden Stellen wurden während der Projektlaufzeit weitestgehend fortlaufend besetzt. Die hohen Ansprüche an den Reinheitsgrad sowie die benötigten Substanzmengen im Grammmaßstab hatten einen hohen praktischen Arbeitsaufwand zur Folge. Dieser wurde durch Unterstützung von technischen Angestellten erfolgreich bewältigt. Die für Personalausgaben bewilligten Zuwendungen wurden wie geplant verwendet.

Die Sachausgaben bestanden vornehmlich aus Chemikalien, Reagenzien und Lösungsmitteln für Synthese sowie aus Verbrauchsmaterialien für die chromatographische Reinigung (Kieselgel, Lösungsmittel, GPC-Säulen). Letztere war unerlässlich, um einen sehr hohen Reinheitsgrad der Verbindungen zu erhalten.

Für die detaillierten Angaben über die Verwendung der Zuwendungen weisen wir auf die bereits eingereichte Abschlussabrechnung hin.

### **II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die in diesem Teilprojekt entwickelten und im Grammmaßstab hergestellten Farbstoffe waren für die weitergehenden Untersuchungen durch andere Projektpartner im Verbundvorhaben unerlässlich. Der Grund für den hohen Arbeits- und Sachaufwand bei der Aufreinigung der Farbstoffe ist die häufig geringe Löslichkeit sowie die hohe Aggregationsneigung der Merocyaninefarbstoffe, welche das Aufarbeiten von großen Substanzmengen im Grammmaßstab deutlich erschweren. Auf eine Verbesserung der Löslichkeit auf chemischem Wege, z.B. durch entsprechende Substituenten, wurde gezielt verzichtet, da diese die unabdingbare Sublimierbarkeit der Substanzen deutlich erschweren würden. Darüber hinaus wurde während der Projektlaufzeit eine Gradientensublimation im Arbeitskreis in Betrieb genommen, um die Aufreinigung größerer Substanzmengen durch thermische Sublimation im Hochvakuum nochmals zu verbessern.

### **II.4. Verwertbarkeit der Ergebnisse**

Die erzielten Ergebnisse in Bezug auf kurzweilige Absorbermaterialien mit Lochleitereigenschaften sind vielversprechend. Es konnte gezeigt werden, dass die in der AG Würthner entwickelten und synthetisierten Mono- und Bis-Merocyaninfarbstoffe sowohl gute Sublimationseigenschaften im Hochvakuum als auch geeignete optische und elektronische Eigenschaften im Festkörper besitzen. Dies wurde durch die Prozessierung der Materialien zu Feldeffekttransistoren in Würzburg sowie zu organischen Solarzellen bei den Kooperationspartnern BASF SE und Heliatek GmbH bestätigt. Lediglich ihre starke Neigung zur Kristallisation, welche an sich den Ladungstransport begünstigt, führte in den Mischschichten mit Fulleren C60 zur Ausbildung unvorteilhafter Morphologien für die Anwendung in hoch effizienten organischen Solarzellen.

### **II.5. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens von anderen Stellen**

Bis zum Zeitpunkt März 2016 sind keine, das Teilprojekt betreffenden relevanten Ergebnisse von dritter Seite bekannt geworden.

### **II.6. Publikationen**

Innerhalb des Verbundes wurden die in Abschnitt II.1. gezeigten Ergebnisse in international angesehenen Fachjournalen publiziert:

- [1] C. Wetzel, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, A. Liess, M. Stolte, F. Würthner, P. Bäuerle  
*Synthesis and Structural Analysis of Thiophene-Pyrrole-Based S,N-Heteroacenes*  
*Org. Lett.* **2014**, *16*, 362–365.
- [2] A. Zitzler-Kunkel, M. R. Lenze, T. Schnier, K. Meerholz, F. Würthner  
*Comparative Studies on Optical, Redox, and Photovoltaic Properties of a Series of D–A–D and Analogous D–A Chromophores*  
*Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 4645–4653.
- [3] A. Liess, L. Huang, A. Arjona-Esteban, A. Lv, M. Gsänger, V. Stepanenko, M. Stolte, F. Würthner  
*Organic Thin Film Transistors Based on Highly Dipolar Donor-Acceptor Polymethine Dyes*  
*Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 44–57.
- [4] A. Arjona-Esteban, J. Krumrain, A. Liess, M. Stolte, L. Huang, D. Schmidt, V. Stepanenko, M. Gsänger, D. Hertel, K. Meerholz, F. Würthner  
*Influence of Solid-State Packing of Dipolar Merocyanine Dyes on Transistor and Solar Cell Performances*  
*J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13524–13534.
- [5] A. Arjona-Esteban, M. Stolte, F. Würthner  
*Conformational Switching of pi-Conjugated Junctions from Merocyanine to Cyanine States by Solvent Polarity*  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 2516–2519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2470–2473.
- [6] A. Arjona-Esteban  
*Merocyanine Dyes as Organic Semiconductors for Vacuum-processed Solar Cell and Transistor Devices*  
*Dissertation (Würzburg)* **2016**.

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) <b>Schlussbericht</b>
3. Titel  <b>Langlebige Organische Tandemsolarzellen-ModulE (LOTsE) - Synthese kurzweiliger Merocyaninfarbstoff-Absorbermaterialien -</b>	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)]  <b>Würthner, Frank</b>	5. Abschlussdatum des Vorhabens <b>30.09.2015</b>
	6. Veröffentlichungsdatum <b>30.03.2016</b>
	7. Form der Publikation <b>Schlussbericht</b>
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)  <b>Prof. Dr. Frank Würthner Institut für Organische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg Am Hubland 97074 Würzburg</b>	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen <b>FKZ: 03EK35051</b>
	11. Seitenzahl <b>13</b>
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)  <b>Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn</b>	13. Literaturangaben <b>6</b>
 <p style="font-size: small; margin: 0;">GEFÖRDERT VOM Bundesministerium für Bildung und Forschung</p>	14. Tabellen <b>3</b>
	15. Abbildungen <b>8</b>
16. Zusätzliche Angaben  <b>Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor</b>	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung <p>Das Verbundprojekt „Langlebige Organische Tandemsolarzellen-ModulE (LOTsE)“, das im Rahmen der Förderinitiative „Organische Photovoltaik, OPV“ des BMBF gefördert wurde, hatte das Ziel, hoch effiziente Tandemsolarzellen mit Wirkungsgraden &gt;10% zu realisieren. Das Teilprojekt der Universität Würzburg beinhaltete die Synthese sublimierbarer organischer Farbstoffe mit hoher Farbstärke und guten p-Halbleitereigenschaften. Im Wesentlichen bestand die Aufgabe der AG Würthner aus der Planung der Synthesen neuer Farbstoffe, deren Herstellung sowie gründliche Reinigung und schließlich der Charakterisierung der optischen und elektrochemischen Eigenschaften dieser Farbstoffe in Lösung. Dies umfasste die chemische Modifikation von Leitstrukturen der ersten Förderphase zur Optimierung ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften für die Kombination mit Fulleren C60 (AP1) sowie die Darstellung neuer bichromophorer Verbindungen, welche aus zwei anellierten Merocyaninen bestehen (AP2). Darüber hinaus sollten die neuen Absorber durch thermische Sublimation im Vakuum zu dünnen Schichten verarbeitet und deren Absorptions- und Lochleitereigenschaften bestimmt werden. Für ausgewählte Vertreter sollte die Packung der Moleküle im Festkörper mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden (AP3). Die vielversprechendsten Materialien sollten in größeren Mengen den Projektpartnern für die Prozessierung in organischen Solarzellen zur Verfügung gestellt werden (AP4). Die erzielten Ergebnisse in Bezug auf kurzweilige Absorbermaterialien mit Lochleitereigenschaften sind vielversprechend. Es konnte gezeigt werden, dass die in der AG Würthner entwickelten und synthetisierten Mono- und Bis-Merocyaninfarbstoffe sowohl gute Sublimationseigenschaften im Hochvakuum als auch geeignete optische und elektronische Eigenschaften im Festkörper besitzen. Dies wurde durch die Prozessierung der Materialien zu Feldeffekttransistoren in Würzburg sowie zu organischen Solarzellen bei den Kooperationspartnern BASF SE und Heliatek GmbH bestätigt. Lediglich ihre starke Neigung zur Kristallisation führt in den Mischschichten mit Fulleren C60 zur Ausbildung unvorteilhafter Morphologien für die Anwendung in hoch effizienten organischen Solarzellen.</p>	
19. Schlagwörter <b>Organische Solarzellen, Stromerzeugung, Organische Synthese, Solarlicht-Absorberschichten, Merocyaninfarbstoffe, Bichromophore</b>	
20. Verlag	21. Preis