

# **Stabilität der aktiven Schicht organischer Solarzellen anhand des Modellsystems PCPDTBT:PC(60)BM**

## **Dissertation**

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Eberhard Karls Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
Ulf Dettinger  
aus Tübingen

Tübingen  
2018

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

01.10.2018

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Thomas Chassé

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Udo Weimar

Ich erkläre hiermit, dass ich die zur Promotion eingereichte Arbeit selbständig verfasst, nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen als solche gekennzeichnet habe.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'U. Dettinger'. The signature is written in a cursive style with a long horizontal stroke at the end.

**Ulf Dettinger, Tübingen den 30.04.2018**

**You can't start a fire without a spark**

**-Bruce Springsteen-**

**Meiner Familie in  
ewiger Dankbarkeit**



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einführung .....</b>	<b>1</b>
1.1. Halbleitende Polymere und organische Elektronik.....	1
1.2. Motivation sowie Aufbau der Arbeit .....	6
<b>2. Grundlegende Konzepte und Theorien .....</b>	<b>10</b>
2.1. Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung.....	10
2.2. Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie (FTIR) .....	12
2.3. UV/Vis Spektroskopie .....	15
2.4. Fluoreszenz-Spektroskopie und Stern-Volmer Gleichung .....	19
2.5. Quantenmechanische Methoden .....	22
2.6. Stabilität organischer Solarzellen .....	24
2.6.1. Einteilung der Stabilitätsuntersuchungen .....	24
2.6.2. Degradationsmechanismen in der Photo-Oxidation von Polymeren .....	29
2.7. Bestimmung kinetischer Kenngrößen der Polymer Degradation .....	34
2.8. Quantitative Analyse der Photo-Oxidation .....	39
2.9. Der Diffusionsprozess .....	40
2.9.1. Bestimmung von Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten aus Photolumineszenzlöschung.....	41
2.9.2. Validierung der Methode .....	45
2.9.3. Bestimmung von Wasser-Diffusionskoeffizienten mittels FTIR-Mapping Messungen.....	48

<b>3. Experimentelle Methoden.....</b>	<b>50</b>
3.1. Materialien, Substrate und Probenpräparation .....	50
3.1.1. Materialien .....	50
3.1.2. Substrate .....	66
3.1.3. Probenpräparation.....	67
3.1.4. Messaufbauten .....	70
<b>4. Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>81</b>
4.1. Stabilität der aktiven Schicht .....	81
4.1.1. Zuordnung der PCPDTBT Schwingungsbanden .....	81
4.1.2. PCPDTBT Degradation unter Bestrahlung mit Weißlicht .....	85
4.1.3. Wellenlängenabhängige Degradation von PCPDTBT .....	100
4.1.4. PC(60)BM Degradation unter Bestrahlung mit Weißlicht .....	110
4.1.5. PCPDTBT:PC(60)BM Blend-Degradation unter Bestrahlung mit Weißlicht .....	118
4.1.6. Wellenlängenabhängige Degradation von PCPDTBT:PC(60)BM .....	131
4.1.7. Einfluss der Umgebungsbedingungen auf die Degradation der aktiven Schicht.....	138
4.1.8. Teilzusammenfassung.....	143
4.2. Charakterisierung der Gasdiffusion in Verkapselungs- materialien für organische Photovoltaik .....	147
4.2.1. Untersuchung der Sauerstoffdiffusion in Barrierefolien .....	149
4.2.2. Untersuchung der Wasserdiffusion in Haftvermittlern .....	154
4.3. Teilzusammenfassung.....	160

<b>5. Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>162</b>
<b>6. Glosar .....</b>	<b>167</b>
<b>7. Literatur .....</b>	<b>170</b>
<b>8. Publikationsliste.....</b>	<b>180</b>
8.1. Artikel in Fachzeitschriften .....	180
8.2. Posterbeiträge auf Konferenzen.....	183



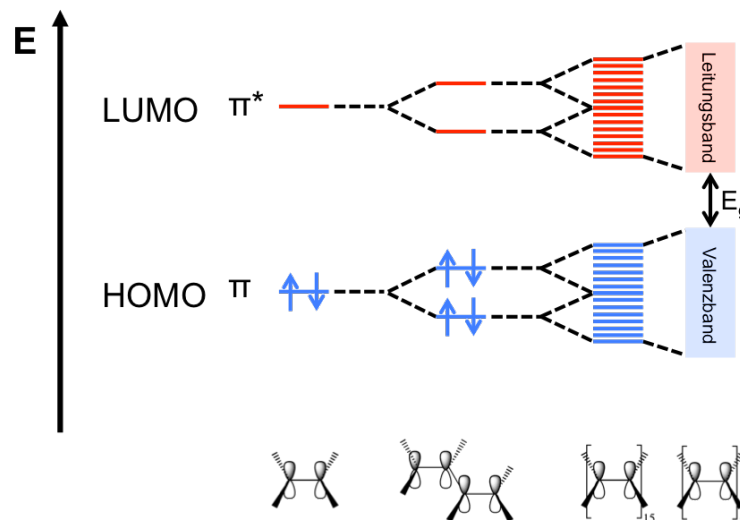
# 1. Einführung

## 1.1. Halbleitende Polymere und organische Elektronik

Die Grundlage der heutigen Polymerwissenschaften legten Karl Ziegler und Giulio Natta (Nobelpreis in Chemie 1963 „für Entdeckungen auf dem Gebiet der Chemie und Technologie der Hochpolymeren“) durch ihre Forschungen an Polymerisationkatalysatoren, sowie Paul Flory (Nobelpreis in Chemie 1974 „für seine sowohl theoretische als auch experimentell grundlegenden Leistungen in der physikalischen Chemie von Makromolekülen“) der mit seinen experimentellen und theoretischen Untersuchungen an Makromolekülen ebenfalls zu den Gründungspionieren dieses Gebiets zählt. Die Forschungen zu dieser Zeit beschränkten sich auf gesättigte Polymere, wodurch sie elektronisch gesehen Isolatoren darstellen.

Im Jahr 2000 erhielten Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa den Nobelpreis in Chemie „für die Entdeckung und Entwicklung von leitenden Polymeren“.<sup>1</sup>

Im Gegensatz zu den Arbeiten von Ziegler, Natta und Flory basieren leitende Polymere auf einem Gerüst aus konjugierten Doppelbindungen. Hierbei bilden sich durch die Kombination von  $p_z$ -Orbitalen aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff-, oder Heteroatomen delokalisierte bindende, bzw. antibindende Molekülorbitale ( $\pi$  bzw.  $\pi^*$ ), wie in Abbildung 1 am Beispiel von Ethen ( $C_2H_4$ ) gezeigt ist. Dieses System der kombinierten  $p_z$ -Orbitale lässt sich beliebig erweitern. So besitzt Butadien ( $C_4H_6$ ) zwei bindende und zwei antibindende Molekülorbitale, für Polyacetylene mit, wie in diesem Beispiel, einem Grundgerüst aus 15 Kohlenstoffatomen ergeben sich 15 bindende sowie 15 antibindende Molekülorbitale.



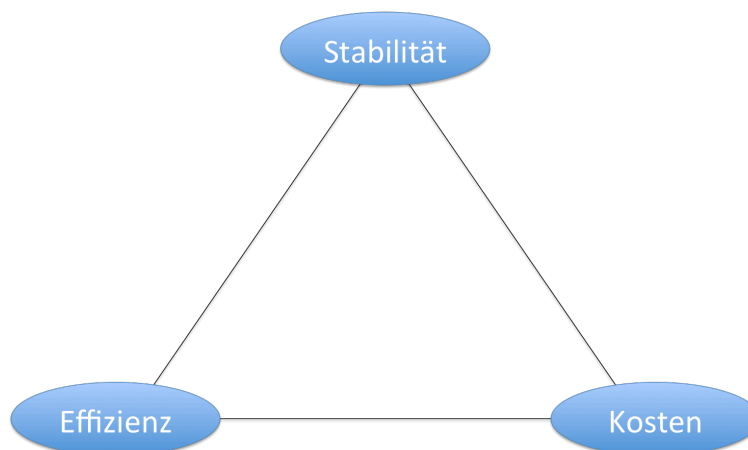
**Abbildung 1:** Ausbildung von Valenz- und Leitungsbandern halbleitender organischer Polymere. Abbildung wurde modifiziert nachgezeichnet <sup>2</sup>

Daraus folgt, dass je mehr  $p_z$ -Orbitale miteinander kombiniert werden, desto mehr delokalisierte bindende ( $\pi$ ) und antibindende ( $\pi^*$ ) Molekülorbitale gebildet werden bis im Fall eines Polymers sich aus den besetzten  $\pi$ -Molekülorbitalen ein gefülltes Valenzband, und aus den unbesetzten  $\pi^*$ -Molekülorbitalen sich ein ungefülltes Leitungsband bildet. Werden immer mehr  $p_z$ -Orbitale miteinander kombiniert, wird die Energie, die nötig ist um Elektronenübergänge zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) bzw. dem Valenz- und dem Leitungsband zu induzieren immer geringer. Dies bedeutet, dass die Bandlücke  $E_g$  mit steigender Konjugationslänge sinkt und bei ausreichender großer Konjugationslänge durch Anregung mit elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren Bereich überwunden werden kann. Erfolgt durch Absorption elektromagnetischer Strahlung die Anregung eines Elektrons in das Leitungsband, bildet sich ein Exziton, ein durch Coulomb-Wechselwirkung gebundenes Elektron-Loch Paar. Die Exzitonenbindungsenergie reduziert die Bandlücke des Polymers um genau diesen Betrag. Dies führt dazu, dass die optische Bandlücke  $E_{g, \text{opt}}$  die durch das

Absorptionsmaximum im UV/Vis Spektrum bestimmt werden kann kleiner ist als die Bandlücke  $E_g$ .

Entspricht die Energie, die notwendig ist die Bandlücke zu überwinden der Energie der elektromagnetischen Strahlung im sichtbaren Bereich, können Elektronenübergänge durch die Absorption von Sonnenlicht induziert werden. Diese Eigenschaft qualifiziert halbleitende organische Materialien für den Einsatz in organischen Solarzellen (OPV).<sup>3-8</sup> Neben dem Einsatz halbleitender Polymere in OPVs wird deren Einsatz ebenfalls in auf organischen Materialien basierenden Feldeffekt Transistoren (OFET)<sup>9</sup> und Leuchtdioden (OLED) gesehen.

Um einen großen Markt zu erreichen und erfolgreich elektrische Energie zu erzeugen müssen Photovoltaik Technologien drei wesentliche Anforderungen erfüllen.<sup>10, 11</sup> Wie in Abbildung 2 anhand des „Brabec Dreiecks“ gezeigt, muss die Technologie effizient und langlebig sein sowie niedrige Produktionskosten aufweisen.



**Abbildung 2:** Brabec Dreieck. Zusammenspiel von Stabilität, Effizienz und Kosten zur wirtschaftlichen Nutzung von Photovoltaik Technologien.

Während kristalline, auf Silizium basierende Solarzellen Lebensdauern von über 25 Jahren und Modul-Wirkungsgrade von 20 % aufweisen, sind deren Produktionskosten zu hoch. Dies liegt einerseits an den extrem hohen Temperaturen, die zur Herstellung benötigt werden und andererseits an der Notwendigkeit extrem reiner Fabrikationsbedingungen.<sup>12, 13</sup> Die auf Polymeren basierende Photovoltaik Technologie weist gegenüber der Silizium basierten Technologie komplementäre Eigenschaften auf. So bietet sie neben mechanischer Flexibilität und niedrigen Produktionskosten durch die Herstellung der Solarzellen aus Lösung niedrige Produktionstemperaturen und schnelle Produktionsmethoden wie „roll-to-roll“ (R2R) Beschichtung oder Drucken der Polymerlösung. Dies verdeutlicht den Vorteil der niedrigen Produktionskosten gegenüber der Silizium-basierten Technologie. Dagegen liegen deren Wirkungsgrade lediglich bei ungefähr 10 % und die Lebensdauern bei im besten Fall einigen Jahren.<sup>14</sup> Dies gilt allerdings nicht für die gut erforschten Materialien wie den thiophenbasierten Polymeren,<sup>5,15</sup> MDMO-PPV,<sup>16-18</sup> MEH-PPV<sup>19</sup> oder PEDOT:PSS.<sup>20, 21</sup> deren Wirkungsgrade und Lebensdauern deutlich unter den genannten Angaben liegen.

Dies verdeutlicht die Notwendigkeit, vor allem im Bereich der Stabilitäten<sup>5, 22-25</sup> sowie der Effizienzen<sup>26-29</sup> der Materialien grundlegende Forschung zu betreiben. Auch wenn die auf der Hand liegenden Vorteile wie Flexibilität, semi-Transparenz oder niedriges Gewicht für die auf Polymeren basierende Technologie sprechen, muss sie dennoch wirtschaftlich konkurrenzfähig zur anorganischen Technologie sein, um den erfolgreichen Markteintritt zu erreichen. Dazu müssen Modul-Lebensdauern von mindestens 15-20 Jahren erreicht werden,<sup>30</sup> was nur gelingen kann wenn die intrinsische Stabilität der Solarzellen deutlich erhöht wird. Um dies zu erreichen, ist eine detaillierte Kenntnis der Degradations-Ursachen sowie -Mechanismen unerlässlich, wobei die Mechanismen die zum Versagen der Solarzellen führen, vielseitig sind. So zählen hierzu unter anderem Änderungen der Morphologie der

aktiven Schicht, Diffusion von Sauerstoff und Wasser in die aktive Schicht, Delamination der organischen sowie anorganischen Schichten der Solarzelle und die Photo-Oxidation der organischen Materialien.

## 1.2. Motivation sowie Aufbau der Arbeit

Die hier vorgestellte Arbeit umfasst Untersuchungen zur intrinsischen Stabilität der aktiven Schicht einer organischen Solarzelle. Grundsätzlich untergehen organische Materialien, die Bestrahlung ausgesetzt sind photolytische sowie photochemische Reaktionen. Dabei sind die Ausmaße der Photo-Reaktionen nicht auf die Absorption von Licht beschränkt, sondern werden ebenfalls durch die Anwesenheit atmosphärischer Komponenten wie Sauerstoff und Wasser beeinflusst.<sup>23</sup> Zur Erhöhung der Stabilität der aktiven Schicht ist es notwendig die schädigenden Einflüsse so weit wie möglich von deren Materialien fern zu halten. Es ist jedoch nicht möglich, sie komplett gegen diese Einflüsse abzuschirmen ohne die Leistung der Solarzelle zu verringern. Die in dieser Arbeit vorgestellten Stabilitätsuntersuchungen decken ebendiese Einflüsse ab. Prinzipiell sind beide Komponenten der aktiven Schicht -das Polymer als p-Halbleiter sowie das Fulleren als n-Halbleiter- anfällig für Photo-Oxidationsprozesse. Daher sind beide Materialtypen Gegenstand der Stabilitätsuntersuchungen, die Inhalt dieser Arbeit sind. Da sich die Materialien bezüglich ihrer Stabilitäten gegenseitig beeinflussen,<sup>31</sup> werden diese Einflüsse, die sich letztendlich in der Stabilität der aktiven Schicht widerspiegeln, ebenfalls evaluiert. Wie bereits erwähnt gibt es heutzutage eine Vielzahl an Polymeren, die theoretisch in organischen Solarzellen ihren Einsatz finden könnten. Um ausreichend hohe Effizienzen für den Markteintritt zu erreichen, werden sogenannte „low band-gap“ Polymere eingesetzt die in der Lage sind, große Anteile des Sonnenlichts in elektrische Energie umzuwandeln. Ein prominenter Kandidat dieser Art von Polymeren ist PCPDTBT, welches Thema der hier vorgestellten Untersuchungen ist. Im Gegensatz zu den im vorherigen Kapitel genannten traditionellen halbleitenden Polymere wie P3HT oder MDMO-PPV, gibt es bis heute zu den low band-gap Polymeren noch keine ausreichend umfangreichen Stabilitätsuntersuchungen, um ihre Degradations-Ursachen genau zu bestimmen. Als

low band-gap Polymer ist PCPDTBT als „push-pull-System“ aufgebaut, es gehört wie PCPDTTBTT, PCPDTQ<sup>32</sup> und PCPDTTPD<sup>33</sup> zur Gruppe der auf Cyclopentadithiophen basierenden Polymere als Elektronendonator in organischen Solarzellen. Diese Polymere sind aus alternierenden elektronenreichen (Cyclopentadithiophen) und elektronendefizitären Sub-Einheiten wie Benzothiadiazol aufgebaut. Da lange Lebensdauern der Solarzellen erforderlich sind und damit verbunden intrinsisch stabile Polymere, ist es unabdingbar, deren Degradationsvorgang genau zu verstehen um in Zukunft eine große Bandbreite an stabileren, maßgeschneiderten Materialien synthetisieren zu können.

In den in dieser Arbeit vorgestellten Stabilitätsuntersuchungen wird FTIR-Spektroskopie genutzt, um die chemischen Änderungen im Polymer sowie dem Fulleren während des Photo-Oxidationsprozesses zu verfolgen. Mit dieser Technik ist es möglich, verschiedene Teile der Moleküle gezielt zu untersuchen die essentiell für organische Solarzellen sind. Hierzu gehören:

1. Die aliphatischen Seitenketten des Polymers, die für die Löslichkeit des Polymers entscheidend sind.
2. Das für die Erzeugung von elektrischer Energie verantwortliche  $\pi$ -konjugierte System des Polymers.
3. Entstehende Degradationsprodukte, vor allem der Carbonyl-Gruppen, um Hinweise auf den vorherrschenden Degradationspfad zu erhalten.

Somit ist es möglich, durch die Untersuchung der Photo-Oxidationskinetiken des Polymers den Startpunkt der Degradation auf dem Polymer zu identifizieren. Die Bedeutung der Identifikation des Startpunktes liegt darin begründet, dass bereits die anfängliche Degradation des Polymers erheblichen Einfluss auf den Ladungs-

Transport, sowie die -Extraktion der Solarzellen hat.<sup>34,35</sup> Ebenso erlaubt die Methode eine eingehende Evaluation des Einflusses der Anwesenheit des Fullerenes auf das Degradationsverhalten des Polymers, sowie des Degradationsverhaltens des reinen Fullerenes und als Komponente der aktiven Schicht.

Um die Stabilität der Polymere zu verbessern, muss der der Degradation zugrunde liegende Mechanismus genau untersucht werden, wobei dieser mitunter kontrovers diskutiert wird und stark von den untersuchten Materialien abhängt.<sup>22, 25, 36-42</sup> In diesem Zusammenhang fokussieren sich die Untersuchungen zur Photo-chemischen Stabilität halbleitender Polymere in Gegenwart von Sauerstoff auf zwei Grenzmechanismen. Während ein durch Superoxid-Radikal-Anionen<sup>24</sup> initiiertes Radikal-basierter Degradationsmechanismus typischerweise für Materialien wie poly(p-phenylenvinylene) (PPVs)<sup>43</sup> und P3HT diskutiert wird, gibt es bisher lediglich eine Studie, die den auf der Erzeugung von Singulett Sauerstoff basierenden Degradationsmechanismus diskutiert.<sup>44</sup> Daher wird dieser in den meisten Studien bisher als weniger bedeutsam beschrieben.<sup>45</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Degradationsmechanismus sowohl für das reine PCPDTBT als auch als Komponente in der aktiven Schicht untersucht. Weiterhin wird erläutert, worin der Einfluss der Anwesenheit des Fullerenes auf die Stabilität des PCPDTBT begründet liegt. Der Degradationsprozess wird hierzu mittels UV/Vis und Fluoreszenz-Spektroskopie verfolgt, da diese Methoden nützliche Werkzeuge zur Untersuchung der Intaktheit des  $\pi$ -konjugierten Systems, sowie der Anzahl der langlebigen angeregten Zustände darstellen. In Kombination bieten die Methoden eine detaillierte Einsicht in das Degradationsverhalten von PCPDTBT und lassen Rückschlüsse auf verschiedene Degradationsprozesse während der Photo-Oxidation des Polymers zu.



Neben der Untersuchung der intrinsischen Stabilität halbleitender Polymere mit dem Ziel zukünftig stabilere Materialien zu erhalten, ist die Erforschung von flexiblen Verkapselungen für Solarzellen der zweite Stützpfiler um Modul Lebensdauern von 15 Jahren und mehr zu erreichen. In diesem Zusammenhang ist es erforderlich, Materialien mit hohen Sperreigenschaften gegenüber schädigenden Einflüssen wie Sauerstoff und Wasserdampf zu entwickeln, die gleichzeitig jedoch günstig herzustellen und einfach verarbeitbar sein sollten. Ein möglicher Ansatz zur Lösung dieser Herausforderung ist die Copolymerisation von Polyethylenterephthalat (PET) mit Polyethylnaphthalat (PEN), deren Copolymere im Vergleich zu reinem PET verbesserte mechanische<sup>46</sup> sowie Sperreigenschaften<sup>47</sup> aufweisen. Zur weiteren Steigerung der Sperreigenschaften von Verkapselungsmaterialien kann eine Nanofunktionalisierung, die Einbettung von Schichtsilikaten in die Polymerfolie, erfolgen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine auf Fluoreszenzquenching basierende Methode entwickelt um zuverlässig und schnell die Sperreigenschaften von Polymerfolien gegenüber Sauerstoff zu quantifizieren.

Eine zuverlässige Verkapselung der Solarzelle beinhaltet die Verklebung der Barrierefolie mit der Solarzelle. Neben der Eigenschaft, dass der Klebstoff nicht mit der Solarzelle reagieren darf, sollte er möglichst, wie die Barrierefolie selbst, ebenfalls eine Sperrwirkung gegen schädigende Einflüsse aufweisen.

Äquivalent zur Quantifizierung der Sperreigenschaften der Barrierefolien wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubt die Wasserdiffusion durch den Klebstoff zu quantifizieren.

## 2. Grundlegende Konzepte und Theorien

### 2.1. Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung

Trifft elektromagnetische Strahlung auf Materie kann prinzipiell zwischen 3 unterschiedlichen Wechselwirkungen unterschieden werden:

- 1) Absorption (A),
- 2) Transmission (T), sowie
- 3) Reflektion (R) der Strahlung

Im Fall der Absorption elektromagnetischer Strahlung durch die Materie wird die Intensität der einfallenden elektromagnetischen Strahlung  $I_0(\lambda)$  durch Absorption der Materie verringert. Der Intensitätsabfall innerhalb der Materie verläuft hierbei exponentiell. Nach Durchtreten der Materie besitzt die Strahlung nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz, die Intensität  $I(\lambda)$ .

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d} \quad \text{Gl.1}$$

Hierbei bezeichnet  $\varepsilon_\lambda$  den molaren dekadischen Extinktionsskoeffizienten,  $c$  die Konzentration der Probe und  $d$  die entsprechende Schichtdicke. In der Spektroskopie werden die Werte der eingestrahnten Intensitäten mit denen nach dem Durchtritt durch die Probe verglichen. Wird dies mit allen Wellenlängen gemacht, erhält man daraus das Extinktionsspektrum, wobei gilt:

$$E_\lambda = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad \text{Gl.2}$$

Die Absorption der Strahlung kann in der Materie, je nach Energiegehalt der Strahlung, zur Anregung von Rotationen, Schwingungen und Elektronen auf höherliegende Energieniveaus führen. Bei der Verwendung höherenergetischer Strahlung wie z.B. extremem UV oder Röntgenstrahlung können Elektronen der Probe bis oberhalb des Vakuumniveaus angehoben werden und damit aus der Probe austreten.

Die Summe der Intensitäten der unterschiedlichen Wechselwirkungen der Strahlung mit der Materie, der Absorption (A) der Transmission (T) und der Reflektion (R), deren Einzelbeträge wie folgt beschrieben werden können

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad T = \frac{I_T}{I_0} \quad R = \frac{I_R}{I_0} \quad \text{Gl.3}$$

ist gleich der Intensität der einfallenden Strahlung auf die Materie  $I_0(\lambda)$ . Dementsprechend gilt.

$$1 = A + T + R \quad \text{Gl.4}$$

## 2.2. Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

In einer ersten Näherung kann die Schwingung eines Moleküls mithilfe des harmonischen Oszillators beschrieben werden. Die Schwingungsanregung eines Moleküls erfolgt durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung im Bereich von  $10^{-3}$  m bis  $7.8 \times 10^{-7}$  m. Das Lambert-Beer'sche Gesetz (Gl.1) beschreibt hierbei das Absorptionsverhalten des Moleküls. Hierbei trifft Strahlung der Intensität  $I_0(\lambda)$  auf eine Probe (gasförmig, flüssig oder fest). Beim Durchtritt durch eine Probe der Dicke  $d$  wird ein Teil der Intensität, abhängig von der Konzentration  $c$  des Stoffes und des Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_\lambda$  absorbiert und die restliche Intensität transmittiert  $I(\lambda)$ .

Die quantenmechanische Betrachtung des Schwingungsmodells zeigt, dass die Energie-Eigenwerte für die potentielle Energie nicht kontinuierlich sind, sondern gequantelt mit den Schwingungsenergieeigenwerten

$$E_{vib} = h \cdot \nu \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Gl.5}$$

mit den Schwingungsquantenzahlen  $v$  vorliegen, und die Nullpunktsenergie  $\frac{1}{2}h\nu$  für  $v = 0$  aufweisen. Dieses Modell beschreibt die Realität allerdings nicht ausreichend, da das Modell einerseits bei einer endlichen Energie eine Kernfusion voraussagt, was durch den Schnittpunkt der Potentialkurve mit der Ordinate beschrieben wird und andererseits einen Bindungsbruch bei unendlicher Energie vernachlässigt. Um diese Unstimmigkeiten des Modells zu korrigieren, wurde das Modell des anharmonischen Oszillators eingeführt, dessen Potentialverlauf nicht mehr Parabelförmig verläuft, sondern dem das analytische Modell des Morse-Potentials zugrunde liegt.

$$E(r) = D_e \left( 1 - e^{-a(r-r_e)} \right)^2 \quad \text{Gl.6}$$

Für die Infrarot-Aktivität von Schwingungen, deren Anzahl sich durch

$$F = 3N - 5 \text{ bzw. } 6 \quad \text{Gl.7}$$

für lineare bzw. gewinkelte Moleküle berechnen lässt, müssen jedoch noch weitere Voraussetzungen erfüllt sein. So muss sich das elektrische Dipolmoment ( $\mu_{el} = q \cdot d$ ) während der Schwingung ändern und das Übergangsmoment ungleich Null sein. Weiterhin muss die Resonanzbedingung erfüllt sein, die besagt, dass die Energie des einfallenden Photons der Energiedifferenz der beteiligten Energieniveaus entsprechen muss.

Die Anregung in höher gelegene Schwingungs-Energieniveaus hängt wie in Gl. 5 gezeigt wurde von der Eigenfrequenz der molekularen Schwingung,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Gl.8}$$

mit der Kraftkonstante  $k$  der Bindung und der reduzierten Masse,

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{Gl.9}$$

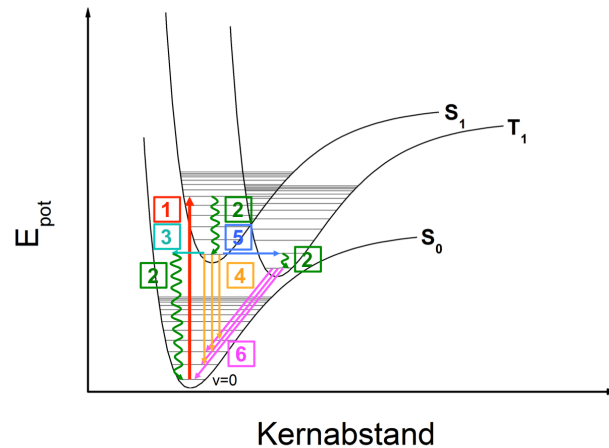
ab. Dies bedeutet, dass die Energielage der Schwingungsniveaus von der direkten chemischen Umgebung der schwingenden Massen abhängt und die Infrarot-Spektroskopie somit zu einer wertvollen Methode zur Strukturuntersuchung macht. Hierbei ist von großem Vorteil, dass sich funktionelle Gruppen wie Methyl- oder Methylenschwingungen durch ihre spektrale Position von funktionellen Gruppen wie Carbonylen oder Alkenen unterscheiden. Prinzipiell ist es außerdem möglich innerhalb der Gruppe der Carbonyle aufgrund ihrer chemischen Umgebungen und somit verschiedenen Energielagen zwischen funktionellen Gruppen wie Ketonen,

Aldehyden und Estern zu unterscheiden. In der Realität stellt sich dies allerdings aufgrund sehr ähnlicher Kraftkonstanten und Wechselwirkungen mit der umgebenden Matrix als schwierig dar und wird daher meist mittels Derivatisierung der funktionellen Gruppen realisiert.<sup>48</sup>

### 2.3. UV/Vis Spektroskopie

Absorbieren organische halbleitende Moleküle Licht im Spektralbereich von ca. 150 nm bis 1000 nm, also im ultravioletten (UV), sichtbaren (Vis) sowie bis in den nahen infraroten (NIR) Teil des elektromagnetischen Spektrums, werden Elektronenübergänge angeregt. Neben den Elektronenübergängen werden bei der Absorption von UV-, Vis- und NIR-Strahlung ebenfalls Schwingungs- und/oder Rotationsübergänge mit angeregt, da die Energiedifferenzen zwischen den beteiligten Niveaus geringer sind im Vergleich zu den Elektronenübergängen. Grundsätzlich erfolgen bei der UV/Vis-Spektroskopie Elektronenübergänge im elektronischen Grundzustand vom HOMO aus. Im Gegensatz dazu liegt das System bezüglich der Besetzung der Rotations- und Schwingungsniveaus nicht zwangsläufig im Grundzustand vor, da bei Raumtemperatur bereits eine gewisse Besetzung der angeregten Niveaus vorliegt. Bei Kenntnis der Rotations- und Schwingungsniveau Energielagen können die jeweiligen Besetzungen über die Boltzmann-Statistik abgeschätzt werden.

Aufgrund der großen Anzahl an Energieniveaus eines organischen halbleitenden Moleküls, können zwischen den Niveaus verschiedene Primärprozesse stattfinden. Diese Primärprozesse sind in Abbildung 3 schematisch in einem Potentialdiagramm dargestellt. Allgemein wird aufgrund der Spin-Multiplizität bei den Elektronenniveaus zwischen Singulett- (antiparallele Spins,  $S_x$ ) und Triplett-Zuständen (parallele Spins,  $T_x$ ) unterschieden. Hierbei ist  $T_1$  das niedrigstenergetische Triplettniveau, da ein hypothetisches  $T_0$ -Niveau gegen das Pauli-Verbot verstoßen würde.



**Abbildung 3:** Potentialdiagramm. Dargestellt sind die Prozesse: Elektronenanregung (1), thermische Äquilibration (2), internal conversion (3), Fluoreszenz (4), intersystem crossing (5) und Phosphoreszenz (6)

Ausgehend vom elektronischen Grundzustand wird ein Elektron durch Absorption elektromagnetischer Strahlung in ein höher gelegenes Elektronenniveau angehoben (1). Dabei kann sich das Elektron, je nach eingestrahelter Energie nach der Anregung auch in einem angeregten vibronischen Zustand befinden.

Anschließend an die Anregung in ein kurzlebigen angeregtes Elektronen-, Schwingungs- und Rotations-Niveau, relaxiert das System strahlungslos in den langlebigen Schwingungsgrundzustand des Elektronen-Niveaus  $S_1$  (2). Voraussetzung für diese thermische Äquilibration (TE) ist das Vorhandensein von Molekülen, die die entsprechende Energie durch Stöße aufnehmen können. Abhängig davon in welches Elektronen-Niveau  $S_x$  das Elektron ursprünglich angeregt wurde, findet während der Relaxation zusätzlich zur TE eine innere Umwandlung (IC) zwischen



den beteiligten elektronischen Niveaus, äquivalent zur in der Abbildung gezeigten IC (3), zum Erreichen des Niveaus  $S_1$  statt.

Da der Zustand  $S_1$ , der nach der TE (2) erreicht wird vergleichsweise langlebig ist, können von diesem Niveau ausgehend verschiedene Prozesse ablaufen.

- Eine innere Umwandlung (IC) in ein angeregtes vibronisches Niveau von  $S_0$  mit anschließender TE (3,2).
- Fluoreszenz (4), dem Übergang des Elektrons vom angeregten elektronischen Niveau in den elektronischen Grundzustand unter Abgabe elektromagnetischer Strahlung.
- Intersystem crossing (ISC; 5), dem Übergang des Elektrons in ein Niveau unterschiedlicher Multiplizität.
- Photo-Reaktionen. Dieser Punkt ist von zentraler Bedeutung, da dieser Primärprozess eine der Grundlagen der Photo-Degradation von Polymeren ist.
- Homogener (Austausch zwischen Molekülen) oder Heterogener (Austausch zwischen beispielsweise Molekül und Elektrode) Elektronentransfer, wobei innerhalb des homogenen Elektronentransfers zusätzlich zwischen inter- und intramolekularem Elektronentransfer unterschieden wird.

Voraussetzung für die Absorption elektromagnetischer Strahlung durch ein Molekül und somit für die UV/Vis Spektroskopie, ist ein von null verschiedenes Übergangsmoment  $R$ .

$$R_{fi} = \langle \psi_f | \hat{\mu}_{el} | \psi_i \rangle \quad \text{Gl.10}$$

Hierbei kann  $\psi$  durch  $\psi_{el}$ ,  $\psi_{vib}$  und  $\psi_{rot}$  angenähert werden, wobei der elektrische Dipoloperator  $\mu_{el}$  lediglich auf den elektronischen Teil der Wellenfunktion und die

daran gekoppelte Schwingung wirkt. Daraus ergibt sich für die Absorption, dass sich der Drehimpuls während eines Übergangs ändern muss ( $\Delta l = \pm 1$ ), der Spin  $S$  bzw. die Multiplizität  $M$  dagegen erhalten bleiben muss ( $S = \text{konst.}; M = 2S + 1 = \text{konst.}$ ). Weiterhin gilt das Laporte-Verbot nach dem Übergänge lediglich zwischen Orbitalen unterschiedlicher Parität erlaubt sind ( $u \leftrightarrow u; g \leftrightarrow g$ ), sowie das Symmetrie-Verbot das besagt, dass Übergänge nur dann erlaubt sind, wenn sich die Symmetrie der beteiligten Wellenfunktionen nicht ändert ( $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^+; \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ ).

Aufgrund der Spin-Bahn Kopplung bei mehratomigen Molekülen gelten die drei letzten Auswahlregeln in diesen Fällen jedoch nicht streng.

Um die Feinstruktur eines UV/Vis Spektrums zu verstehen wird das Frank-Condon Prinzip herangezogen. Es besagt, dass sich die Atomkerne der beteiligten Moleküle während der Anregung nicht bewegen, da die Zeitdauer der Anregung mit ca.  $10^{-15}$  Sekunden zu kurz für eine signifikante Kernbewegung ist. Dies ist die Grundlage der Born-Oppenheimer Näherung. Der Elektronen-Übergang kann daher mit einer Senkrechten gezeichnet werden. Des weiteren wird der Übergang zwischen den Schwingungsniveaus als am wahrscheinlichsten betrachtet, bei dem der größte Überlapp der Wellenfunktionen auftritt.

## 2.4. Fluoreszenz-Spektroskopie und Stern-Volmer Gleichung

Komplementär zum Übergang zwischen elektronischen Niveaus durch Absorption von Strahlung wie im vorherigen Kapitel beschrieben, kann der Übergang des Schwingungs-Grundzustandes eines angeregten elektronischen Zustandes ( $S_x^0$ ) in den elektronischen Grundzustand ( $S_0^v$ ) unter Emission von Strahlung erfolgen. Verläuft dieser Übergang unter Spin-Erhaltung, also ausgehend von einem elektronisch angeregten Singulett-Zustand wird er als Fluoreszenz bezeichnet, wohingegen der Übergang ausgehend von einem Triplett Niveau Phosphoreszenz genannt wird.

Nach der Regel von Kasha erfolgt die Emission von Strahlung (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) mit einer signifikanten Quantenausbeute lediglich aus den niedrigsten angeregten Zuständen heraus, was sich auch darin zeigt, dass Emissionsspektren nicht von der Anregungswellenlänge abhängen.

Betrachtet man den Übergang von  $S_1^0 \rightarrow S_0^v$  kann für die Erklärung der Feinstruktur des Emissionsspektrums wie bei der Absorption wieder das Frank-Condon Prinzip herangezogen werden, wonach die wahrscheinlichsten und damit intensivsten Übergänge zwischen Schwingungsniveaus zu beobachten sind, zwischen denen der größte Überlapp der Wellenfunktionen besteht.

Maßgebend für die Intensität der Photolumineszenz ist die Anzahl absorbiertes Photonen sowie die Quantenausbeute  $QE_{PL}$  (Verhältnis der Anzahl der emittierten sowie der absorbierten Photonen) des entsprechenden Übergangs. Mit Hilfe des Lambert Beer'schen Gesetzes und bei Kenntnis der Quantenausbeute lässt sich die Photolumineszenzintensität  $I_{PL}$  bei bekannter Einstahlungsintensität  $I_0$ , Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_\lambda$ , Schichtdicke  $d$  und Konzentration  $c$  des Photolumineszierenden Materials berechnen nach:

$$I_{PL} = (1 - 10^{-\varepsilon_\lambda c d}) \cdot I_0 \cdot QE_{PL} \quad \text{Gl.11}$$

Neben der Fluoreszenz gibt es weitere Prozesse, die zu Übergängen von angeregten elektronischen Zuständen in den elektronischen Grundzustand führen. Neben der bereits erwähnten inneren Umwandlung gefolgt von einer thermischen Äquilibration kann der Übergang durch Quenching des angeregten Zustandes erfolgen. Hierbei wird zwischen statischem und dynamischem Quenching unterschieden. Allgemein kann der Quenchingprozess mittels der Stern-Volmer Gleichung

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV} \cdot [Q] \quad \text{Gl.12}$$

mit  $F_0$  als die Fluoreszenzintensität in Abwesenheit des Quenchers, der Fluoreszenzintensität  $F$  in Anwesenheit des Quenchers, der Quencherkonzentration  $[Q]$  sowie der Stern-Volmer Konstante  $K_{SV}$  beschrieben werden.

Das statische Quenching der Fluoreszenz erfolgt durch eine Komplexbildung zwischen Fluorophor und Quencher. Bei diesem Prozess wird durch die Komplexbildung die Anzahl der anregbaren Fluorophore reduziert und es folgt daraus eine verminderte Fluoreszenzintensität. Im Fall des rein statischen Quenchings kann die Stern-Volmer Konstante gemäß dem Massenwirkungsgesetz berechnet werden:

$$K_{SV} = K_s = \frac{[FQ]}{[F] \cdot [Q]} \quad \text{Gl.13}$$

Hierbei beschreibt  $K_s$  das chemische Gleichgewicht der Komplexbildung zwischen Fluorophor und Quencher.

Im Gegensatz zum statischen Quenching erfolgt die Deaktivierung beim dynamischen Quenching nicht durch Komplexbildung und damit Reduzierung der anregbaren Fluorophore sondern durch Stöße des Fluorophors mit Quenchern, daher wird diese Art des Quenching auch als Stoßlöschung bezeichnet. Anwendung findet

das dynamische Quenching in Sauerstoffoptoden, wobei Sauerstoffkonzentrationen mit hoher Sensitivität bestimmt werden können. Die Stern-Volmer Konstante im Falle des dynamischen quenchings berechnet sich durch:

$$K_{SV} = K_d = \tau_0 \cdot k_q \quad \text{Gl.14}$$

Die bimolekulare Quenchingkonstante  $k_q$  kann ihrerseits wiederum aus der Lebenszeit des Fluorophors in Abwesenheit  $\tau_0$ , sowie der Lebenszeit in Anwesenheit  $\tau$  eines Quenchers in Abhängigkeit von dessen Konzentration bestimmt werden:

$$k_q = \frac{1}{[Q]} \cdot \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad \text{Gl.15}$$

## 2.5. Quantenmechanische Methoden

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT), für deren Entwicklung Walter Kohn 1998 den Nobelpreis für Chemie erhielt („für seine Entwicklung quantenchemischer Methoden“), ist ein Verfahren zur Berechnung der physikalischen Eigenschaften von Molekülen und Festkörpern. Die Bedeutung der DFT liegt in der geänderten Ansatzweise zur Lösung der vollständigen Schrödinger-Gleichung eines Vielelektronensystems. Anstatt der Beschreibung der einzelnen Elektronen wird bei dieser Theorie auf die Beschreibung der Elektronendichte übergegangen. Der Grundzustand eines Systems aus  $N$  Elektronen ist nach dem Hohenberg-Kohn-Theorem<sup>49</sup> durch die ortsabhängige Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  bestimmt. Ist durch die DFT die ortsabhängige Elektronendichte berechnet, können daraus alle weiteren Eigenschaften berechnet werden, sie sind demnach Funktionale der Dichte.

Die Kohn-Sham-Gleichungen liefern hierbei den Ansatz zur Berechnung der Elektronendichte<sup>50,51</sup>

$$\hat{h}^{KS}|\phi_i\rangle = \epsilon_i|\phi_i\rangle \quad \text{Gl.16}$$

mit

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2(i) + v_s(i) \quad \text{Gl.17}$$

wobei

$$v_s(i) = v(r_i) + \int \frac{\rho(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_j + V_{XC} \quad \text{Gl.18}$$

ist. Hierbei repräsentiert  $v(r_i)$  die Elektron-Kern-Anziehung,  $\int \frac{\rho(r_j)}{|r_i-r_j|} dr_j$  die Elektron-Elektron-Coulomb-Abstoßung und  $V_{XC}$  das Austausch-Korrelations-Potenzial. Bei diesem Potenzial wird zwischen Austausch- (X) und Korrelationsanteilen (C) unterschieden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Hybridfunktional B3LYP (Beckes 3-Parameter-Austauschfunktional (B3)<sup>52</sup> in Kombination mit dem Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr (LYP)<sup>53</sup>) verwendet.

Als Basis werden double zeta Gaussfunktionen gewählt, die um Polarisationsfunktionen erweitert werden (6-31G(d,p)).

## 2.6. Stabilität organischer Solarzellen

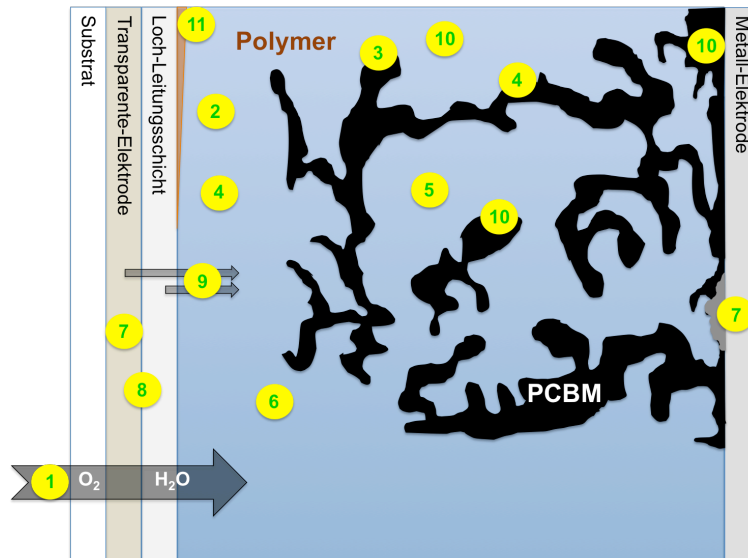
### 2.6.1. Einteilung der Stabilitätsuntersuchungen

Im Gegensatz zu anorganischen, auf Silizium basierenden Solarzellen, degradieren Polymer- und organische Solarzellen unter Bestrahlung sowie im dunklen. Die Gründe hierfür sind vielfältig und längst noch nicht komplett erforscht und verstanden. Grundsätzlich kann man die Gründe für die Degradation von organischen Solarzellen in chemische sowie physikalische und mechanische Degradation unterteilen. Um die Vielfältigkeit der Ursachen und Prozesse, die zur Degradation von organischen Solarzellen führen zu demonstrieren, ist in Abbildung 4 der Querschnitt einer schematischen bulk-heterojunction Solarzelle samt möglicher Angriffspunkte gezeigt.

Zu der chemischen Degradation zählen hierbei Prozesse wie

- die Diffusion von Sauerstoff und Wasser (Abbildung 4, 1) in die Solarzelle.<sup>54</sup>
- die Besetzung von Triplett-Zuständen aus dem angeregten Zustand des Polymers, sowie aus charge-transfer-Zuständen an den Polymer-Fulleren Grenzflächen.<sup>55</sup> (2,3)
- die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff (4)<sup>44</sup> und daraus resultierend Photo-Chemie und Photo-Oxidation der organischen Materialien (5).
- die Dotierung der Polymere durch Lichteinfluss unter Anwesenheit von Sauerstoff (6) wodurch eine Verschiebung der an der Stromerzeugung beteiligten Energieniveaus erfolgt.<sup>56</sup>





**Abbildung 4:** Schematische Darstellung einer bulk-heterojunction Solarzelle. Die Ziffern 1 bis 11 repräsentieren die unterschiedlichen Degradationsursachen der Solarzelle.

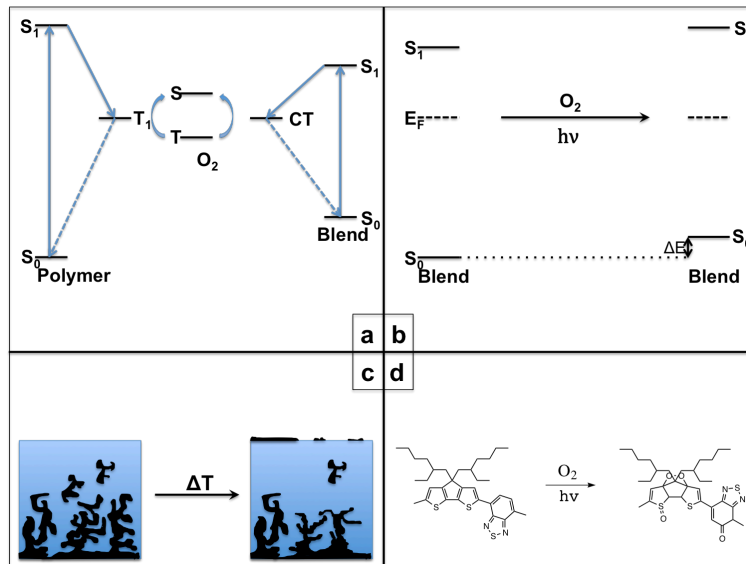
Weitere Prozesse, die zur Degradation der Solarzelle führen können, involvieren ebenfalls die Elektroden sowie die Elektronen- und/oder Lochleitungsschichten.<sup>54</sup>

- Diese Schichten können ihrerseits durch Oxidation degradieren (7).
- Es besteht die Möglichkeit von chemischen Reaktionen zwischen den Schichten (8).
- Diffusion von Metall-Ionen aus den Elektrodenmaterialien und Protonen aus den Lochleitungsschichten (9) in das aktive Material bewirken die Degradation der aktiven Schicht.

Demgegenüber stehen die physikalischen und mechanischen Degradationsmechanismen wie z.B.

- Änderungen der Morphologie der organischen Materialien (10)
- Delamination (11) der verschiedenen organischen und anorganischen Schichten.

Um näher auf einige der Degradationsursachen einzugehen, sind in Abbildung 5 schematisch vier dieser Ursachen dargestellt. In Abbildung 5a ist die Erzeugung von hochreaktivem Singulett Sauerstoff gezeigt, der sofort nach seiner Erzeugung mit dem Polymer reagiert. Die Photo-induzierte Dotierung, wie in Abbildung 5b gezeigt, verringert durch das Anheben des  $S_0$  Zustandes die Leerlaufspannung der Solarzelle. Änderungen in der Morphologie der bulk-heterojunction Solarzelle, wie in Abbildung 5c gezeigt, verringern beispielsweise die Grenzfläche zwischen Polymer und Fulleren, infolgedessen weniger freie Ladungsträger entstehen. Abbildung 5d zeigt schematisch die Photo-Oxidation von Polymeren. Die Zerstörung des  $\pi$ -konjugierten Systems gilt hierbei als einer der Hauptgründe für die Degradation des aktiven Materials.<sup>57-59</sup>



**Abbildung 5:** Erzeugung von Singulett Sauerstoff (a), Photo-induzierte Dotierung (b), Änderung der Morphologie (c), Photo-Oxidation des Polymers (d).

Aufgrund der Vielfalt und Komplexität der verschiedenen an der Degradation beteiligten Schichten und Materialien haben sich in der Erforschung der Stabilität von organischen Solarzellen drei große Forschungsbereiche herauskristallisiert.

- **Stabilität der** verwendeten organischen und anorganischen **Materialien**.
- **Stabilität der Solar-Zellen**, wobei das Hauptaugenmerk hier auf dem Abfall der Leistung liegt
- **Stabilität von Solar-Modulen**, die sich vor allem mit der Degradation der einzelnen Bauteile wie Stromanschluss, elektrische Verbindungen und der Verkapselung beschäftigt.

Obwohl die drei Gebiete unter dem gemeinsamen Thema der Stabilität organischer Solar-Zellen zusammengefasst sind, sind die Informationen über die Stabilitäten, die gesammelt werden völlig unterschiedlich. Daher ist die Bandbreite, der in diesem Bereich verwendeten Analysemethoden generell sehr groß.

### 2.6.2. Degradationsmechanismen in der Photo-Oxidation von Polymeren

Die Photo-Oxidation von Polymeren basiert auf der Absorption von Licht. Hierbei gilt, dass das Degradationspotential durch ihre Fähigkeit Licht zu absorbieren, sowie die Verfügbarkeit von Reaktionswegen für Photo-chemische Reaktionen abhängt. Diesen Zusammenhang gibt das Grotthuss-Draper Gesetz wieder, das besagt, dass lediglich diejenigen Photonen signifikant an der chemischen Änderung der Polymere beteiligt sind, die absorbiert werden. Im Bereich der ultravioletten und sichtbaren Strahlung liegen die Photonenenergien im Bereich der Bindungsbruchenergien kovalenter Bindungen von Polymeren.<sup>60</sup> Jedoch laufen Bindungsbrüche in der Photo-Oxidation von Polymeren gewöhnlich nicht über eine Photolyse der Bindungen, sondern vielmehr über eine Reihe von Photo-chemischen Teilschritten wie Anregung in einen elektronisch angeregten Zustand, den Energietransfer auf andere Moleküle sowie Oxidationen der Polymere ab. Dies bedeutet, dass nicht nur die Photonen zur Photolyse beitragen, deren Energie für den Bindungsbruch ausreichend ist, sondern auch Photonen, deren Energie niedriger ist. Deren Energie muss lediglich zur Anregung der Polymere ausreichen.

Nach der Absorption von elektromagnetischer Strahlung relaxiert das Polymer rasch in den Zustand  $S_1$ , wie bereits in Abschnitt 2.3 besprochen wurde. Ausgehend von  $S_1$  stehen Polymeren eine Vielzahl von Photo-chemischen Reaktionswegen<sup>61</sup> offen, deren ausführliche Besprechung über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht. Generell nimmt die Anzahl der möglichen Photo-chemischen Reaktionen von Polymeren mit steigender Energie der eingestrahnten Photonen zu.

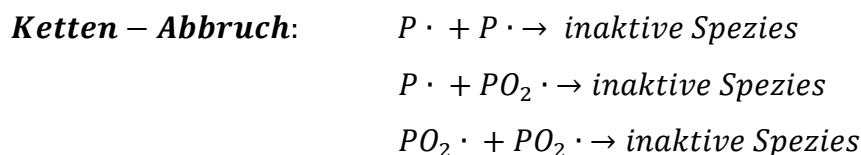
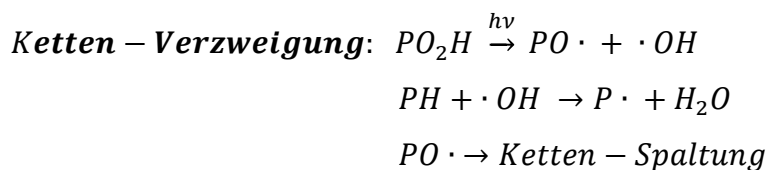
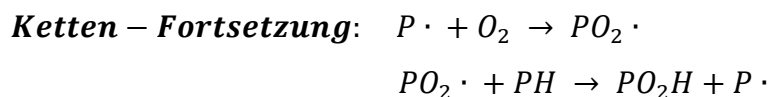
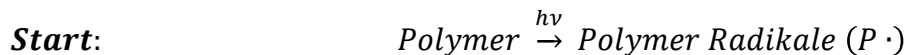
Bezüglich der Absorption der Photonen gilt das größte Interesse dem Bereich des elektromagnetischen Spektrums, das von der Sonneneinstrahlung abgedeckt wird und sich von ungefähr 300 nm - 2500 nm erstreckt. Im Gebiet der Photo-Oxidation von

Polymeren wird zwischen zwei Grenzmechanismen unterschieden die im folgenden verkürzt erläutert werden.

### 1) Radikal basierte Photo-Oxidation

Die Photostabilitäten kommerziell wichtiger Polymere wie Polyethylen (PE), Polyethylenterephthalat (PET) oder Polypropylen (PP) wurden in den letzten Jahrzehnten aufgrund ihrer großen Verbreitung in der Verpackungs- und Getränkeindustrie ausführlich studiert. Aufgrund der optischen Transparenz der Polymere, sind sie nicht in der Lage Photonen des sichtbaren Bereichs des Solaren Spektrums zu absorbieren, dennoch absorbieren diese Polymere UV-Strahlung  $< 320$  nm. Es zeigte sich, dass die Degradationen dieser Materialien auf einem Radikal-Ketten-Mechanismus basieren. Diese Art von Mechanismus, in deren Verlauf sich Carbonyl-Gruppen auf dem Polymer bilden, ist wie in Schema 1 abgebildet durch vier Grundlegende Schritte charakterisiert: dem Reaktionsstart, der Ketten-Fortsetzung, der Ketten-Verzweigung sowie dem Ketten-Abbruch.

Im ersten Schritt der Reaktion werden durch Absorption von Photonen Bindungsbrüche im Polymer und somit Radikale erzeugt. In der Literatur werden für den Anfangsschritt des Mechanismus in vielen Fällen die Photolyse von aus der Synthese im Polymer verbliebenen Verunreinigungen, wie beispielsweise für Stille-Kupplungen verwendete Organozinn-Verbindungen<sup>62</sup> diskutiert. Der genaue Grund für die Erzeugung der allerersten Radikale ist allerdings nicht immer bekannt.<sup>61</sup> Haben sich Polymer-Radikale gebildet, reagieren diese mit Sauerstoff zu Peroxy-Radikalen die anschließend zu Hydroperoxiden weiterreagieren. Hydroperoxide sind ihrerseits wiederum Photo-aktiv und bilden Polymer-Sauerstoff-Radikale ( $PO \cdot$ ) die ihrerseits zum Kettenbruch führen.

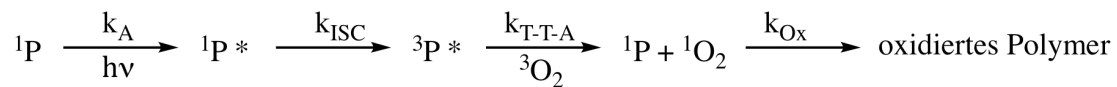


**Schema 1:** Schematische Darstellung der Stufen der Photo-Oxidation von Polymeren nach einem Radikal Ketten Mechanismus: 1) Start, Radikal Erzeugung; 2) Ketten Fortsetzung; 3) Ketten Verzweigung und 4) Ketten Abbruch.

Der Effekt der Photo-Oxidation erfolgt in der Regel simultan mit einer thermischen Oxidation des Polymers, wobei sich beide Effekte gegenseitig verstärken können. Allerdings spielt die thermische Oxidation unter Umgebungs- oder Labor-Bedingungen eine untergeordnete Rolle. Neben den hier genannten transparenten Polymeren wurde in jüngster Zeit festgestellt, dass ebenfalls bei einigen halbleitenden Polymeren, wie in dünnen Filmen von P3HT und Si-PCPDTBT die Radikal-Basierte Degradation der Haupt-Reaktionsweg der Photo-Oxidation ist.<sup>63, 64</sup>

## 2) Photo-Oxidation aufgrund der Erzeugung von Singulett-Sauerstoff

Im Gegensatz zu den oben besprochenen transparenten Polymeren weisen halbleitende Polymere ausgedehnte  $\pi$ -konjugierte Systeme auf, die dazu führen, dass die Materialien starke Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufweisen. Holdcroft und Abdou stellten Anfang der 1990er Jahre bereits fest, dass die Photo-Degradation von Polymeren wie P3HT in Lösung zu einem Ausbleichen (sog. Photo-bleaching) sowie zu Kettenbrüchen führt.<sup>65,66</sup> Hierbei wird der Kettenbruch auf einen Radikal-Ketten-Mechanismus wie oben besprochen zurückgeführt. Das Ausbleichen dagegen auf die Erzeugung von Singulett Sauerstoff,  $O_2 (^1\Delta_g)$ , dessen Sensibilisierung gewöhnlicher Weise durch eine Triplett-Triplett-Annihilierung erfolgt, wie in Schema 2 dargestellt ist.



**Schema 2:** Kinetisches Schema der Erzeugung von Singulett Sauerstoff durch Triplett-Triplett Annihilierung und anschließender Oxidation des Polymers. Grundzustand des Polymers  ${}^1P$ , angeregtes Polymer  ${}^1P^*$ , angeregter Triplett Zustand des Polymers  ${}^3P^*$ . Ratenkonstanten der Absorption  $k_A$ , des intersystem-crossing  $k_{ISC}$ , der Triplett-Triplett Annihilierung  $k_{T-T-A}$  und der Polymer Oxidation  $k_{Ox}$ .

Im Fall von P3HT scheint dies allerdings unwahrscheinlich, da dessen Quantenausbeute für die Triplett Erzeugung sehr gering ist ( $<10^{-6}$ ).<sup>67</sup> Eine weitere mögliche Erklärung für die Erzeugung von Singulett Sauerstoff liefert die Dissoziation eines angeregten charge-transfer-Komplexes, wie in Schema 3 gezeigt.<sup>67</sup>





## 2.7. Bestimmung kinetischer Kenngrößen der Polymer Degradation

Die Photo-Oxidation von Polymeren verläuft unter einer Abnahme intakter Monomer-Einheiten in Abhängigkeit der Degradationsdauer. Die Konzentration an intakten Monomer-Einheiten kann während des Degradationsprozesses mittels UV/Vis- oder auch Infrarot-Spektroskopie on-line bestimmt werden. Hierzu wird die Änderung des Extinktionswerts im Bandenmaximum eines Polymerfilms der Dicke  $d$  in Abhängigkeit der Degradationsdauer verfolgt.

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{E_{max}(t)}{d \cdot \epsilon_{\lambda}} \quad \text{Gl.19}$$

Dieser Zusammenhang zwischen der Abnahme an Extinktion und der Konzentration an intakten Monomer-Einheiten gilt generell unabhängig vom Mechanismus der Degradation. Es müssen jedoch zwei Aspekte für die Gültigkeit gegeben sein. Die Position des Extinktionsmaximum sowie die Form des Spektrums dürfen sich während der Degradation nicht signifikant ändern. Bei Untersuchungen des Degradationsverhaltens von Polymeren mittels UV/Vis-Spektroskopie gilt dieser Zusammenhang zumindest für den Beginn einer Degradation annähernd exakt, da die Position des Extinktionsmaximum lediglich von der effektiven Konjugationslänge abhängt. Im Fall von P3HT beispielsweise ist die effektive Konjugationslänge äquivalent zu 10 sich wiederholenden Monomer-Einheiten.<sup>72</sup> Aussagekräftigere Kinetiken als die Darstellungen der Konzentrationen gegen die Degradationsdauer liefern bei Photo-Reaktionen Darstellungen des Verlaufs der Konzentrationen gegen die Anzahl der einfallenden Photonen  $N_{\text{ein}}$  oder der Anzahl absorberter Photonen

$N_{abs}$ , da diese Werte unabhängig von der Intensität der verwendeten Lichtquellen sind. Die Bestimmung der Anzahl absorbiertes Photonen erfolgt entsprechend

$$N_{abs} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} N_{ein} \cdot (1 - 10^{-E_{\lambda,t}}) d\lambda \quad \text{Gl.20}$$

und

$$N_{ein} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{ein} \cdot t \cdot d\lambda \quad \text{Gl.21}$$

mit den Extinktionswerten  $E_{\lambda}$  die direkt aus den UV/Vis Spektren entnommen werden können.

Degradationskurven können oft durch linear- oder exponentiell-abfallende Funktionen angefüttet werden. Daraus folgt, dass für die unterschiedlichen Kurvenarten verschiedene Kenngrößen zur Charakterisierung der Kinetiken eingeführt werden müssen. Des Weiteren wird im Spezialfall der Degradation unter monochromatischer Bestrahlung eine gesonderte Größe zur Bestimmung der Effizienz der Wellenlängenbereiche auf die Photo-Degradation eingeführt.

### 1) Degradationsrate

Fällt die Konzentration der Monomer-Einheiten im Laufe des Degradationsprozesses linear in Abhängigkeit der Anzahl eingestrahler (oder absorbierten) Photonen ab, kann aus der Steigung der Kurve die Rate der Photo-Degradation bestimmt werden.

$$Rate = \frac{dN_{Mono}}{dN_{ein}(dN_{abs})} \quad \text{Gl.22}$$

Mit  $dN_{Mono}$  als der Änderung der Anzahl der intakten Monomer-Einheiten und  $dN_{ein}(dN_{abs})$  als die Anzahl der eingestrahnten oder absorbierten Photonen. Die Einheit der Degradationsrate ergibt sich somit zu (Verlust an Monomer-Einheiten  $\text{Photon}^{-1}_{\text{ein,abs}}$ ).

## 2) Effektivität und „Activation Spektrum“

Die Abhängigkeit der Effektivität,  $\mathfrak{S}_\lambda$ , der eingestrahnten Photonen die eine Photo-Reaktion oder Schädigung auslösen, von der Bestrahlungswellenlänge wird auf dem Gebiet der Stabilitätsstudien von Polymeren als „Activation Spektrum“ bezeichnet. Die Effektivität ist hierbei definiert als das Ausmaß der Photo-Reaktion oder Schädigung des Polymers pro eingestrahlttem Photon.<sup>60</sup>

$$\text{Effektivität } \mathfrak{S}_\lambda = \frac{\text{Betrag der Schädigung des Polymers}}{\text{Anzahl eingestrahelter Photonen}} \quad \text{Gl.23}$$

Die Bestimmung der Effektivität hängt dabei vom vorliegenden Fall ab.

### *Bestimmung der Effektivitäten aus exponentiell abfallenden Kurven*

Bei exponentiell abfallenden Kurven, die mit einer Funktion entsprechend:

$$N_{Mono}(N_{ein}(t)) = N_{Mono}(0) \cdot e^{-\frac{N_{ein}(t)}{\tau}} \quad \text{Gl.24}$$

angefittet werden können, wird der Abschwächungsparameter (AP)  $\tau$  als Kenngröße der Degradationskinetik herangezogen. Der AP gibt den Wert von  $N_{\text{ein}}$  an, bei dem die Funktion auf  $1/e$  des Anfangswertes von  $N_{\text{Mono}}$  abgefallen ist, was ca. 37 % entspricht. Dementsprechend liefert  $\tau$  hierbei die Zeitkonstante der Reaktion. Die Effektivität der eingestrahnten (oder absorbierten) Photonen wird durch  $\mathfrak{S}_\lambda = \frac{1}{\tau}$  berechnet, wobei die Effektivität die Einheit ( $\text{Photon}_{\text{ein,abs}}^{-1}$ ) aufweist.

### ***Bestimmung der Effektivitäten aus linear abfallenden Kurven***

Fällt die Polymerextinktion im Laufe des Degradationsprozesses linear mit der Anzahl an eingestrahnten oder absorbierten Photonen ab, ergibt sich die Effektivität aus dem Verlust an Polymerextinktion pro eingestrahlttem, bzw. absorbiertem Photon und weist somit die Einheit ( $\Delta E \text{ Photon}^{-1}$ ) auf.

### **3) Relativer Verlust**

Bei der Betrachtung der Entwicklung von Intensitätsverhältnissen zweier Banden in Abhängigkeit des Degradationsfortschritts hat sich die Einführung des Quotienten

$$\frac{D_A}{D_B} \qquad \text{Gl.25}$$

als hilfreich erwiesen.  $D_A$  gibt den relativen Verlust an Extinktion, den Bande A bis zu einem Degradationszeitpunkt erfährt an und wird in Verhältnis zu  $D_B$ , dem relativen Verlust einer Bande B gesetzt. Aus dem Quotienten lässt sich erkennen,

welche der Banden im Laufe der Degradation die größeren Extinktionsverluste eingeht. Daraus ergeben sich drei mögliche Fälle:

1.  $\frac{D_A}{D_B} > 1$ : bevorzugte Degradation der funktionellen Gruppe die von Bande A im Infrarot-Spektrum wiedergegeben wird.
2.  $\frac{D_A}{D_B} = 1$ : gleichmäßiger Degradationen der funktionellen Gruppen die von den Banden A und B im Infrarot-Spektrum wiedergegeben werden.
3.  $\frac{D_A}{D_B} < 1$ : bevorzugte Degradation der funktionellen Gruppe die von Bande B im Infrarot-Spektrum wiedergegeben wird.

Ganz allgemein berücksichtigt die Form der Degradationskurve alle an der Degradation beteiligten Prozesse, daher kann es möglich sein aus der Kurvenform Rückschlüsse auf mechanistische Details der Degradation zu ziehen, dies ist aber nicht zwingend der Fall.

## 2.8. Quantitative Analyse der Photo-Oxidation

Die Analyse der Infrarot-Spektren die während der Photo-Oxidation der halbleitenden Materialien zur Verfolgung derer Degradationsprozesse aufgenommen werden, liefert neben qualitativen ebenfalls quantitative Erkenntnissen über die Reaktionsprodukte. Die Anpassung des Lambert-Beer'schen Gesetzes (Gl.2) an die Polymerdegradation nach

$$E = \varepsilon \cdot \underbrace{c_{(V)}} \cdot d$$
$$\frac{E(D)}{\varepsilon} = c_{(A)}(D) \quad \text{Gl.26}$$

erlaubt die Berechnung der Flächendichten  $c_{(A)}(D)$  der Reaktions-Edukte, sowie der -Produkte bei Kenntnis derer Extinktionswerte  $E(D)$  sowie der molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$ . Diese notwendige Anpassung berücksichtigt, dass sich im Laufe der Polymerdegradation die in der ursprünglichen Version des Lambert-Beer'schen Gesetzes enthaltenen Größen der Schichtdicke  $d$  sowie der Konzentration  $c_{(V)}$  des Polymerfilms ändern können. Dementsprechend wird die Konzentration  $c_{(V)}$  auf die eingestrahle Photonendosis  $D$  bezogen und daraus die Schichtdickenunabhängige Flächendichte in Abhängigkeit der Photonendosis erhalten.

## 2.9. Der Diffusionsprozess

Bei der Diffusion von Sauerstoff und Wasser durch Barrierematerialien handelt es sich um einen Prozess, bei dem ein Gas durch willkürliche Bewegung gegen einen Gradienten (Konzentrationsgefälle) durch ebendiese Materialien transportiert wird.

Mathematisch kann die Teilchenstromdichte in einem stationären System, bei dem die Konzentration nur ortsabhängig ist, durch das erste Fick'sche Gesetz beschrieben werden:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Gl.27}$$

Das erste Fick'sche Gesetz beschreibt demnach die Proportionalität der Teilchenstromdichte  $J$  zum negativen Konzentrationsgradienten  $\frac{\partial c}{\partial x}$ , also des Flusses in Diffusionsrichtung, wobei der Diffusionskoeffizient  $D$  die Proportionalitätskonstante darstellt.

Betrachtet man den Fall eines nicht-stationären Systems, die Konzentration ist hier nicht mehr nur ort-, sondern auch zeitabhängig, muss zu dessen Beschreibung das zweite Fick'sche Gesetz herangezogen werden:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Gl.28}$$

Diese Differentialgleichung kann analytisch oder numerisch gelöst werden, jedoch hängt die Lösung stark von den gegebenen Rand- und Anfangsbedingungen des jeweiligen Systems ab.



### 2.9.1. Bestimmung von Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten aus Photolumineszenzlöschung

In Kapitel 2.4 wurden die Grundlagen zur Bestimmung der Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten auf Basis der dynamischen Fluoreszenzquenchung einer Optode erläutert.

Die Anwesenheit von molekularem Sauerstoff führt zu einem schnellen, dynamischen Quenching der angeregten Zustände und damit der Fluoreszenz, was durch die Stern-Volmer Gleichung (Gl. 12) beschrieben wird:

$$\frac{F_0}{F} = K_{SV} \cdot [O_2](t) + 1 \quad \text{Gl.29}$$

wobei die zeitabhängige Sauerstoffkonzentration hier der Quencherkonzentration in der allgemeinen Form der Gleichung entspricht.

Die in dieser Beziehung zeitabhängige Sauerstoffkonzentration innerhalb der Optode dient als Grundlage zur Bestimmung des Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten mittels des zweiten Fick'schen Gesetzes.

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} \quad \text{Gl.30}$$

Wie bereits erwähnt hängt die Lösung dieser Gleichung stark von den für das jeweilige System gegebenen Bedingungen ab.

So sind in diesem Fall die Randbedingungen wie folgt:

- Sauerstoff kann nur von der Oberfläche in die Optode gelangen.
- Im Gleichgewicht beträgt die Sauerstoffkonzentration innerhalb der Optode  $C_0$ .
- Die Sauerstoffkonzentration  $C$  in der Optode kann verzögert auf einen geänderten Sauerstoffpartialdruck reagieren:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - e^{-\beta t} \quad \text{Gl.31}$$

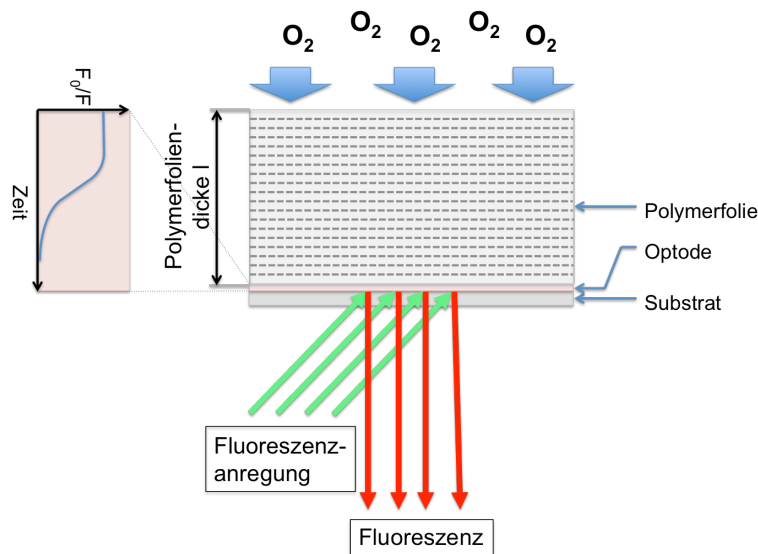
In dieser Gleichung stellt  $\beta$  die Zeitkonstante des Erreichens des Gleichgewichts innerhalb der Optode dar ( $C \rightarrow C_0$ ).

Die komplette in die Optode diffundierte Sauerstoffmenge kann berechnet werden durch:<sup>73</sup>

$$M = 2lC_0 \left[ 1 - \left( \frac{D}{2l^2} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\beta t} \tan \left( \frac{\beta l^2}{D} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2}}}{(2n+1)^2 \left[ 1 - (2n+1)^2 \frac{D \pi^2}{4\beta l^2} \right]} \right] \quad \text{Gl.32}$$

Fittet man mithilfe dieser Funktion die aus dem Fluoreszenzquenching erhaltenen experimentellen Daten an,<sup>74</sup> erhält man als Ergebnis bei bekannter Diffusionslänge  $l$  den Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten  $D$ .

Abbildung 6 zeigt den Zusammenhang zwischen der Diffusion von Sauerstoff durch eine Polymerfolie mit dem Abfall der Fluoreszenz der Optode.



**Abbildung 6:** Sauerstoffdiffusion durch eine Polymerfolie der Dicke  $l$ . Der Abfall der Fluoreszenz der Optode, bedingt durch die Diffusion des Sauerstoffs ist links dargestellt. Hierbei kann der Sauerstoff lediglich aus einer Richtung durch die Polymerfolie diffundieren.

Um diese Methode zur Bestimmung von Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten von Barrierefolien erfolgreich anwenden zu können, muss die Optode einigen Anforderungen entsprechen. So muss die Sauerstoffdiffusion innerhalb der Optode viel schneller sein als die Diffusion durch die zu untersuchende Barrierefolie. Des Weiteren muss die Optode schnell auf Änderungen des Sauerstoffpartialdrucks reagieren und eine dazu lineare Rückmeldung über dessen gesamten Arbeitsbereich aufweisen.

Neben dem Diffusionskoeffizienten  $D$  wird im Gebiet der Diffusion von Gasen wie Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoffdioxid durch Barrierematerialien als weitere Kenngröße die Permeabilität herangezogen.

Die Permeabilität berechnet sich über

$$P = D \cdot S \qquad \text{Gl.33}$$

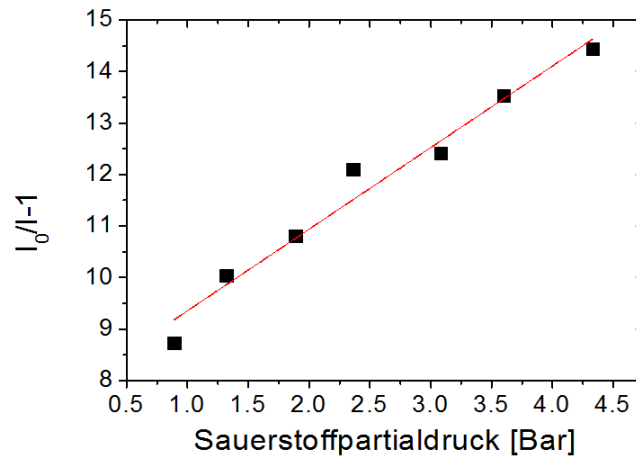
wobei  $D$  der Diffusionskoeffizient und  $S$  die Löslichkeit eines Gases in der entsprechenden Matrix ist.<sup>75-77</sup>

### 2.9.2. Validierung der Methode

Zur erfolgreichen Bestimmung der Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten auf Basis des Photolumineszenz-Quenchings einer Optode müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein. So muss die Diffusion von Sauerstoff innerhalb der Optode im Vergleich zu der zu untersuchenden Folie schnell erfolgen. Da der in dieser Arbeit verwendete Sensor einen Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten von  $5,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  aufweist, während die der Folien zwischen  $6,7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $1,37 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  liegen, ist diese Bedingung erfüllt.<sup>76</sup> Weiterhin muss der Sensor eine schnelle Ansprechzeit gegenüber der Anwesenheit von Sauerstoff zeigen. Mit den in dem Experiment gewählten Einstellungen liegt die Reaktionszeit des Sensors zur kompletten Auslöschung der Photolumineszenz bei unter 6 Sekunden. In Anbetracht von Experimentdauern zwischen 4000 Sekunden und 50000 Sekunden, die abhängig sind von den Foliendicken sowie den Diffusionskoeffizienten, kann die Reaktionszeit des Sensors als ausreichend schnell angesehen werden. Zusätzlich muss der Sensor ein lineares Ansprechverhalten gegenüber der Sauerstoffkonzentration, bzw. dessen Drucks aufweisen. Der Sauerstoffsensor wurde unter reiner Sauerstoffatmosphäre in einem Druckbereich zwischen 0,9 Bar und 4,5 Bar getestet, wobei die Photolumineszenz-Intensität gemessen und mittels einer Stern-Volmer Darstellung ausgewertet wurde.

$$\frac{I_0}{I} - 1 = k\tau^0 [O_2] = k\tau^0 S_{O_2} P_{O_2} \quad \text{Gl.34}$$

Hierbei sind  $I_0$  und  $I$  die Photolumineszenz-Intensitäten des Sensors in Abwesenheit von Sauerstoff ( $I_0$ ) sowie für verschiedene Sauerstoffdrücke ( $I$ ).  $S_{O_2}$  ist die Löslichkeit von Sauerstoff im Sensor und  $\tau^0$  die ungequenchte Lebensdauer des Sensors. Für dieses System beträgt  $S_{O_2}$   $4,2 \times 10^{-4} \text{ Matm}^{-1}$  und  $\tau^0$   $100 \mu\text{s}$ .<sup>76</sup>



**Abbildung 7:** Stern-Volmer Darstellung der Photolumineszenz-Intensität des Sensors in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks.

Abbildung 7 zeigt den linearen Zusammenhang zwischen  $(I_0/I-1)$  und dem Sauerstoffdruck. Daraus folgt, dass das Stern-Volmer Gesetz für den Sensor in diesem Druckbereich gültig ist.

Weiterhin wurden die aus den Photolumineszenz-Messungen erhaltenen Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten durch ein unabhängiges Labor bestätigt. Für diesen Test wurde ein kommerziell erhältliches Gerät zur Bestimmung von Sauerstoff Permeabilitätsraten (MOCON OX-TRAN 2/21) verwendet und lieferte für die reine PET Folie einen Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten von  $5,54 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Beachtet man, dass die Werte durch komplett unterschiedliche Methoden erhalten werden und nicht exakt dieselbe Folie getestet werden konnte, ist der durch die Photolumineszenz-Messung bestimmte Wert für die PET Folie mit  $6,7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  in sehr guter Übereinstimmung mit dem durch das externe Labor bestimmten. Die

Diskrepanz zwischen den Werten kann erklärt werden durch Unterschiede in den dabei verwendeten Polymerfolien. Da es sich bei den Folien nicht um industrielle Produkte sondern im Labormaßstab hergestellte Folien handelt, weisen die Folien keine einheitlichen Dicken über die gesamte Probe auf. So kann zur Bestimmung der Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten lediglich ein über die Probenoberfläche gemittelter Wert verwendet werden, was jedoch der realen Beschaffenheit der Folien nicht exakt entspricht. Dennoch liefern die beiden Methoden eine gute Übereinstimmung der Diffusionskoeffizienten. Es ist davon auszugehen, dass die sehr günstige und zugleich zeitsparende Methode, basierend auf dem Quenching der Photolumineszenz der Optode verlässliche und korrekte Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten liefert und folglich erfolgreich zur Foliencharakterisierung eingesetzt werden kann.

### 2.9.3. Bestimmung von Wasser-Diffusionskoeffizienten mittels FTIR-Mapping Messungen

Basierend auf dem Modell der erweiterten Anfangsverteilung (extended initial distribution) kann die Fick'sche Diffusionsgleichung für die Diffusion von Wasserdampf in Haftvermittler gelöst und somit die entsprechenden Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Die Anfangsbedingungen für die Verteilung des diffundierenden Gases zum Zeitpunkt  $t_0$  betragen:

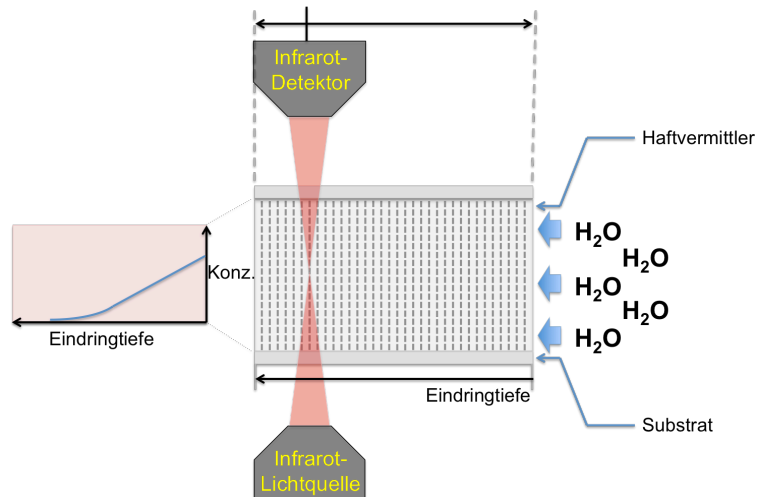
$$C = C_0 \text{ für } x < 0 \text{ und } C = 0 \text{ für } x > 0$$

Dies bedeutet, dass die Konzentration an diffundierendem Gas  $C$  innerhalb des Haftvermittlers vor Beginn des Diffusionsprozesses gleich der Anfangskonzentration  $C_0$ , und außerhalb des Haftvermittlers Null ist. Die Lösung der Differentialgleichung für diesen Fall ergibt sich zu:<sup>73</sup>

$$C(x, t) = C_0 + (C_S - C_0) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \quad \text{Gl.35}$$

Hierbei ist  $C_0$  wiederum die Konzentration an Wasser innerhalb des Haftvermittlers vor Beginn des Diffusionsprozesses,  $C_S$  die Sättigungskonzentration,  $x$  die Eindringtiefe und  $t$  die Lagerzeit der Probe im Klimaschrank. Mittels dieser Funktion lassen sich die aus den FTIR-Mapping Messungen erhaltenen Extinktionswerte anfitten, auch wenn die Messungen nicht direkt Konzentrationswerte liefern. Da nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz die Wasser-Konzentration jedoch proportional zur gemessenen Extinktion der Wasserbande ist, lassen sich die Wasser-Diffusionskoeffizienten  $D$  mit Hilfe dieser Funktion bestimmen.





**Abbildung 8:** Prozess sowie Messung der Wasserdiffusion in den Haftvermittler. Das Konzentrationsprofil des Wassers innerhalb des Haftvermittlers ist links schematisch dargestellt.

Abbildung 8 zeigt den Zusammenhang zwischen der Diffusion von Wasser in den Haftvermittler, der FTIR-Mapping Messung sowie den daraus resultierenden Diffusionsprofilen.

## 3. Experimentelle Methoden

### 3.1. Materialien, Substrate und Probenpräparation

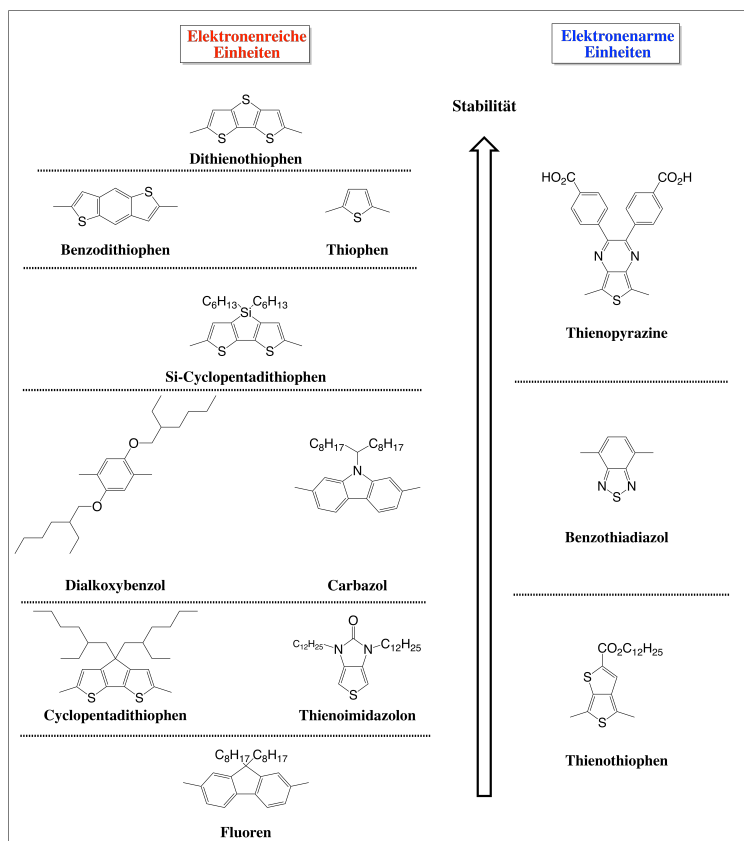
#### 3.1.1. Materialien

Die aktive Schicht organischer Solarzellen besteht aus einem zwei-Komponenten-System aus Elektronendonator (ED) und Elektronenakzeptor (EA). Im Bereich der Polymer-basierten organischen Solarzellen gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Donor-Polymere, jedoch nur wenige verwendete Akzeptor-Materialien.

Die meisten Donor-Polymere basieren als „push-pull Systeme“ auf alternierenden Elektronen-reichen und -defizitären Subeinheiten, da sich durch diesen Aufbau deren Bandlücken optimal auf das Solare Spektrum einstellen lassen. Weiterhin lassen sich die Energieniveaus dieser „low band-gap Polymere“ optimal auf gegebene EA-Materialien anpassen. Somit dient der alternierende Aufbau der Polymere der Effizienzsteigerung der Solarzellen, die eine der großen Herausforderungen an diese Materialien darstellt.

Aufgrund der großen Anzahl von Möglichkeiten diese Subeinheiten zu Co-Polymeren zu kombinieren gibt es Mittlerweile eine immense Anzahl dieser Art von Polymeren. Allerdings kommt lediglich eine geringe Anzahl von ihnen als potentielle Materialien für organische Solarzellen infrage. Dies liegt unter anderem daran, dass nicht nur die Energieniveaus der Polymere zu denen der konventionellen EA-Materialien passen müssen sondern auch an deren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, ihren externen Quantenausbeuten sowie an deren Stabilitäten.

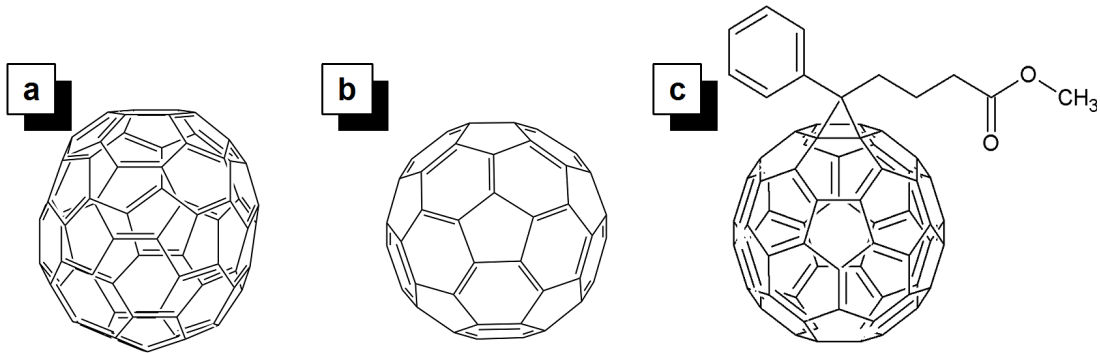
In Abbildung 9 sind die relativen Stabilitäten einiger weit verbreiteter Subeinheiten von sowohl elektronenreichen als auch elektronendefizitären Subeinheiten dargestellt.



**Abbildung 9:** Relative Stabilitäten der gebräuchlichsten Elektronenreichen (links) und Elektronendefizitären (rechts) Einheiten.<sup>58</sup>

Da sich die Subeinheiten gegenseitig beeinflussen, kann nicht von den Stabilitäten der einzelnen Einheiten auf die Stabilitäten der daraus synthetisierten Co-Polymere geschlossen werden.

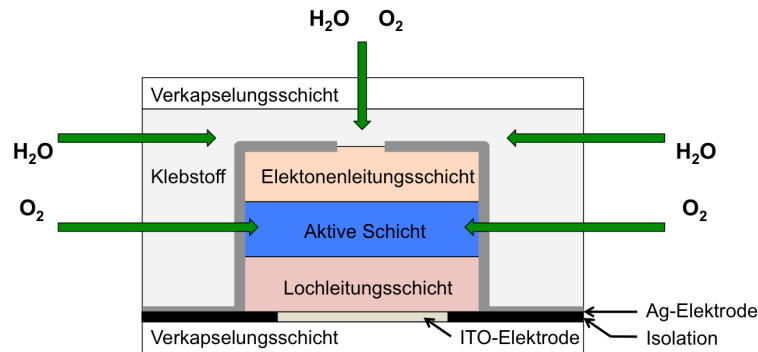
Als EA-Materialien kommen fast ausschließlich Derivate des  $C_{60}$ -, sowie des  $C_{70}$ -Fullerens wie Beispielsweise PC(60)BM zur Anwendung. Schema 4 zeigt die gängigen EA-Materialien  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  sowie PC(60)BM.



**Schema 4:** a) [5,6]-Fullerene-C<sub>70</sub> (C<sub>70</sub>); b) [5,6]-Fullerene-C<sub>60</sub> (C<sub>60</sub>); c) [6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>Buttersäuremethylester (PC(60)BM).

PC(60)BM ist das meist genutzte Fulleren, sowie der meist genutzte n-typ Halbleiter in aus Lösung hergestellten organischen Solarzellen. Dies basiert darauf, dass Fullerene im Allgemeinen und PC(60)BM im speziellen einige Charakteristika aufweisen die dazu geführt haben, dass -zumindest bis 2008- alle bis dahin publizierten „Weltrekord Solarzellen“ als EA-Material Derivate des C<sub>60</sub>-, sowie des C<sub>70</sub>-Fullerens enthielten, wovon die meisten wiederum auf PC(60)BM entfielen.<sup>18</sup>

Neben den für organische Solarzellen positiven Eigenschaften, weisen diese Materialien allerdings auch negative Eigenschaften auf, wenn sie unter Lichteinfluss in Kontakt mit Sauerstoff und Wasser kommen. So kommt es bei den Donor-Polymeren zum sogenannten „Photo-bleaching“, das die Degradation des  $\pi$ -konjugierten Systems der Polymere beschreibt. Fullerene dagegen tendieren unter Lichteinfluss zur Dimer- und Oligomerisierung sowie zum Photo-bleaching, je nach den herrschenden Umgebungsbedingungen.<sup>34, 78-82</sup> Daher ist es unabdingbar, organische Solarzellen für deren Einsatz mit Hochbarriere-Materialien zu verkapseln.



**Abbildung 10:** Diffusionswege von Wasser und Sauerstoff in eine verkapselte organische Solarzelle.

Die schematische Darstellung einer verkapselten Polymer Solarzelle, sowie die daraus resultierenden Diffusionswege von Sauerstoff und Wasser in die Solarzelle ist in Abbildung 10 gezeigt.

Anhand der Darstellung ist zu erkennen, dass die Diffusionswege von Wasser und Sauerstoff in der Solarzelle durch die Verkapselungsschichten sowie die Klebstoffschichten führen. Dies führt dazu, dass von beiden Materialklassen die Sperreigenschaften bestimmt werden müssen um die Sperreigenschaften der verkapselten Solarzelle zu optimieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden durch UV-Licht aushärtbare Flüssigkleber der Firmen Electro-Lite Corporation, Dymax und DELO untersucht.

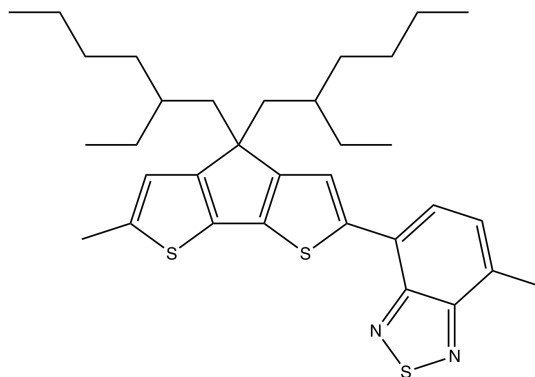
Die exemplarisch untersuchten Verkapselungsschichten teilen sich in 3 Bereiche auf:

- 1) PET mit unterschiedlichen Konzentrationen an eingebettetem Schichtsilikat
- 2) Co-Polymere aus Polyethylenterephthalat (PET) und Polyethylennaphthalat (PEN)
- 3) Co-Polymere aus Polyethylenterephthalat (PET) und Polyethylennaphthalat (PEN) mit 3 Gew% an eingebetteten Schichtsilikaten

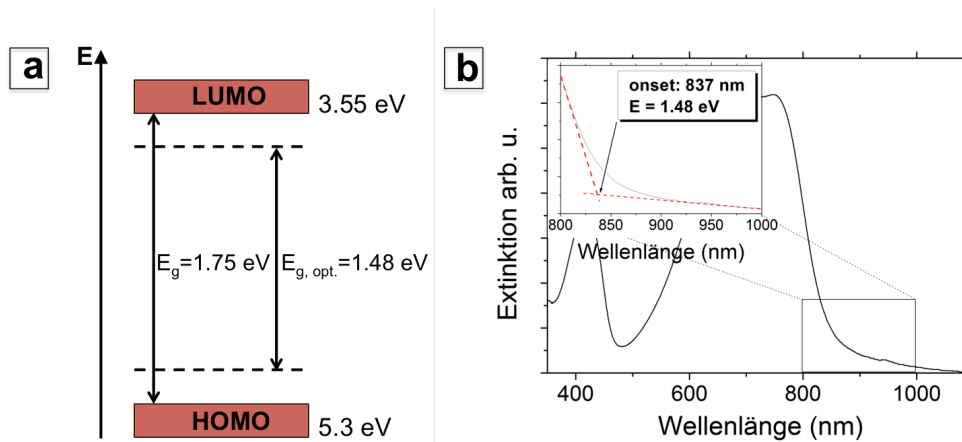
In Bezug auf die Stabilität polymerbasierter Solarzellen ist es wichtig, all diese Punkte in Betracht zu ziehen. Es braucht intrinsisch stabile Materialien für die aktive Schicht der Solarzelle, aber ebenso geeignete Verkapselungsmaterialien mit guten Sperr-, und ebenso optischen Eigenschaften um die Effizienz der Solarzelle nicht zu beeinträchtigen.

### 3.1.1.1. PCPDTBT

Das für Anwendungen im Bereich der organischen Elektronik interessante low band-gap Polymer Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]-dithiophen)-*alt*-4,7-[2,1,3]-benzothiadiazole] (PCPDTBT, Schema 5)<sup>83</sup> weist eine Vielzahl von Eigenschaften auf, die es zu einem potentiellen Kandidaten für den Einsatz in organischen Solarzellen oder auch organischen Feldeffekt-Transistoren (OFETs) macht. In diesem Kontext sind für OFETs die Ladungsträgermobilitäten der eingesetzten Materialien von großem Interesse. Im Fall von PCPDTBT als p-typ Halbleiter sind dementsprechend die Loch-Mobilitäten eher als die Elektronen-Mobilitäten entscheidend. Messungen an auf PCPDTBT basierenden OFETs lieferten einen vergleichsweise hohen Wert von  $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ .<sup>27</sup> Hohe Ladungsträgermobilitäten sind für Solarzellen natürlich ebenfalls von Vorteil, auch wenn die für PCPDTBT angegebene Ladungsträgermobilität an einem OFET gemessen wurde und aufgrund der hier deutlich höheren Ladungsträgerdichte keine direkten Rückschlüsse auf PCPDTBT als Bestandteil einer organischen Solarzelle zulässt.<sup>84</sup>



**Schema 5:** Struktur einer Monomer-Einheit von PCPDTBT.



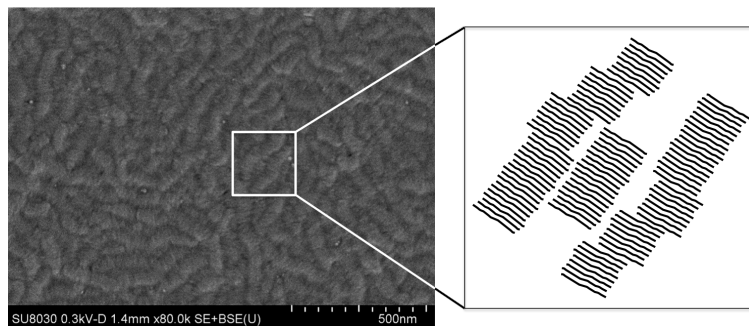
**Abbildung 11:** Energielagen des HOMO und des LUMO von PCPDTBT (a). Bestimmung der optischen Bandlücke von PCPDTBT (b).

Dennoch verdeutlicht dieser Wert die hohen Lochleitungseigenschaften des Polymers.<sup>85, 86</sup> Entscheidend für hohe Wirkungsgrade sind in diesem Bereich jedoch eher die Energielagen der Orbitale. In Abbildung 11 sind die Energielagen des HOMO,<sup>27, 87</sup> des LUMO,<sup>27, 87</sup> die Transport-, sowie der optischen Bandlücke von PCPDTBT gezeigt. Die optische Bandlücke ist um den Betrag der Exzitonenbindungsenergie geringer als die Transportlücke.

Neben den Energielagen der beteiligten Orbitale ist für die Verwendung des Polymers in einer Solarzelle ebenfalls die Morphologie des Polymerfilms von entscheidender Bedeutung, da der Transport der Ladungsträger entlang des Polymer-Rückgrats stattfindet. Aufgrund seiner Natur als auf alternierenden Donor-Akzeptor-Subeinheiten aufgebauten Polymers lässt sich eine push-pull Wechselwirkung beobachten. Diese beispielsweise Photo-induzierte push-pull Wechselwirkung führt zu einem intramolekularen charge-transfer von der Donor- zur Akzeptor-Subeinheit



des Polymers. Aufgrund der daraus resultierenden Polarisierung des Polymerrückgrates erhöhen sich bei der Filmbildung die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen einzelnen Polymersträngen, was zu einem sogenannten  $\pi$ - $\pi$ -stacking führt, also der mehr oder weniger parallelen Anordnung der aromatischen Systeme der einzelnen Polymerstränge. Dieses Verhalten zeigt sich in UV/Vis Absorptionsspektren durch die Ausbildung einer zusätzlichen Bande bei niedrigerer Energie im Vergleich zur Hauptbande. Ein genaueres Bild der Morphologie von dünnen Schichten des PCPDTBT zeigt sich durch die Aufnahme der Oberfläche eines Polymerfilms mit dem Elektronenmikroskop.<sup>88, 89</sup> Abbildung 12 zeigt die Oberfläche eines PCPDTBT Films der mit einem Hitachi su 8030 Elektronenmikroskop mithilfe einer Feld-Emissions-Quelle aufgenommen wurde. Auf der Aufnahme lässt sich das oben erwähnte  $\pi$ - $\pi$  stacking der Polymerstränge gut erkennen. Eine allgemeine Vorzugsausrichtung der Polymerstränge lässt sich allerdings hierbei nicht erkennen.

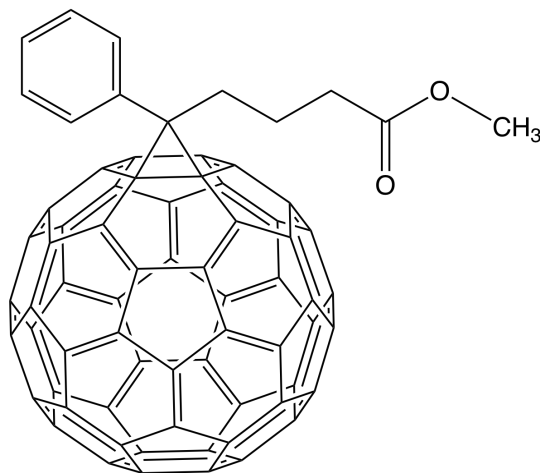


**Abbildung 12:** Oberfläche eines PCPDTBT Films mit einer schematischen Darstellung des  $\pi$ - $\pi$  stacking der Polymerstränge. REM-Aufnahme bei 0,3 kV.

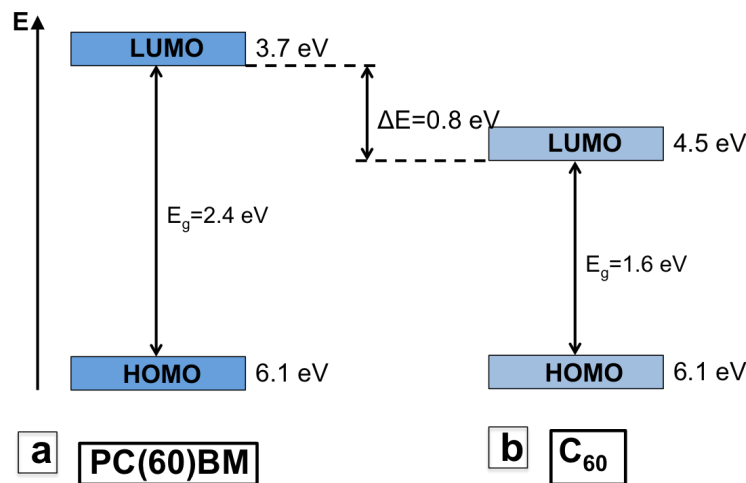
### 3.1.1.2. PC(60)BM

[6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>Buttersäuremethylester (PC(60)BM, Schema 6) ist ein Derivat des C<sub>60</sub>-Fullerens, dem sogenannten Buckminster Fulleren. Die Derivatisierung des C<sub>60</sub> mit einer Seitenkette dient einerseits der verbesserten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, führt aber auch zu einer Anhebung der LUMO Energielage im Vergleich zum reinen C<sub>60</sub>.

Dies führt in Kombination mit einem Polymer zu einer erhöhten Leerlaufspannung. In Abbildung 13 sind die Energielagen von C<sub>60</sub>, sowie PC(60)BM gezeigt um die Anhebung der LUMO Energielagen zu verdeutlichen.



**Schema 6:** Struktur von PC(60)BM.



**Abbildung 13:** Energielagen des HOMO und des LUMO von PC(60)BM (a), sowie die von C<sub>60</sub> (b).<sup>90,91</sup>

Die Anhebung der LUMO Energie im Vergleich zum reinen C<sub>60</sub> bewirkt zudem eine komplementäre Absorption von Licht im Vergleich zu den Polymeren. Diese absorbieren meist im längerwelligen Bereich des elektromagnetischen Spektrums und weisen im Bereich niedriger Wellenlängen meist niedrige Extinktionskoeffizienten auf.

Neben den vorteilhaften Energielagen des PC(60)BM bezüglich der Polymere weist es weitere Eigenschaften auf, die es zu einem in organischen Solarzellen bevorzugt eingesetzten Elektronen-Akzeptor Material machen. So weist PC(60)BM neben seinen Eigenschaften als Radikalfänger, der Abschirmung vor UV-Strahlung, Hydroperoxid-Spaltung und dem Quenching angeregter Zustände,<sup>22,31,92-94</sup> die für eine verbesserte Stabilität von Polymeren wie P3HT,<sup>31</sup> MDMO-PPV<sup>22, 92</sup> und Si-PCPDTBT<sup>31</sup> sorgen, für Elektronen-Akzeptor Materialien wichtige Charakteristika in Bezug auf die Elektronen-Leitfähigkeit auf.

Zu den erwähnten Charakteristika der Fullerene gehören neben Photo-induziertem Elektronentransfer im Subpicosekunden-Bereich, seinen isotropen EA-Eigenschaften aufgrund der 3D-Symmetrie ebenfalls seine hohen Elektronen-Mobilitäten von bis zu  $6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>95</sup> sowie Exzitonen-Diffusionslängen von ungefähr 40 nm.<sup>95,96</sup>

### 3.1.1.3. PCPDTBT:PC(60)BM Blend

Die aktive Schicht einer Polymer-Solarzelle ist aus einem interpenetrierenden Netzwerk aus p- und n-Typ Halbleiter, in diesem Fall PCPDTBT und PC(60)BM, aufgebaut. Daher kommt es an den Grenzflächen zwischen den Materialien zu einer Anpassung der Energieniveaus der reinen Materialien. Dies ist für eine Solarzelle von fundamentaler Bedeutung, da durch die unterschiedlichen energetischen Lagen der Donor- und Akzeptor-Niveaus die Exzitonentrennung statt findet sowie die Leerlaufspannung ( $V_{oc}$ ) der Solarzelle bestimmt wird, wie in Abbildung 14 gezeigt ist.

Neben diesen grundsätzlich wichtigen Eigenschaften werden an den Grenzflächen der Materialien neue, sogenannte charge-transfer Grenzflächen-Zustände, sowie Polaronen-Zustände<sup>97</sup> gebildet, die ihrerseits zur Erzeugung freier Ladungsträger beitragen.

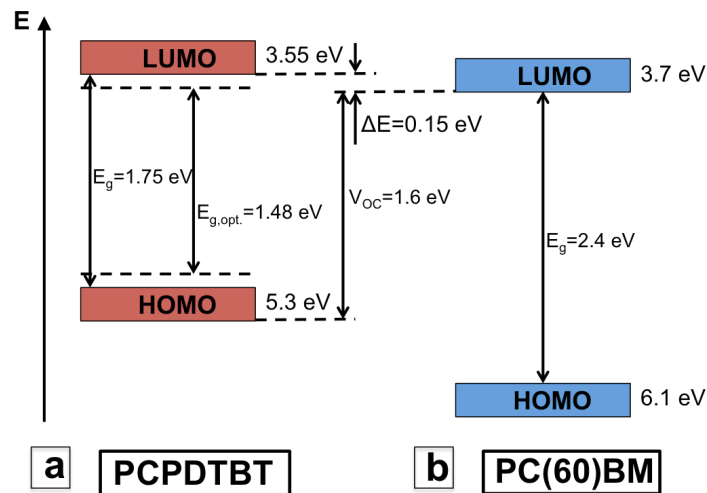


Abbildung 14: Energieniveaulagen des PCPDTBT und des PC(60)BM.<sup>27, 87, 91</sup>

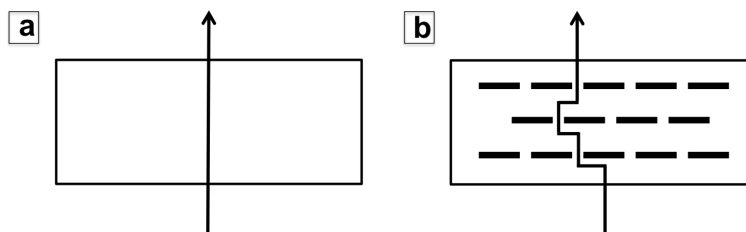
In ihrer Bauweise als bulk-heterojunction Solarzelle sind weiterhin Exzitonendiffusionslängen von zentraler Bedeutung, da freie Ladungsträger lediglich an den Grenzflächen erzeugt werden, die Excitonen dagegen im Bulk der reinen Materialien. So ist für den Wirkungsgrad der Solarzelle entscheidend, dass möglichst viele der gebildeten Exzitononen die Grenzfläche erreichen, bevor sie wieder rekombinieren. PCPDTBT weist Exzitonendiffusionslängen von 10,5 nm<sup>98</sup> auf, PC(60)BM wie bereits erwähnt von 40 nm. Dies bedeutet, dass für eine optimal funktionierende Solarzelle aus diesen Materialien, jede Grenzfläche zwischen den Materialien innerhalb dieser Größenordnung zu erreichen sein sollte was wiederum die große Herausforderung an eine optimale Morphologie der aktiven Schicht zeigt.

In optimierten Solarzellen der Bauart ITO/PEDOT:PSS/PCPDTBT:PC<sub>70</sub>BM/Al, in der das C<sub>70</sub>-Fulleren Analogon zu PC(60)BM verwendet wird, werden Wirkungsgrade von bis zu 5.8 % und Leerlaufspannungen von 0.62 eV berichtet, was deutlich unter dem theoretischen Wert von 1.4 eV liegt. Dies hat seinen Ursprung in der Ladungsträgerrekombination innerhalb der Solarzelle. Weiterhin werden Kurzschlussströme ( $I_{SC}$ ) von 16.2 mA/cm<sup>2</sup>, sowie Füllfaktoren von 0.55 angegeben.<sup>99</sup> PC(70)BM unterscheidet sich durch seine HOMO und LUMO Energielagen von 6.0 eV und 3.9 eV und daraus resultierend durch eine verbesserte Absorption im sichtbaren Bereich leicht von PC(60)BM.

### 3.1.1.4. PET/PEN Copolymerfolien

Die Copolymer-Folien aus Polyethylenterephthalat (PET) und Polyethylnaphthalat (PEN) wurden durch reaktive Extrusion an der Hochschule Reutlingen in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Lorenz an der Fakultät für Angewandte Chemie gefertigt. Die Copolymere wurden dabei in Konzentrationsschritten von 20 % von reinem PET hin zu reinem PEN hergestellt. Jedes dieser Copolymere wurde rein, sowie mit Oberflächenmodifiziertem Montmorillonite (Schichtsilikat) als Füllstoff in Konzentrationen von 0,5, 1, 2, 3 und 6% hergestellt. Die oberflächenmodifizierten Montmorillonite, Nanofill 5 von Rockwood Additives, dienen hierbei als zusätzliche Barrieren gegen die Diffusion von Sauerstoff durch die Folien wie in Abbildung 15 idealisiert dargestellt ist. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Anordnung sowie die Neigungswinkel des Montmorillonit in den realen Folien statistisch verteilt vorliegen.

Der in die Copolymere eingebettete Füllstoff soll, wie oben erwähnt, den Diffusionsweg durch die Copolymerfolien bei gleichbleibender Schichtdicke verlängern und somit eine verbesserte Sperreigenschaft gegenüber Sauerstoff bewirken.



**Abbildung 15:** Idealisierte Diffusionswege des Sauerstoffs durch eine reine Copolymerfolie (a) und eine Copolymerfolie mit eingebettetem Schichtsilikat (b).

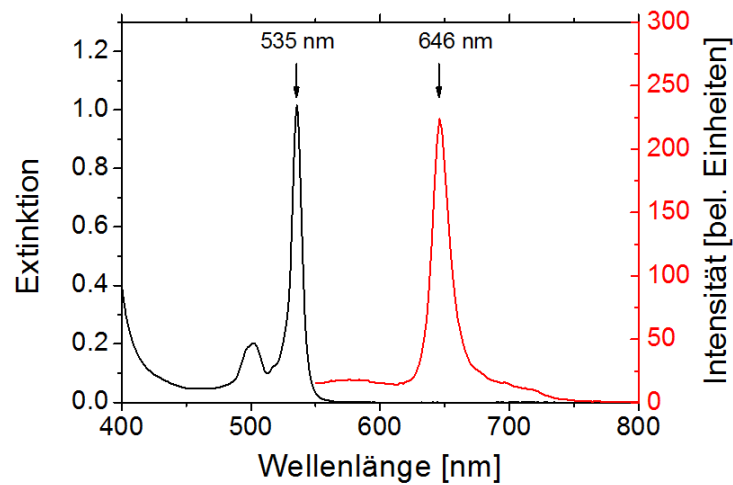
Der Füllstoff wurde in den Extruder gravimetrisch dosiert und somit mit der Schmelze der in-situ hergestellten Copolyester gemischt. Neben den Sperreigenschaften der aus den Copolymeren hergestellten Folien liegen weitere Materialeigenschaften für den Einsatz als Verkapselungsmaterialien für organische Elektronik im Fokus. So sind die optischen Eigenschaften der Folien von zentraler Bedeutung, da sie im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums selbst nicht absorbieren sollten um die Effizienz der Solarzellen nicht zu reduzieren. Neben den optischen Eigenschaften sind ebenfalls die mechanischen Eigenschaften der Folien von Interesse. Es gilt hierbei die Sprödigkeit der Folien zu minimieren um den Vorteil der flexiblen Bauweise der zu verkapselnden Module nicht zu verlieren.



### 3.1.1.5. Platin Octaethylporphyrin

Eingebettet in eine Silikon-Harz Matrix dient der Metall-Liganden Komplex Platin Octaethylporphyrin (PtOEP, Aldrich) als optischer Sauerstoffsensoren. Wie in Abbildung 16 zu sehen ist, weist PtOEP ein Absorptionsmaximum bei 535 nm im UV/Vis-Spektrum auf. Wird PtOEP mit einer Wellenlänge von 525 nm angeregt, bildet sich eine Emissionsbande bei 646 nm.

Die Anwesenheit von molekularem Sauerstoff führt bei PtOEP zu einem schnellen Abfall der Photolumineszenz, worin seine Eignung als Optode begründet liegt.



**Abbildung 16:** Absorptionsspektrum (-) sowie Emissionsspektrum (-) von PtOEP nach Anregung mit 525 nm.

### 3.1.2. Substrate

#### 3.1.2.1. SiO<sub>2</sub>

Amorphes Glas in Form von Objektträgern der Firma Menzel-Gläser Braunschweig sowie in Form von runden Scheiben mit einem Durchmesser von 2 cm der Firma Schott eignet sich aufgrund seiner Transparenz im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums für alle Arten von Spektroskopie die diesen Wellenlängenbereich nutzen.

#### 3.1.2.2. Kaliumbromid

Kaliumbromid (KBr) eignet sich aufgrund seines Durchlässigkeitsbereichs zwischen 0,21  $\mu\text{m}$  und 33  $\mu\text{m}$ , was einem Wellenzahlbereich von 47000 – 300  $\text{cm}^{-1}$  entspricht, als Substrat für Infrarot-Spektroskopie im FIR- sowie im MIR- Bereich.

KBr weist eine NaCl-Kristallstruktur mit einer Gitterkonstanten von 6,598 Å auf. Die Spaltflächen der optisch polierten, einkristallinen KBr-Substrate der Firma Korth Kristalle gehen hierbei entlang der (100)-Ebene. Optisch polierte einkristalline KBr-Kristalle eignen sich aufgrund Ihrer glatten Oberfläche im Gegensatz zu aus KBr-Pulver gesinterten Scheiben zur Beschichtung mittels eines Filmzieh-Gerätes.

### 3.1.3. Probenpräparation

#### 3.1.3.1. Reinigung der Substrate

Die SiO<sub>2</sub> basierten Substrate werden für jeweils 15 min im Ultraschallbad mit Aceton sowie mit iso-Propanol vorgereinigt. Anschließend werden die Substrate für 10 min im Ozonofen (SEN LIGHTS Corp. Photo Surface Processor PL16-110B-1) behandelt um restliche organische Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen. Nach der Ozonbehandlung werden die Oberflächen der SiO<sub>2</sub> Substrate mit demjenigen organischen Lösungsmittel benetzt, aus denen in den folgenden Präparationsschritten die entsprechenden Filme hergestellt werden. Nach der Benetzung der Oberflächen werden eventuell anhaftende Staubkörner unter Stickstofffluss entfernt.

Die KBr Substrate werden ebenfalls mit organischen Lösungsmitteln vorgereinigt, in diesen Fällen allerdings mit Chloroform und wasserfreiem Ethanol. Bedingt durch die Sprödigkeit der KBr Substrate werden die Oberflächen anstatt im Ultraschallbad mithilfe fusselfreier Tücher (Kimberly Clark, KIMTECH science) gereinigt. Ebenso wie bei den SiO<sub>2</sub> Substraten werden die KBr Oberflächen im Ozonofen für 10 min nachgereinigt und anschließend wiederum mit organischen Lösungsmitteln benetzt bevor unter Stickstofffluss eventuell anhaftende Staubpartikeln entfernt werden.

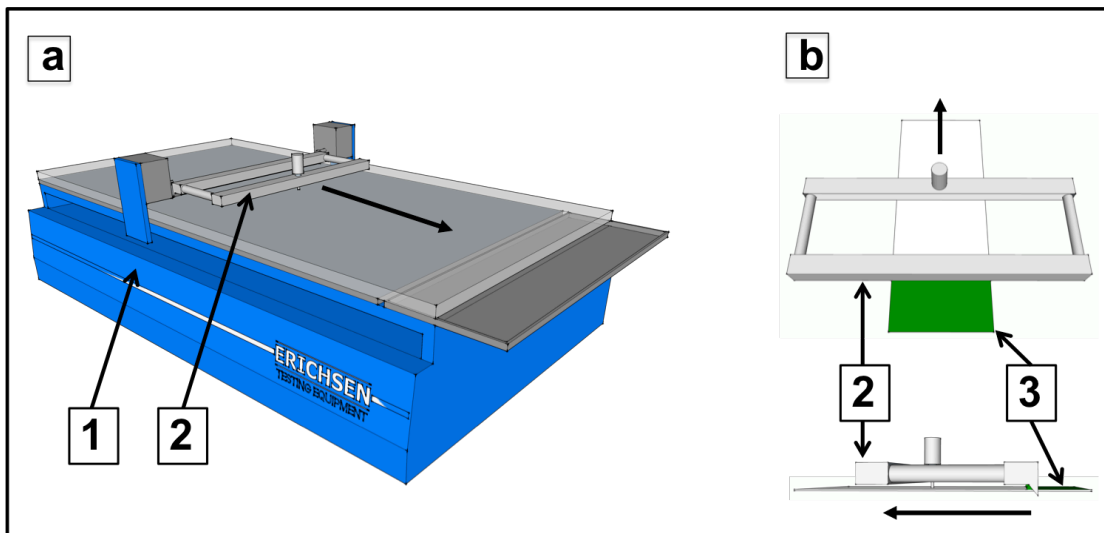
#### 3.1.3.2. Schichtherstellung

##### 3.1.3.2.1. PCPDTBT sowie PCPDTBT:PC(60)BM Filme

Grundsätzlich sind Polymere sowie Fullerene, die über aus Aryl-, Acyl-, oder Alkyl-Gruppen bestehende Seitenketten verfügen in vielen organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Toluol, Chloroform oder Chlorbenzol löslich. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die Herstellung der Filme aus aromatischen Lösungsmitteln zu Filmen einer geringeren Rauigkeit führt. Weiterhin weisen die aus aromatischen

Lösungsmitteln hergestellten Filme im Vergleich zu Filmen, die aus nichtaromatischen Lösungsmitteln hergestellt werden eine erhöhte strukturelle Ordnung der Polymerstränge untereinander auf.

Die PCPDTBT-, PCPDTBT:PC(60)BM und PC(60)BM Filme werden auf die wie im vorherigen Kapitel beschrieben präparierten SiO<sub>2</sub>- oder KBr-Substrate bei 60 °C mittels eines Filmziehgerätes (Erichsen COATMASTER 509 film applicator; Abbildung 14) aufgebracht. Je nach gewünschter Schichtdicke der Filme wird der Vorschub der Klinge zwischen 15 mm/s und 40 mm/s variiert, wobei die Klinge stets einen konstanten Abstand von 350 µm zur Substrat-Oberfläche hat.



**Abbildung 17:** a) Filmziehgerät (1) mit Klinge (2). b) Klinge (2) die nach dem Beschichtungsvorgang dünne Polymerfilme auf der Oberfläche von Substraten (3) erzeugt; Draufsicht sowie Seitenansicht mit Bewegungsrichtung der Klinge (→).

Die 1 %igen (w/w) Polymer Lösungen in ortho-Dichlorbenzol (o-DCB; Aldrich, Chromasolv grade) werden dabei unter inerten Bedingungen innerhalb einer Glovebox hergestellt. Die PCPDTBT-, PCPDTBT:PC(60)BM (1:1) und die PC(60)BM Lösungen werden über Nacht bei 80 °C vor der Filmherstellung gerührt. Dabei wird das o-DCB vor seiner Nutzung für 30 min mit Stickstoff durchspült um die Konzentration an in o-DCB gelöstem Sauerstoff zu verringern. Anschließend an die Filmpräparation werden die Proben für 5 min bei 120 °C getempert

#### **3.1.3.2.2. Sauerstoffsensor, basierend auf PtOEP**

Der Sauerstoffsensor basiert auf einem lumineszierenden Farbstoff (PtOEP, Aldrich), der in einem Silikon-Harz gelöst ist (GP-197, Genesee polymers), das seinerseits als Lösung in verschiedenen organischen Lösungsmitteln (Xylen, iso-Propanol (wasserfrei) sowie 1-Butanol) geliefert wird. Die Stammlösung wird durch lösen von PtOEP (0,35 mg) in der GP-197 Lösung (10 mL) und rühren des Gemischs über Nacht hergestellt. Zum Erreichen der gewünschten Endkonzentration wird die Stammlösung (150 µL) in Cyclohexan (1 mL, Merck) verdünnt. Anschließend wird die Lösung (20 µL) per drop casting auf ein rundes Glassubstrat, dessen Präparation in Abschnitt 3.1.3.1 erläutert ist, aufgebracht und anschließend für eine Stunde bei Raumtemperatur getrocknet. Nach der Trocknung werden die Farbstoff/Silikon-Harz Optoden für 24 Stunden unter Stickstoffatmosphäre bei 120 °C ausgehärtet.

### 3.1.4. Messaufbauten

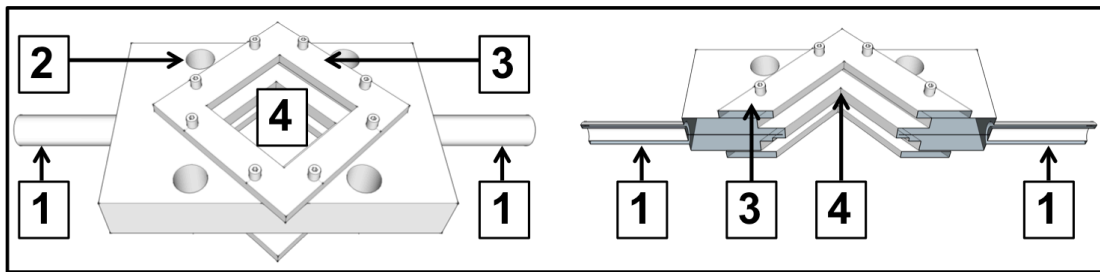
Der chemische Verlauf von Polymer Degradationen hängt von vielen Parametern wie Beispielsweise der Zusammensetzung der Degradationsatmosphäre (Sauerstoffpartialdruck, Luftfeuchtigkeit), der Lichtintensität sowie ihrer spektralen Verteilung und der Temperatur ab. Um den Einfluss dieser Parameter auf die Polymerdegradation zu bestimmen, ist es unerlässlich unter kontrollierten Bedingungen zu arbeiten und möglichst viele der genannten Parameter dabei konstant zu halten. Dies erfordert, dass die Atmosphäre unter der die jeweiligen Degradationsexperimente durchgeführt werden, bezüglich Luftfeuchtigkeit und Sauerstoffpartialdruck genau kontrolliert und eingestellt werden kann. Um dies zu gewährleisten wurden im Rahmen dieser Arbeit spezielle Aufbauten entwickelt, die es erlauben gleichzeitig das entsprechende Experiment durchzuführen und spektroskopisch zu verfolgen. Einige der im Folgenden vorgestellten Aufbauten basieren auf der Arbeit von Herrn Dr. Hintz<sup>48</sup> und wurden entsprechend der erweiterten Anforderungen weiterentwickelt sowie angepasst.

#### 3.1.4.1. Degradationszelle

Um die Atmosphäre, unter der die Polymerdegradationen ablaufen genau zu kontrollieren wurde die in Abbildung 18 dargestellte geschlossene Degradationszelle entwickelt. Die Degradationszelle ist an Ober- und Unterseite mit Quarzfenstern verschlossen und weist ein inneres Volumen oberhalb der Probenoberfläche von ca. 1mL auf.<sup>48</sup> Die Quarzfenster weisen im Bereich von 200 nm bis 1100 nm einen gleichmäßigen, hohen Transmissionswert auf, der Quarz zu einem vorteilhaften Fenstermaterial bei Photo-Degradationsexperimenten macht. Um neben einem konstanten Gasfluss und damit einem konstanten Austausch der Atmosphäre innerhalb der Degradationszelle ebenfalls eine exakte Einstellung der gewünschten

Atmosphäre zu gewährleisten wurde eine Gasmischanlage (Westphal WMR4000 Regler, Brooks mass flow controller) verwendet.

Die Luftfeuchtigkeit der Atmosphäre wurde hierbei mit einem kalibrierten Feuchtigkeitssensor (Driesen und Kern DKRF400) während des gesamten Experimentes on-line mit einer speziell hierfür gebauten Auslese-Einheit (Institute for explorative data analysis Hamburg, SAB-S16-N12-P; National instruments, Labview) aufgezeichnet.

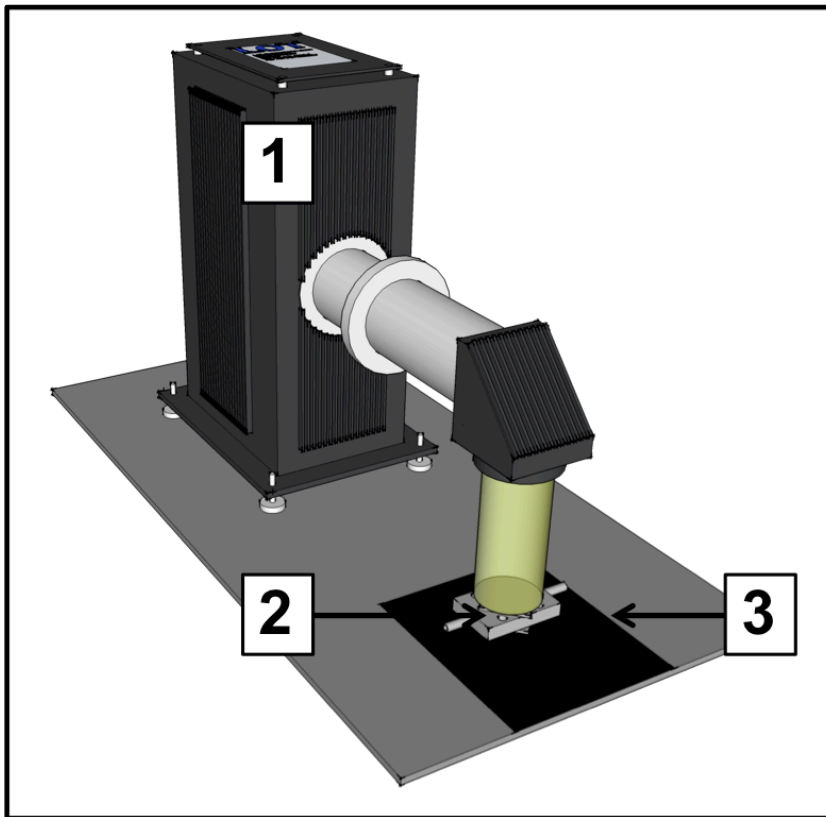


**Abbildung 18:** Degradationszelle. Gas Ein- und Auslass (1), Aufnahmen für die optische Bank (2), Verschlussdeckel (3), Reaktionskammer (4).

### 3.1.4.2. Setup für Degradation unter Weißlicht Bestrahlung

Die Reaktionszellen werden wie in Abbildung 19 dargestellt unter dem Solar Simulator auf einer schwarzen matten Oberfläche platziert, um Rückreflektionen des Lichts durch die Probe zu verhindern. Messungen der gerichteten Rückreflektion durch die Probe zeigten keine signifikante Intensität. Der Solarsimulator selbst ist durch eine kalibrierte Referenz-Solarzelle (ReRa Systems) auf AM 1.5 ( $1000 \text{ Wm}^{-2}$ ) Bedingungen kalibriert. Während der Degradation sind die Degradationszellen durch ein Gebläse gekühlt und weisen eine konstante Temperatur von  $21^\circ \text{ C}$  auf. Der

Fortgang der Degradation wird mittels FTIR Spektroskopie (Bruker Vertex 70v) oder UV/Vis Spektroskopie verfolgt.



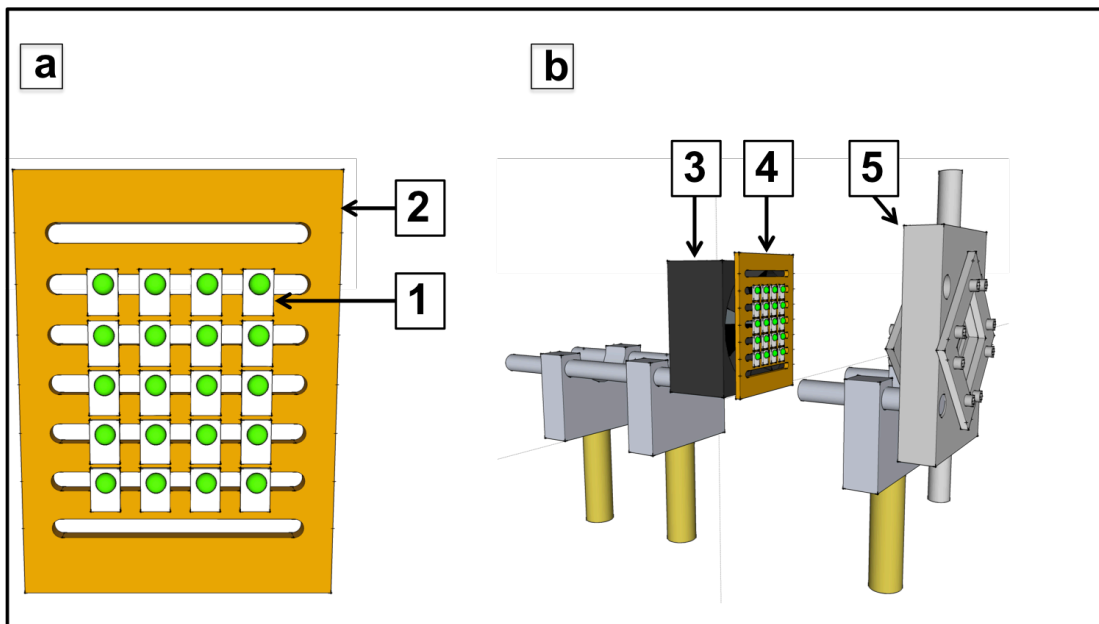
**Abbildung 19:** Setup zur Degradation von Polymerproben unter AM 1.5 Bedingungen. Solarsimulator (1), Degradationszelle (2) die auf einer matten Oberfläche (3) platziert ist.

### 3.1.4.3. Setup für Degradation unter monochromatischer Bestrahlung

Herkömmliche Aufbauten zur Bestrahlung von Proben mit monochromatischem Licht sind meist aus einer Weißlichtquelle mit einem nachgeschalteten



Monochromator realisiert. Der große Nachteil dieser Technik ist allerdings die meist geringe Intensität der monochromatischen Strahlung. Da in der Photo-Chemie die Reaktionsraten stark von der Intensität des verwendeten Lichts abhängen, bedeutet dies, dass die Experimentdauer unter diesen Bedingungen sehr lange werden kann. Des Weiteren ist es mit dieser Technik lediglich möglich eine Probe nach der anderen zu bestrahlen anstatt parallel, was ebenfalls zu sehr langen Experimenten führt. Aus den oben genannten Gründen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Aufbau entwickelt der wie in Abbildung 20 gezeigt auf Hochleistungs-LEDs (Philips, Luxeon Rebel) als monochromatische Lichtquellen basiert.

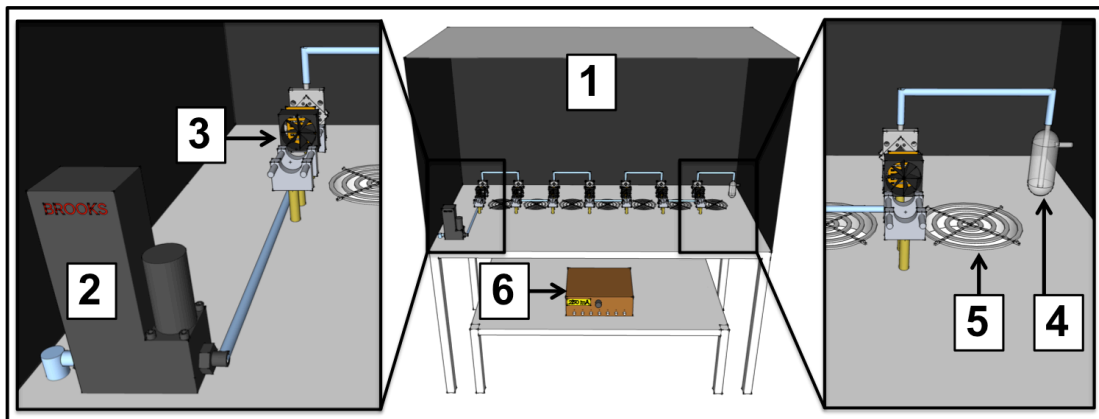


**Abbildung 20:** Aufbau Monochromatische Bestrahlung der Degradationszellen. a) Mit hochleistungs-LEDs (1) bestückte Leiterplatte (2). b) Lüfter (3) Bestückte Leiterplatte (4) und Degradationszelle (5).

Die LEDs wurden hierbei in fünf Reihen zu je vier LEDs auf eine Leiterplatte gelötet, die im Betrieb von hinten durch einen Lüfter gekühlt wurde um ein Aufheizen der LEDs zu verhindern. Die Notwendigkeit der Kühlung ist bedingt durch die instabile Intensität und die beschleunigte Alterung der LEDs bei Erhitzung.

Im Aufbau selbst sind die mit LEDs bestückten Leiterplatten ungefähr 5 cm von den Probenoberflächen entfernt was zu einer gleichmäßigen Intensitätsverteilung auf der Probenoberfläche führt. Die Lichtquellen werden durch eine regelbare, selbstgebaute 8-fach-Konstantstromquelle betrieben, da dies eine stabile Emission der LEDs über die gesamte Experimentdauer garantiert.

Der gesamte Aufbau besteht, wie in Abbildung 21 gezeigt, aus sieben Bestrahlungseinheiten (370 nm, 400 nm, 450 nm, 525 nm, 595 nm, 635 nm und 700 nm) die das Spektrum des sichtbaren Lichts sowie den UV-Bereich abdecken.



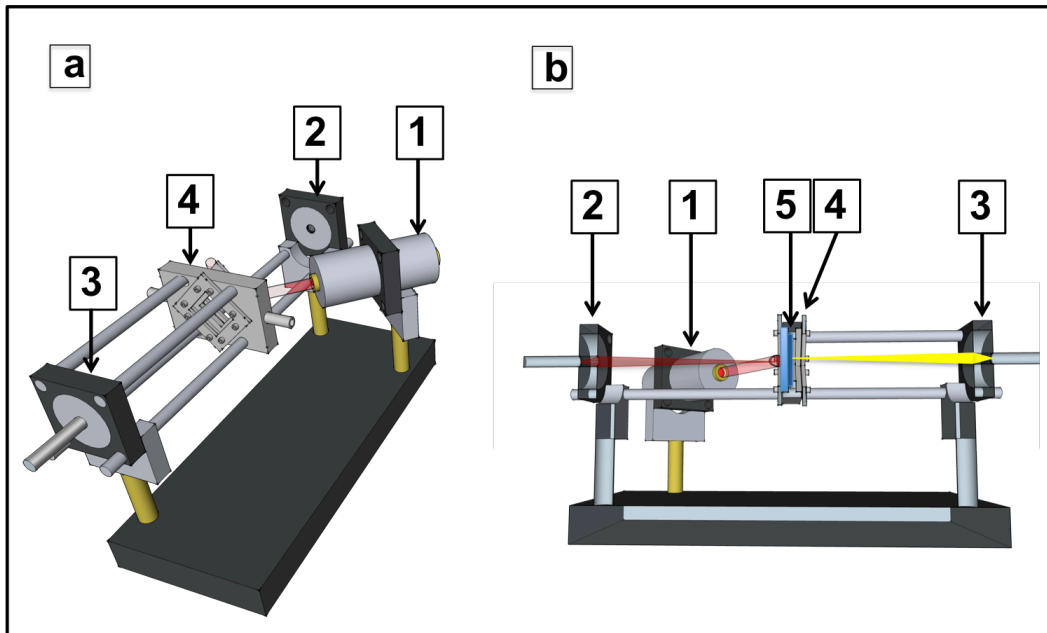
**Abbildung 21:** Kompletter Aufbau zur parallelen Degradation von bis zu sieben Proben. Gehäuse (1), Gasmischanlage (2), Einheit zur Degradation von Polymerproben unter monochromatischer Bestrahlung (3), Silikonöl-gefüllter Blasen zähler (4), Schwerlast-Lüfter zur Kühlung (5) und 8-fach-Konstantstromquelle (6).

Die Degradationszellen sind dabei mit einer Gasmischanlage verbunden um eine kontrollierte Atmosphäre zu gewährleisten. Die Bestrahlungseinheiten sind innerhalb des Aufbaus in einem mit matter schwarzer Farbe gestrichenen Kasten untergebracht, dessen Innenraum von sieben Lüftern (Papst, Typ: 4546) umgewälzt wird um eine Aufheizung des Innenraums zu vermeiden.

#### 3.1.4.4. Setup für kombinierte UV/Vis und Fluoreszenz Messungen

Um den Einfluss der Degradation von Polymeren auf ihre elektronischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde das in Abbildung 22 gezeigte Setup entwickelt. Es erlaubt die simultane Aufzeichnung von UV/Vis-, sowie Fluoreszenzspektren um so Zugang zu Informationen über den Grundzustand wie auch den angeregten Zustand der Polymere zu erhalten.

Das UV/Vis Spektrometer im Transmissionsmodus besteht aus einer Weißlichtquelle (DH Bal 2000, Ocean Optics), über Lichtleiter mit einer Kollimatorlinse verbunden (Ocean Optics UV74 Collimating Lens), sowie einem Spektrometer (Ocean Optics MAYA 200 pro) das ebenfalls über einen Lichtleiter mit einer Kollimatorlinse verbunden ist. Die Probe sitzt dabei in einer Degradationszelle (Kapitel 3.1.4.1) sodass die Atmosphäre während der Messungen eingestellt werden kann. Um Fluoreszenzspektren aufzunehmen wurde in den Aufbau eine LED mit einer Emissionswellenlänge von 700 nm in einem 45° Winkel zur Oberflächennormalen der Polymerprobe angebracht. Die durch die LED-Strahlung hervorgerufene Polymer-Emission wird dabei von demselben optischen Pfad gemessen, der auch der Aufnahme der UV/Vis-Spektren dient. Ein Teil der Primärintensität der LED wird während des Experiments an der Degradationskammer reflektiert und vom Spektrometer zusätzlich zur Fluoreszenz erfasst. Die Messung der LED-Intensität wird genutzt eventuelle Fluktuationen der Primärintensität zu messen, bzw. es kann eine stabile Primäremission während des Experimentes garantiert werden.

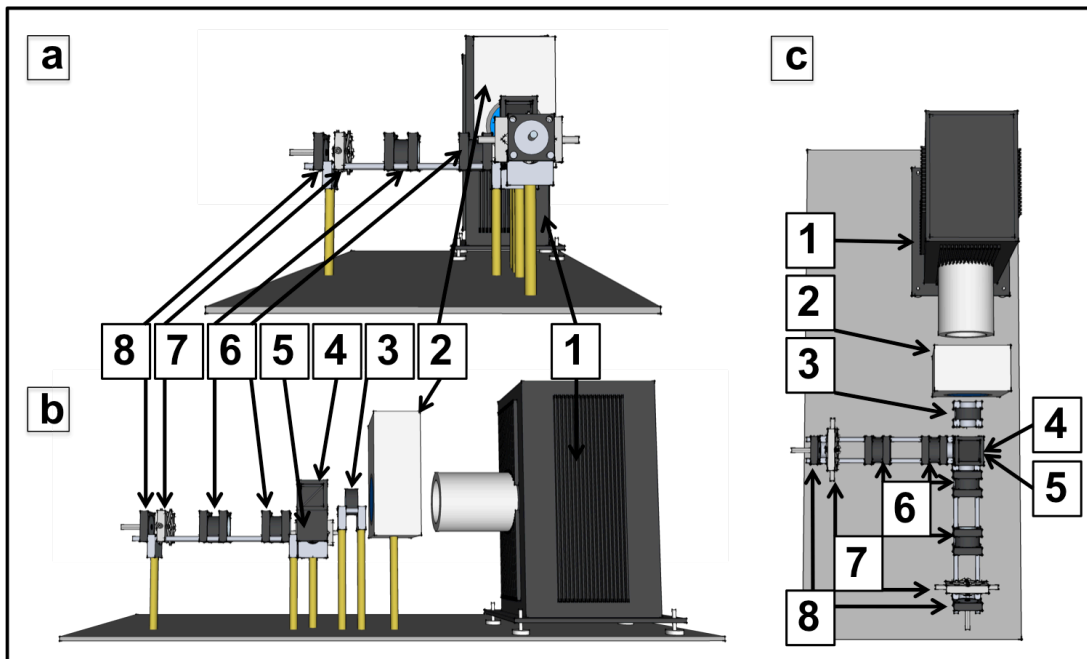


**Abbildung 22:** Setup für kombinierte UV/Vis - sowie Fluoreszenz Messungen, aus a) der Vogelperspektive und b), der Seitenansicht. LED-Lichtquelle (1), Anschluss für optische Faser für das Spektrometer für UV/Vis Messungen in Transmission sowie Aufnahme von Fluoreszenz-Spektren (2), Anschluss für optische Faser für die UV/Vis Lichtquelle (3), Degradationszelle (4) und Polymerprobe (5).

### 3.1.4.5. Setup für Degradation unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen

Die Reaktionszellen sowie die optischen Pfade des für die Degradationsexperimente genutzten Lichtes sind in Abbildung 23 gezeigt. Die Weißlichtquelle (450 W Xenon Hochdruck Lampe, Müller Optik Elektronik) ist über einen Umlenkspiegel auf eine Ulbrichtkugel fokussiert. Vor Erreichen der Ulbrichtkugel passiert das Licht einen Infrarot-Filter um die thermische Belastung der optischen Bauteile sowie der Probe zu verringern. Passiert das Licht die Ulbrichtkugel verliert es das Intensitätsprofil der

Hochdruck Xenon Lampe und verlässt die Ulbricht Kugel auf zwei optischen Pfaden. Anschließend wird das Licht auf beiden optischen Pfaden kollimiert und jeweils auf einen gleich großen Spot von ungefähr 2 cm Durchmesser fokussiert. Nach Durchtreten der Proben wird das transmittierte Licht von Lichtleitern an UV/Vis Spektrometer (MAYA PRO 2000) weitergeleitet, die den Degradationsprozess online aufnehmen.

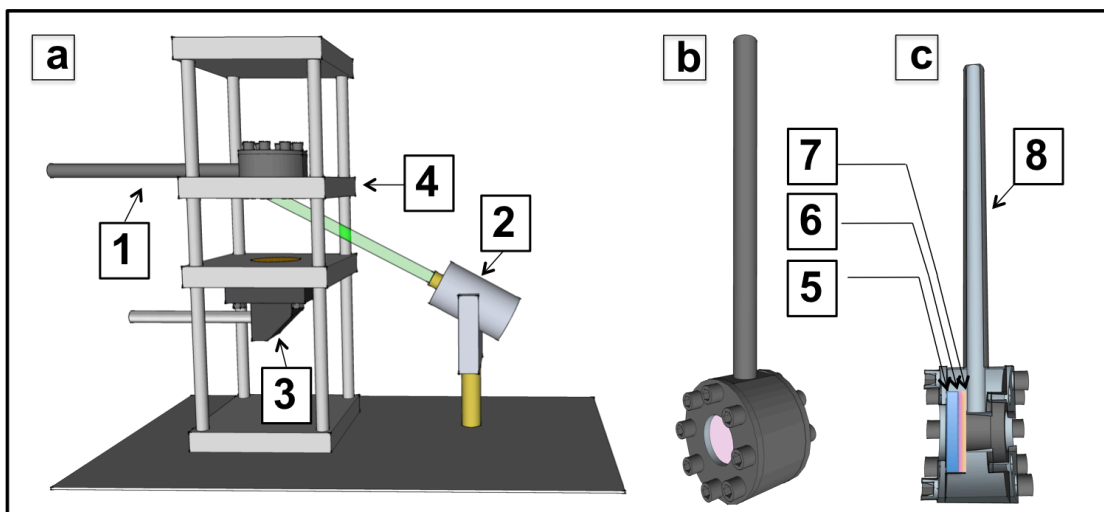


**Abbildung 23:** Setup zur simultanen Degradation zweier Proben unter identischen Bedingungen in der a) Frontansicht, b) Seitenansicht sowie c) aus der Vogelperspektive. Setup: Xenonlampe (1), Infrarot-Filter (2), Fokussierlinse (3), Umlenkspiegel (4), Ulbricht-Kugel (5), Kollimator- und Fokussierlinsen (6), Degradationszelle (7) sowie Spektrometer Aufnahme (8).

Da beide optischen Pfade zu jeder Zeit dieselbe Intensität aufweisen, ist dieser Aufbau prädestiniert für die simultane Degradation zweier Proben unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen.

### 3.1.4.6. Setup zur Bestimmung von Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten

Die Experimente zur Bestimmung der Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten von Polymerfolien werden in dem in Abbildung 24 gezeigten, selbst entwickelten Setup durchgeführt.



**Abbildung 24:** a) Setup zur Messung der Sauerstoff-Diffusion durch Polymerfolien, bestehend aus der Diffusionszelle (1), der Anregungslichtquelle (2) und einem angeschlossenen Spektrometer (3) die in einem Gehäuse (4) verbaut sind. b) Diffusionszelle. c) Querschnitt durch die Diffusionszelle. Glasscheibe (5) auf die der Sauerstoffsensor (6) aufgebracht ist. Zu untersuchende Polymerfolie (7) trennt den Sauerstoffsensor von der Kammer, die durch die Zuleitung (8) evakuiert oder mit Sauerstoff geflutet wird.

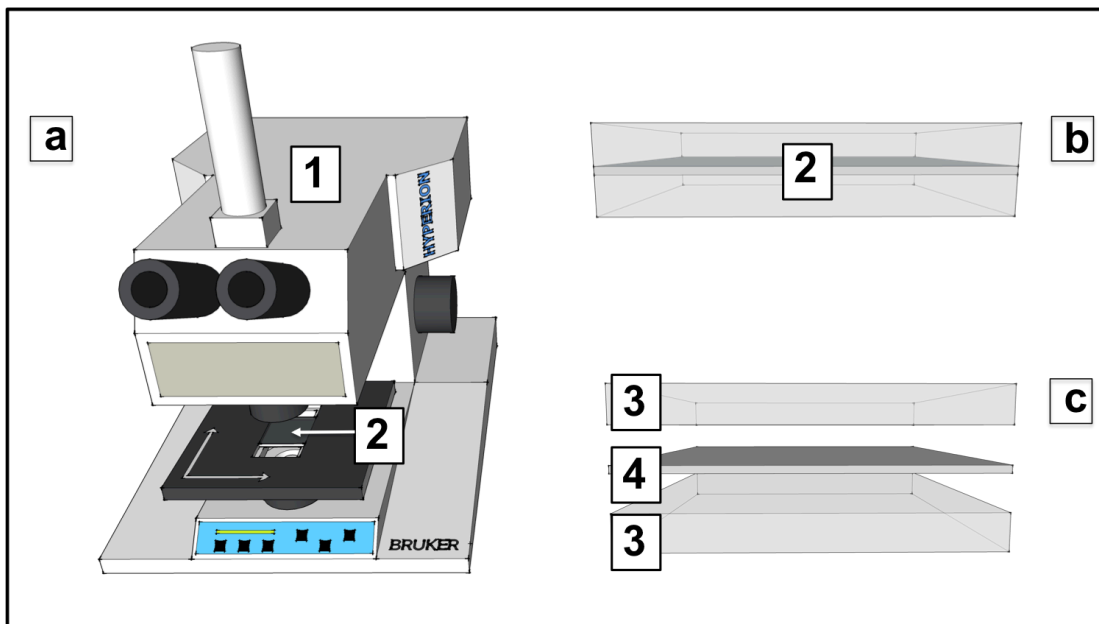
Herzstück dieses Aufbaus ist eine Edelstahlkammer, die an eine Druckgas- sowie Vakuumleitung angeschlossen ist. Die eine Seite der Kammer ist hierbei komplett verschlossen während die gegenüberliegende Seite von einer abnehmbaren, einen Sauerstoffsensoren tragenden Glasscheibe die in einem Metalldeckel liegt, verschlossen wird. Die Kammer und die mit dem Sauerstoffsensoren beschichtete Glasscheibe sind durch die zu charakterisierende Polymerfolie voneinander getrennt. Die große Herausforderung bei diesem Aufbau liegt in der Abdichtung sowohl zwischen der Kammer und dem Sauerstoffsensoren mit der dazwischen liegenden Polymerfolie, als auch der Abdichtung des gesamten Aufbaus nach außen hin. Dies wurde mit Oppanol B (BASF), einem Polyisobutylen, erreicht. Der Photolumineszierende Sauerstoffsensoren wird mit einer LED, deren Emissionswellenlänge 525 nm beträgt, bestrahlt während ein mit einem Kantenfilter (OG 530 Linos) vorgeschaltetes Spektrometer (Ocean Optics MAYA 200 pro) die Emission des Sauerstoffsensors während des gesamten Experiments aufzeichnet.

#### **3.1.4.7. Setup zur Bestimmung von Wasser-Diffusionskoeffizienten**

Um das Eindringen von Feuchtigkeit in Haftvermittler qualitativ sowie quantitativ zu bestimmen, werden Proben der Haftvermittler in einer Sandwichbauweise zwischen zwei 5 x 5 cm großen Glasplatten verkapselt (zur Verfügung gestellt von Belectric OPV, schematisch Dargestellt in Abbildung 25 b,c). Die so verkapselten Module werden in einem Klimaschrank (ESPEC SH-641) gelagert und einem „damp heat test“ unterzogen. In diesem Test werden die Module einer Atmosphäre von 85° C und 85 % rel Feuchte ausgesetzt, die zu einer beschleunigten Alterung der Materialien führt.

Das laterale Eindringen von Feuchtigkeit in die Module wird durch ein FTIR-Mikroskop (Hyperion 2000, Bruker) mittels FTIR-mapping-Messungen, also Messungen entlang einer Linie von der Mitte der Modulkante hin zur Mitte der Probe

für alle vier Seiten gemessen. Hierbei wird die Kombinationsschwingungsbande von Wasser bei ca.  $5240\text{ cm}^{-1}$  ausgewertet. Die Messung und Auswertung der Grundswingungsbanden von Wasser ist bei diesen Proben wegen der Totalabsorption der Infrarot-Strahlung durch die Glasplatten bei Wellenzahlen kleiner ca.  $3500\text{ cm}^{-1}$  nicht möglich. Da der molare Extinktionskoeffizient der Kombinationsschwingungsbande sehr gering ist, muss um den störenden Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Messungen zu eliminieren unter Schutzgas-Atmosphäre gemessen werden. Zu diesem Zweck wird um das FTIR-Mikroskop ein Kasten gebaut, in dessen inneren eine reine Stickstoffatmosphäre herrscht.



**Abbildung 25:** a) FTIR-Mikroskop (1), zur Messung von Wasser in Proben (2) im Transmissionsmodus. b) Schematische Darstellung der in einer Sandwichbauweise aufgebauten Proben (2). c) Aufbau der Proben auf Glas (3), Haftvermittler (4), Glas (3).



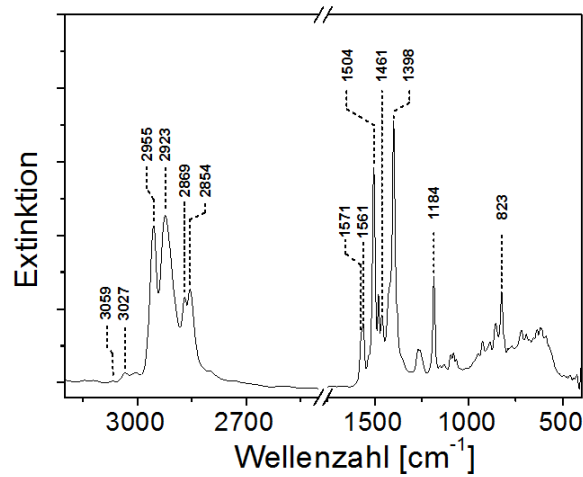
## 4. Ergebnisse und Diskussion

Der Übersichtlichkeit wegen ist dieses Kapitel in zwei Teile untergliedert. Der erste Abschnitt behandelt die Degradation der aktiven Schicht aufgrund von Photo-Oxidation sowie die Einflüsse der Umgebungsbedingungen auf deren Stabilität. Der zweite Abschnitt widmet sich der Charakterisierung der Sperreigenschaften von Verkapselungsmaterialien um die im ersten Abschnitt herauskristallisierten Haupteinflüsse auf die Stabilität der Materialien von diesen fern zu halten.

### 4.1. Stabilität der aktiven Schicht

#### 4.1.1. Zuordnung der PCPDTBT Schwingungsbanden

Die FTIR-Spektroskopie ist ein häufig genutztes Werkzeug zur Untersuchung der Polymer Photo-Oxidation da sie Zugang zu allen relevanten funktionellen Gruppen eines Polymers hat. Die Photo-Oxidation von PCPDTBT äußert sich innerhalb der Infrarot-Spektren durch charakteristische Änderungen der Schwingungsbanden. Die genaue Analyse dieser charakteristischen Veränderungen erfordert allerdings eine genaue Zuordnung der Polymer-Schwingungen zu deren Absorptionsbanden. Mit Hilfe von DFT-Berechnungen werden die Schwingungsbanden im Infrarot-Spektrum von PCPDTBT zu molekularen Schwingungen zugeordnet. Abbildung 26 zeigt das PCPDTBT Infrarot-Spektrum, in das die Wellenzahlen der wichtigsten Absorptionsbanden eingetragen sind.



**Abbildung 26:** FTIR Spektrum eines PCPDTBT Films. Die wichtigen funktionellen Gruppen des Polymers sind anhand ihrer Bandenlage gekennzeichnet.

Die höchstenergetischen PCPDTBT-Absorptionsbanden im Bereich von  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  sind die wenig intensiven, aromatischen  $=\text{C-H}$  Streckschwingungen der Thiopheneinheiten bei  $3059\text{ cm}^{-1}$ , sowie die der Benzolringe bei  $3027\text{ cm}^{-1}$ . Die 2-ethylhexyl-Seitenketten des Polymers äußern sich im Spektrum durch intensive Banden im Wellenzahlbereich zwischen  $2854\text{ cm}^{-1}$  und  $2955\text{ cm}^{-1}$ . Die Bande der asymmetrischen Streckschwingung der Methyl-Gruppe erscheint bei  $2955\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$ ) und die der symmetrischen Streckschwingung bei  $2869\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}$ ). Weiterhin zeigen sich ebenfalls die entsprechenden Banden der Methylen-Gruppen bei  $2923\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$ ) und  $2854\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}$ ). Neben den Absorptionsbanden der Seitenkette des Polymers sind die Banden der aromatischen  $\text{C}=\text{C}$  Bindungen von zentralem Interesse. Die Benzothiadiazol-Einheit weist eine  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$  Schwingung bei  $1571\text{ cm}^{-1}$ , sowie eine symmetrische Streckschwingung des Benzolrings bei  $1561\text{ cm}^{-1}$  auf. Die

Cyclopentadithiophen-Einheit zeigt neben einer asymmetrischen Ringschwingung des Thiophens bei  $1504\text{ cm}^{-1}$  eine symmetrische sowie eine asymmetrische Ringschwingung des Cylopentadiens bei  $1461\text{ cm}^{-1}$ , bzw. bei  $1398\text{ cm}^{-1}$ .

Neben den oben genannten symmetrischen sowie asymmetrischen Streckschwingungen der Methylen-Gruppen zeigt sich bei  $1184\text{ cm}^{-1}$  zusätzlich noch eine Deformationsschwingung dieser Gruppen.

Im typischen Fingerprintbereich des Infrarot-Spektrums ist weiterhin bei  $823\text{ cm}^{-1}$  eine Gerüstschwingung des gesamten Polymers zu sehen.

Die Schwingungen die dem  $\pi$ -konjugierten System des Polymers zugeordnet werden, können generell nicht als isolierte Schwingungen der jeweiligen Bindungen angesehen werden. Vielmehr haben diese Schwingungsbanden ihren Ursprung in den Schwingungen des gesamten Moleküls, jedoch mit den größten Beiträgen aus den zugeordneten Schwingungen.

Die durch DFT-Rechnungen erhaltenen Zuordnungen der Schwingungen, die in Tabelle 1 zusammengefasst sind, sind allgemein in guter Übereinstimmung mit den Bandenzuordnungen der entsprechenden Raman-Banden.<sup>100</sup>

**Tabelle 1:** Bandenzuordnung zu molekularen Schwingungen von PCPDTBT.

<b>Experiment</b> <b><math>\nu</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Berechnet</b> <b><math>\nu</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Zuordnung</b>
3059	3096	Thiophen =C-H Streckschwingung
3027	3026	Benzol =C-H Streckschwingung
2955	2955	CH <sub>3</sub> $\nu_{as}$
2923	2923	CH <sub>2</sub> $\nu_{as}$
2869	2884	CH <sub>3</sub> $\nu_s$
2854	2852	CH <sub>2</sub> $\nu_s$
1571	1550	-C=C-C=N-
1561	1514	C=C Streckschwingung des Benzolrings
1504	1477	Thiophen, asymmetrische Ringschwingung
1461	1469	Cyclopentadien, symmetrische Ringschwingung
1398	1412	Cyclopentadien, asymmetrische Ringschwingung
1184	1184	CH <sub>2</sub> Deformationsschwingung, twisting
823	817	Gerüstschwingung

#### 4.1.2. PCPDTBT Degradation unter Bestrahlung mit Weißlicht

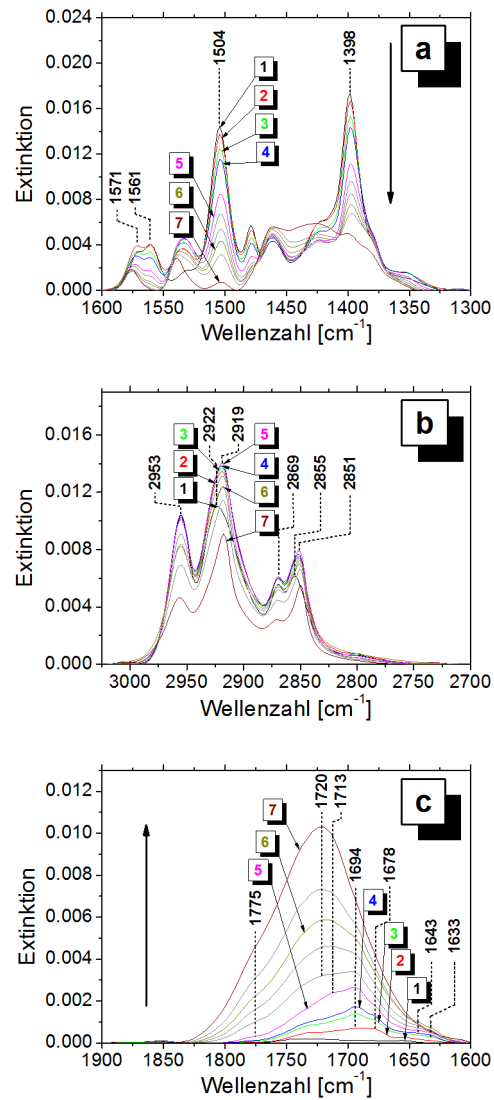
Degradationsstudien von PCPDTBT auf Basis der Infrarot-Spektroskopie zeigen, dass sich durch Bestrahlung der Filme mit Weißlicht charakteristische Änderungen der Absorptionsbanden ergeben. Die Ringschwingungsbande des Cyclopentadiens bei  $1398\text{ cm}^{-1}$  beginnt sofort nach dem Beginn der Bestrahlung der Filme deutlich an Intensität zu verlieren.

Dieser Verlust an Intensität kann erklärt werden durch die Zerstörung des  $\pi$ -konjugierten Systems des Polymers, da eine Abnahme der intakten Cyclopentadien Einheiten Unterbrechungen des kompletten  $\pi$ -konjugierten Systems mit sich bringt.

Neben der Abnahme der Ringschwingungen während des Degradationsprozesses bildet sich bei  $1530\text{ cm}^{-1}$  eine neue Bande aus. Diese Bande wird ebenfalls während der Photo-Oxidation von reinem P3HT beobachtet und wird somit als Produkt der Degradation der Cyclopentadithiophen Einheit identifiziert, wobei der genaue Ursprung dieser Bande bisher nicht endgültig geklärt ist.<sup>63</sup>

Neben der in Abbildung 27a gezeigten Intensitätsabnahme aller Banden die dem  $\pi$ -konjugierten System zugerechnet werden können, nimmt, wie in Abbildung 27c zu sehen ist, im Laufe des Degradationsprozesses im Carbonyl-Bereich des Infrarot-Spektrums ( $1600\text{ cm}^{-1}$  -  $1900\text{ cm}^{-1}$ ) die Intensität der Einhüllenden über mehrere Banden zu. Hierbei können sieben unterschiedliche Carbonyl-Banden bei 1775, 1720, 1713, 1694, 1678, 1643 und  $1633\text{ cm}^{-1}$  als Reaktionsprodukte der PCPDTBT Photo-Oxidation identifiziert werden, wobei die Bande bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  im fortgeschrittenen Stadium der Degradation die intensivste wird.

Die Spektren in Abbildung 27b, die die Methyl- und Methylenschwingungen zeigen, lassen darauf schließen, dass die Seitenketten des Polymers, im Gegensatz zum  $\pi$ -konjugierten System, in den frühen Stadien der Degradation nicht von der Photo-Oxidation betroffen sind.



**Abbildung 27:** FTIR Spektren von PCPDTBT, aufgenommen während des Photo-Degradationsprozesses. Photonendosis (mol Photonen m<sup>-2</sup>): 0 (1), 58 (2), 333 (3), 671 (4), 1569 (5), 2682 (6) und 3958 (7). Schwingungsbanden a) des  $\pi$ -konjugierten Systems, b) der Methyl- und Methylen-Gruppen und c) der Carbonyle. Pfeile weisen auf Extinktionszunahmen, bzw. -abnahmen während des Degradationsprozesses.

Vielmehr wird keine Abnahme der CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Banden festgestellt, bis sich die Anfangsintensität der Cyclopentadien Ringschwingungsbande auf ca. 50% verringert hat. Dies ist äquivalent einer Photonendosis von 1597 mol m<sup>-2</sup>, deren zugehörige Spektren in Abbildung 27 diejenigen ab Nummer 5 sind.

Dieses Resultat steht im Gegensatz zu gut untersuchten Photo-Oxidationsprozessen traditioneller Materialien auf dem Gebiet der OPV, wie P3HT, bei dem bereits in sehr frühen Stadien des Degradationsprozesses eine Intensitätsabnahme der Seitenketten beobachtet wird.<sup>63, 101</sup>

In Abbildung 28 sind die Entwicklungen der Flächendichten  $c_f(D)$  der oben genannten Signale als Funktion der eingestrahlenen Photonendosis dargestellt. Die Flächendichten werden hierbei wie in Kapitel 2.8. bereits ausgeführt nach Gl.28

$$c_f(D) = E_f(D) \cdot \varepsilon^{-1}$$

mit  $E_f(D)$  als der Extinktion einer Schwingungsbande  $f$  bei gegebener eingestrahelter Photonendosis  $D$  berechnet. Der aus kombinierten UV/Vis- und AFM-Messungen bestimmte molare Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_{\text{PCPDTBT}}$  beträgt 2200 m<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>. Mit Hilfe dieses Wertes werden die in Tabelle 2 aufgeführten molaren Extinktionskoeffizienten der Schwingungsbanden der Cyclopentadien Ringschwingung, sowie der Benzol Ringschwingung berechnet.

Die Bestimmung der Flächendichten der Carbonyl-Gruppen erfolgt durch die Verwendung eines molaren Extinktionskoeffizienten von 30 m<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>, der typisch für diese ist.<sup>61, 102</sup> Die Flächendichte der Methylen-Gruppen der Seitenketten beträgt nach der Strukturformel des Polymers die 20-fache Flächendichte der Cyclopentadien-Einheit.

**Tabelle 2:** molare Extinktionskoeffizienten funktioneller Gruppen im infraroten Bereich

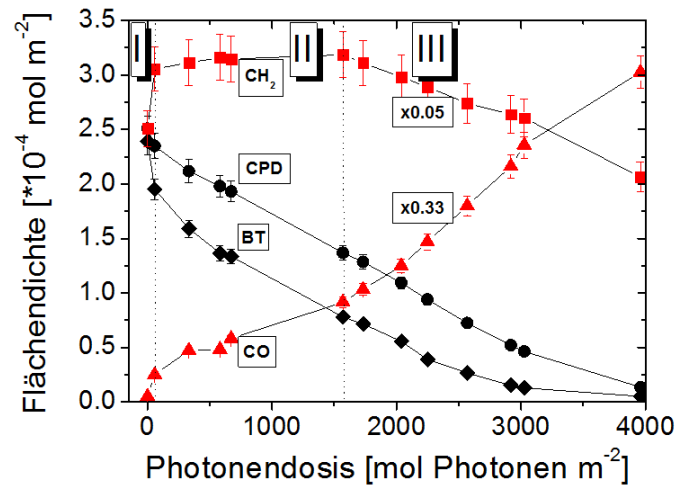
Schwingungsbande	Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ )	Molarer Extinktionskoeffizient ( $\text{m}^2\text{mol}^{-1}$ )
Carbonyl	1600 - 1900	30
Benzol	1561	13,84
Cyclopentadien	1398	48,70

Um die Flächendichten der Methylen-Gruppen im Verlauf des Degradationsprozesses zu berechnen wird der anfängliche Wert mit den Extinktionswerten der  $\text{CH}_2$ -Banden multipliziert.

Die kinetische Betrachtung der Carbonyl-, Methylen-, Cyclopentadien- sowie der Benzol-Banden im Laufe des Degradationsprozesses zeigt, dass die Degradation des  $\pi$ -konjugierten Systems das durch die Cyclopentadien- und die Benzol-Bande repräsentiert wird, nach ungefähr 4000 mol eingestrahler Photonen  $\text{m}^{-2}$  abgeschlossen ist. Durch den Vergleich der Kinetiken der Carbonyl Bildung, die als Indikator für das Fortschreiten des Degradationsprozesses angesehen werden können, mit denen der Methylengruppen und des  $\pi$ -konjugierten Systems als Repräsentanten des intakten Polymers erhält man Informationen über bevorzugt angegriffene Stellen des Polymers während der verschiedenen Stufen der Degradation. Hierbei muss allerdings ebenfalls beachtet werden, dass eventuell entstehende flüchtige Reaktionsprodukte nicht berücksichtigt werden können.<sup>103</sup>

Grundsätzlich kann der Photo-Oxidationsprozess des PCPDTBT in 3 Stufen unterteilt werden, wie in Abbildung 28 gekennzeichnet.





**Abbildung 28:** Degradationskinetiken des PCPDTBT mit einer Filmdicke von  $\sim 110 \pm 10 \text{ nm}$ . Flächendichten der verschiedenen funktionellen Gruppen: (●) Cyclopentadien Ringschwingung (CPD); (◆) Benzol Ringschwingung (BT); (■) Methylen Schwingungen ( $\text{CH}_2$ ); (▲) Carbonyl Gruppen (CO). Die Flächendichten der Methylen Gruppen sind mit einem Faktor 0,05 und die der Carbonyl Gruppen mit einem Faktor 0,33 multipliziert.

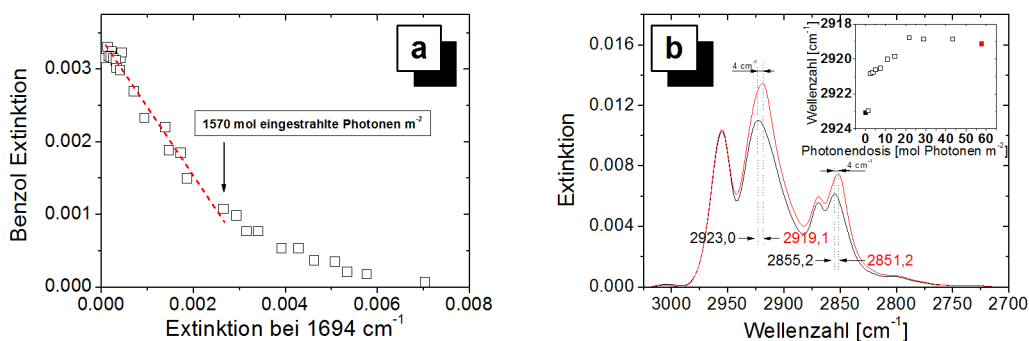
Die Stufen I und II des Degradationsprozesses sind durch die Degradation des  $\pi$ -konjugierten Systems des Polymers gekennzeichnet. Stufe III dagegen ist vorwiegend durch die Degradation der Seitenketten dominiert. Im weiteren werden, um quantitative Aussagen über den Degradationsprozess treffen zu können, die absoluten Änderungen der Flächendichten der Carbonyl- und der Methylen-Gruppen, sowie die des  $\pi$ -konjugierten Systems berechnet. Sie werden für alle drei Stufen des Degradationsprozesses ausgewertet und sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

**Tabelle 3:** Änderungen der Flächendichten der funktionellen Gruppen während des Degradationsprozesses eines 110 nm dicken PCPDTBT Films.

Degradationsstufe	Anzahl eingestrahler Photonen (mol m <sup>-2</sup> )	Änderung der Flächendichte (x10 <sup>-4</sup> mol m <sup>-2</sup> )		
		$\pi$ -konjugiertes System	Carbonyl-Gruppen	Methylen-Gruppen
I	0-60	-0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	
II	60-1600	-2,1 ± 0,1	2,0 ± 0,1	
III	1600-4000	-2,0 ± 0,1	6,3 ± 0,1	-21,4

**Stufe I: 0-60 mol eingestrahlte Photonen m<sup>-2</sup>**

In diesem ersten Stadium der Degradation ist die Abnahme der Flächendichte der funktionellen Gruppen des  $\pi$ -konjugierten Systems, die Zunahme der Flächendichte der Carbonyl-Gruppen sowie eine signifikante Zunahme der Flächendichte der Methylen-Gruppen zu beobachten. Quantitativ betrachtet verschwinden in dieser Stufe der PCPDTBT Degradation  $(0,6 \pm 0,1) \times 10^{-4}$  mol m<sup>-2</sup> des Polymer-Rückgrats wobei simultan  $(0,6 \pm 0,1) \times 10^{-4}$  mol m<sup>-2</sup> an Carbonyl-Gruppen gebildet werden. Der Vergleich dieser Zahlen legt nahe, dass in dieser Stufe die Degradation des PCPDTBT lediglich am  $\pi$ -konjugierten System statt findet. Die Korrelation der Extinktionswerte des  $\pi$ -konjugierten Systems mit denen der entstehenden Carbonyl-Bande während des Degradationsprozesses, wie in Abbildung 32a gezeigt, gibt einen weiteren Hinweis auf dieses Verhalten.



**Abbildung 29:** a) Darstellung der Benzol Extinktion gegen die Carbonyl Extinktion bei  $1694\text{ cm}^{-1}$ . Daten extrahiert aus den in Abbildung 27 gezeigten Spektren. b) Durch Sauerstoff und Licht induzierte Verschiebung der Bandenlagen der Methylen Gruppen. Einfügung: Wellenzahl der Methylenbande gegen die Photonendosis. Die Farben der Symbole entsprechen den dazugehörigen Spektren.

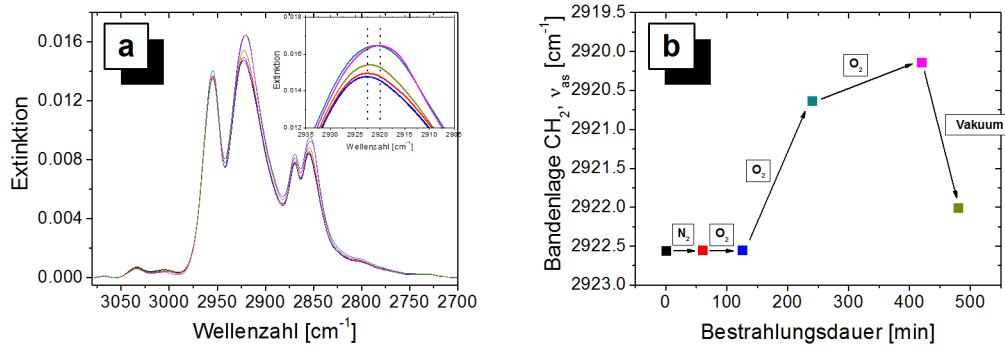
Zusätzliche Hinweise auf eine bevorzugte Degradation des  $\pi$ -konjugierten Systems während dieser anfänglichen Stufe der Degradation liefern genauere Betrachtungen zweier Carbonyl Schwingungsbanden. Die Ausbildung und Intensitätszunahme der Bande bei  $1694\text{ cm}^{-1}$ , die eine typische Bandenlage für  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone aufweist<sup>61</sup> erfolgt direkt mit dem Beginn des Degradationsprozesses. Die Ausbildung der Bande bei  $1720\text{ cm}^{-1}$ , die typischerweise bei der Polymer Degradation entsteht<sup>61</sup> und der Bildung von gesättigten Ketonen entspricht, erfolgt dagegen verzögert. Die Korrelation der Zunahme der Carbonyl-Bande bei  $1694\text{ cm}^{-1}$  mit der Abnahme der Benzol-Bande wie in Abbildung 29a gezeigt verdeutlicht diesen Trend noch einmal und erlaubt es, die Bildung des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons der Oxidation des Benzols zuzurechnen. Dies liegt in guter Übereinstimmung mit der Oxidation des Benzolrings von 2,1,3-Benzothiadiazol während der Reaktion mit oxidierenden Reagenzien.<sup>104</sup>

Zeitgleich mit der Degradation des  $\pi$ -konjugierten Systems und der damit verbundenen Bildung der entsprechenden Carbonyl-Gruppen erfahren die symmetrische sowie auch die asymmetrische Valenzschwingung der Methylengruppen, wie in Abbildung 29b dargestellt, innerhalb der ersten 60 mol eingestrahler Photonen eine Intensitätszunahme und eine damit verbundene Verschiebung der Bandenlage von  $4\text{ cm}^{-1}$  hin zu niedrigeren Wellenzahlen.

Im selben Zeitraum bleiben die Methylbanden dagegen bezüglich ihrer Intensität und Bandenlage konstant was grundsätzlich für die Intaktheit der Seitenketten spricht und somit auch gegen einen Degradationsbasierten Ursprung dieses Verhaltens.

Eine nähere Untersuchung dieses Verhaltens zeigt, dass die Intensitätszunahme sowie die Bandenverschiebung der Methylengruppen

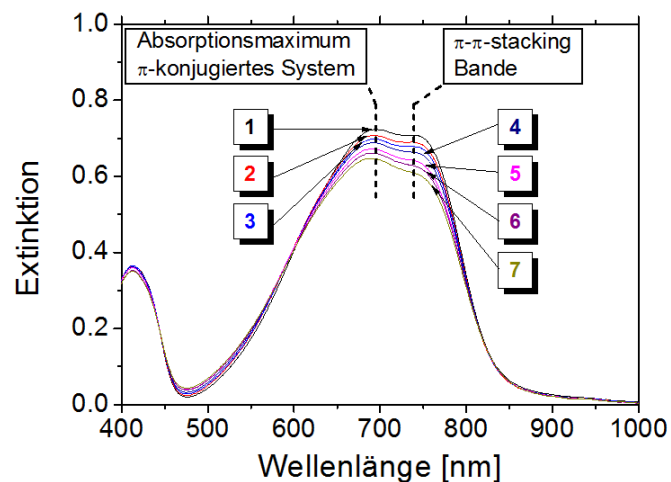
- 1) unter Sauerstoffatmosphäre genauso wie unter Stickstoffatmosphäre, jedoch weniger ausgeprägt, zu beobachten sind.
- 2) reversibel ist. Erhitzen der Probe für 60 Minuten auf  $120^\circ\text{ C}$  unter Vakuum Bedingungen (50 mbar) führt zu nahezu vollständiger Rückkehr in den Ausgangszustand. Abbildung 30a zeigt die entsprechende Intensitätszunahme der Methylenbande unter Sauerstoffatmosphäre, in Abbildung 30b ist die Reversibilität der Verschiebung der Bandenlage unter Vakuumbedingungen gezeigt.



**Abbildung 30:** Reversibilität der Konformationsänderung der Methylen Gruppen. a) Methylen Banden Zunahme während Bestrahlung, unter Sauerstoffatmosphäre, sowie Abnahme unter Vakuumbedingungen. b) Verschiebung der Methylenbande zu niedrigeren Wellenzahlen während Bestrahlung, unter Sauerstoffatmosphäre, sowie die Reversibilität der Verschiebung unter Vakuumbedingungen mit simultanem Tempern.

Dieser Effekt wurde bereits früher in anderen Zusammenhängen beobachtet<sup>105, 106</sup> und dort einer Konformationsänderung der Methylengruppen-tragenden Molekülteile zugeschrieben. In diesem Zusammenhang werden die nach einer eingestrahnten Photonendosis von 60 mol auftretenden niederfrequenten Methylenbanden hochgeordneten Seitenketten zugerechnet, wohingegen die ursprünglichen, höherfrequenten Methylenbanden charakteristisch sind für ungeordnete Seitenketten mit hohen Anteilen an Gauche-Konformeren.<sup>107, 108</sup> Diese Erkenntnisse deuten darauf hin, dass sich die Molekulare Ordnung der Seitenketten des Polymers während des Anfangsstadiums der Degradation ändert. Begleitet wird die Frequenzverschiebung der Methylengruppen im Infrarot-Spektrum während des Anfangsstadiums der Degradation von der Abnahme der  $\pi$ - $\pi$  stacking Bande im UV/Vis Spektrum wie in Abbildung 31 am Beispiel eines ungefähr 130 nm dicken PCPDTBT Films gezeigt

ist. Die Abnahme der  $\pi$ - $\pi$  stacking Bande geht einher mit der Abnahme der parallelen Anordnung der aromatischen Systeme der einzelnen Polymerstränge. Diese Erkenntnisse sind für auf PCPDTBT basierende Solarzellen von grundlegender Bedeutung, da sowohl die Seitenketten der Donor Polymere wie auch deren  $\pi$ -konjugierten Systeme in Bulk-Heterojunction Solarzellen die Morphologie des Blends und daher ebenso deren Effizienz beeinflussen. Weiterhin zeigten Mateker et al., dass die Photo-chemische Stabilität von halbleitenden Polymeren von deren Dichten und somit von deren Kristallinität abhängt.<sup>109</sup>



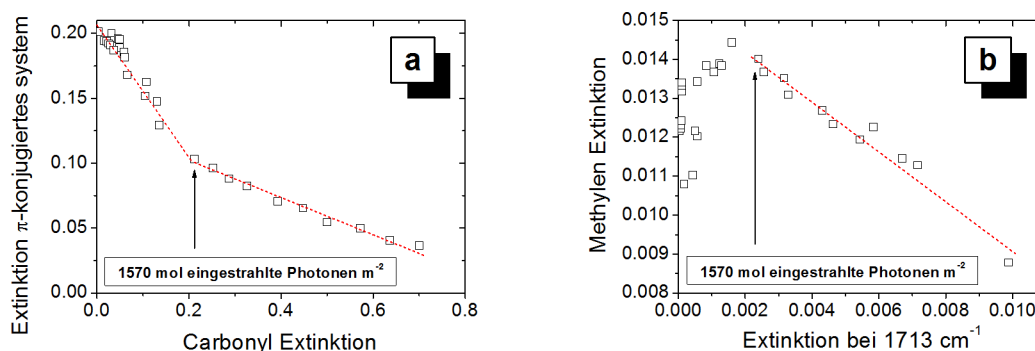
**Abbildung 31:** UV/Vis Spektren eines 130 nm dicken PCPDTBT Films, aufgenommen während des Photo-Degradationsprozesses. Photonendosis (mol Photonen  $\text{m}^{-2}$ ): 0 (1), 10 (2), 20 (3), 106 (4), 366 (5), 638 (6) und 1022 (7).

***Stufe II: 60-1600 mol eingestrahlt Photonen m<sup>-2</sup>***

Während der zweiten Degradationsstufe von PCPDTBT wird lediglich das  $\pi$ -konjugierte System des Polymers angegriffen. Die Flächendichten der Methylengruppen bleiben hierbei konstant und die der neu gebildeten Carbonylgruppen entsprechen denen der abgebauten Cyclopentadien-, sowie Benzol-Gruppen. Quantitativ betrachtet bedeutet dies, dass wie in Tabelle 3 gezeigt,  $(2,1 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2}$  des Polymer Rückgrats zerstört werden und simultan  $(2,0 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2}$  an Carbonyl-Gruppen gebildet werden. Dies zeigt, dass im Gegensatz zu P3HT<sup>63, 101</sup> das als Modellsystem für die Polymerdegradation genau untersucht ist, lediglich das Polymerrückgrat zu Beginn der Degradationsreaktion angegriffen wird, wobei sich diese Erkenntnisse mit Ergebnissen aus Röntgen-Photoemissionsmessungen decken.<sup>103</sup>

***Stufe III: 1600-4000 mol eingestrahlt Photonen m<sup>-2</sup>***

Im Gegensatz zu den vorhergehenden Degradationsstufen korreliert die Carbonyl Bildung in dieser Stufe nicht mehr mit der Degradation des Polymer Rückgrates wie noch in den Stufen I und II zu sehen war. Ab einer Photonendosis von ungefähr 1600 mol eingestrahlt Photonen m<sup>-2</sup> werden signifikant mehr Carbonylspezies gebildet als an Polymer Rückgrat abgebaut wird. Genauer betrachtet zeigt sich, dass ab dieser Stufe die Carbonylbildung mit der Degradation der Methylen-Gruppen korreliert. Abbildung 32b zeigt, dass die Abnahme an Methylen Extinktion mit der Bildung der Carbonylbande bei 1713 cm<sup>-1</sup> korreliert, die der Bildung derer gesättigter Ketone entspricht die typischerweise während der Polymer Degradation entstehen,<sup>61</sup>



**Abbildung 32:** a) Darstellung der Extinktion des  $\pi$ -konjugierten Systems gegen die Carbonyl Extinktion im Laufe der Degradation. b) Darstellung der Extinktion der Methylen Gruppen gegen die Carbonyl Extinktion bei  $1713 \text{ cm}^{-1}$  im Laufe der Degradation.

Hierbei scheint die Carbonyl Bildung während der Degradation zu dem Zeitpunkt verstärkt zu werden, zu dem die Seitenketten des Polymers im Infrarot-Spektrum an Intensität verlieren was auf zusätzliche Degradationsstellen auf diesen hinweist. Während in Stufe III  $(6,3 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2}$  an Carbonyl Spezies gebildet werden, beträgt der Verlust an  $\pi$ -konjugiertem System  $(2,0 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2}$ . Die daraus resultierende Differenz an Carbonyl-Gruppen kann der Photo-Oxidation der Seitenketten zugerechnet werden, die zu einer signifikanten Abnahme derer Intensitäten führt. Die spektrale Position der Methylenbande bleibt dabei bis zum Ende der Degradation unverändert bei  $2919 \text{ cm}^{-1}$ . Dies indiziert, dass die in Stufe I offenbar gebildete all-trans Konformation der Methylen-Gruppen bis zur vollständigen Zerstörung des  $\pi$ -konjugierten Systems aufrecht erhalten bleibt.

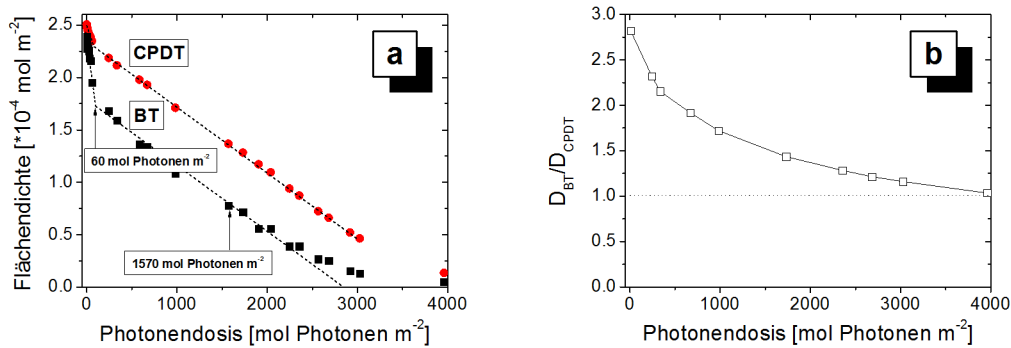


### *Reaktive Stellen des $\pi$ -konjugierten Systems des PCPDTBT*

Es wurde gezeigt, dass das  $\pi$ -konjugierte System in den frühen Stadien des Degradationsprozesses der kritische Punkt der Stabilität des PCPDTBT ist. Der Degradationsprozess wurde in den vorherigen Abschnitten in drei Stufen unterteilt, wobei die Bildung von Carbonyl-Spezies dem Abbau an  $\pi$ -konjugiertem System während der ersten beiden Stufen zugeschrieben wurde. Um ein besseres Verständnis des zugrunde liegenden Degradationsmechanismus zu erhalten wird das Degradationsverhalten des  $\pi$ -konjugierten Systems nach bevorzugten Reaktionsstellen untersucht.

PCPDTBT ist als „low band-gap“ Polymer aus alternierenden elektronenreichen Cyclopentadithiophen- (CPDT) sowie elektronenarmen 2,1,3-Benzothiadiazol-Einheiten (BT) aufgebaut. Um einen detaillierten Einblick in das Degradationsverhalten des Polymers zu erhalten, werden die beiden Molekülteile getrennt voneinander betrachtet.

In Stufe I des Degradationsprozessen (Photonendosis  $\leq 60$  mol Photonen  $\text{m}^{-2}$ ) ist eine Abnahme der Flächendichte des  $\pi$ -konjugierten Systems von  $(0,6 \pm 0,1) \times 10^{-4}$  mol  $\text{m}^{-2}$  zu beobachten. Basierend auf den Änderungen der Flächendichten der beiden Einheiten, kann diese Abnahme, wie in Abbildung 33a gezeigt, zu 75% der Degradation der 2,1,3-Benzothiadiazol-Einheit zugerechnet werden.



**Abbildung 33:** a) Degradationskinetiken der CPDT (●) sowie der BT Einheit (■) des PCPDTBT. b) Trend des  $D_{BT}/D_{CPDT}$  Quotienten in Abhängigkeit der Photonendosis.

In Stufe II des Degradationsprozesses (Photonendosis  $60 \text{ mol Photonen m}^{-2} < 1600 \text{ mol Photonen m}^{-2}$ ) ist eine Abnahme der Flächendichte des  $\pi$ -konjugierten Systems von  $(2,1 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2}$  zu beobachten. In dieser Stufe kann die Abnahme, wie wiederum in Abbildung 33a gezeigt ist, zu gleichen Teilen der Degradation der 2,1,3-Benzothiadiazol-Einheit, sowie der Degradation der Cyclopentadithiophen-Einheit zugerechnet werden.

Neben diesen Betrachtungen kann zur Veranschaulichung das relative Degradationsverhalten der beiden Einheiten während des gesamten Degradationsprozesses herangezogen werden. Hierzu wird das Verhältnis  $D_{BT}/D_{CPDT}$  eingeführt.  $D_{BT}$  gibt den relativen Verlust an Extinktion der Benzol-Ringschwingung der 2,1,3-Benzothiadiazol-Einheit wieder und  $D_{CPDT}$  den der Cyclopentadien-Ringschwingung.

Dieses Verhältnis kann dabei generell folgende Werte annehmen:

$D_{BT}/D_{CPDT} > 1$ : Bevorzugte Degradation der BT-Einheit

$D_{BT}/D_{CPDT} = 1$ : Gleichmäßige Degradation beider Einheiten

$D_{BT}/D_{CPDT} < 1$ : Bevorzugte Degradation der CPDT-Einheit

Die Entwicklung dieses Verhältnisses in Abhängigkeit der Photonendosis ist in Abbildung 33b dargestellt.

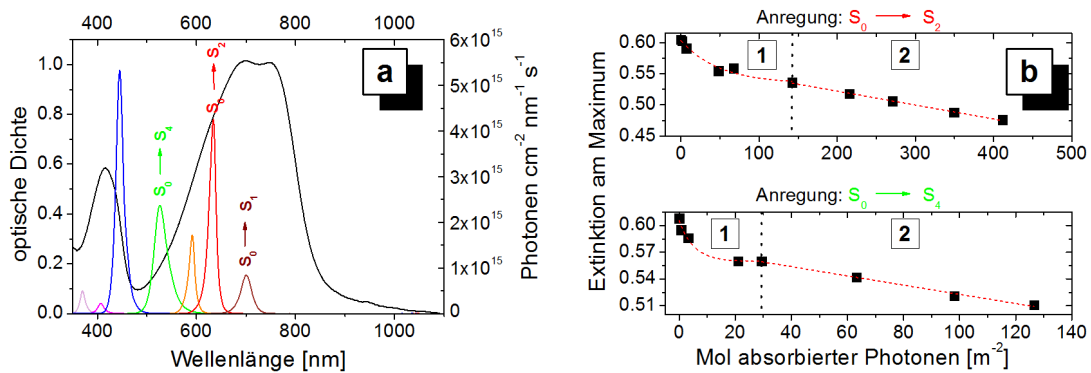
Es muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass der Quotient zu jedem Zeitpunkt die gesamten Absorptionsverluste des bis dahin erfolgten Degradationsprozesses in sich trägt und somit keine Momentaufnahmen darstellt.

Es zeigt sich, dass für den Beginn der Degradation ein Wert von 2,8 berechnet wird, der im Lauf der Degradation stetig abnimmt bis ein Wert von 1 erreicht wird wenn beide Einheiten komplett zerstört sind.

Der Verlauf von  $D_{BT}/D_{CPDT}$  in Abhängigkeit der Photonendosis bestätigt dementsprechend die Beobachtung, dass die 2,1,3-Benzothiadiazol-Einheit zu Beginn der Degradation signifikant schneller degradiert als die Cyclopentadithiophen-Einheit und somit als reaktive Stelle des  $\pi$ -konjugierten Systems unter Bestrahlung mit Weißlicht identifiziert werden kann.

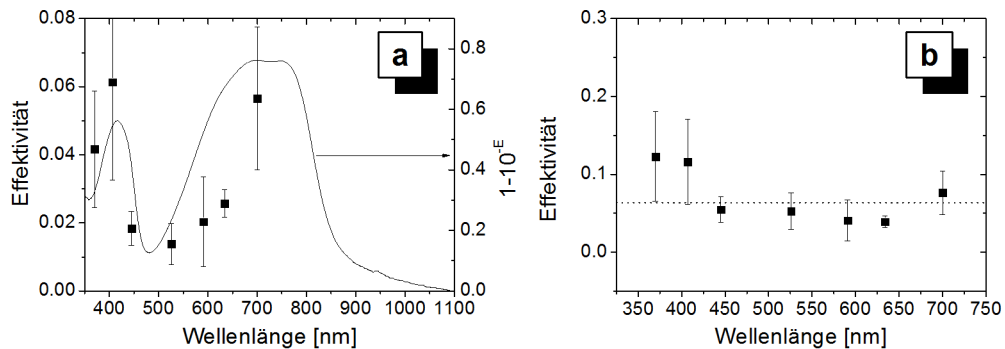
### 4.1.3. Wellenlängenabhängige Degradation von PCPDTBT

Um den Einfluss der Wellenlängenabhängigkeit des einfallenden Lichts auf die Photo-Oxidation des PCPDTBT zu untersuchen werden Degradationsexperimente unter monochromatischer Bestrahlung durchgeführt. Hierbei spiegelt das durch die monochromatische Bestrahlung auftretende Degradationsverhalten den zugrunde liegenden Photo-chemischen Mechanismus wieder. Dabei wird zwischen zwei Grenzmechanismen unterschieden. Einerseits kann die dominierende Ursache der Degradation des Polymers in der Erzeugung von Singulett Sauerstoff liegen oder andererseits auf einem Radikal-Ketten-Mechanismus basieren, wie in Kapitel 2.6.2. bereits ausgeführt wurde. Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass - falls die entsprechenden Vorraussetzungen gegeben sind - beide Degradationspfade nebeneinander vorliegen, einer davon jedoch dominiert und somit als primäre Degradationsursache interpretiert werden kann. Um ein „activation“ Spektrum zu erhalten, aus dem auf den zugrundeliegenden Degradationsmechanismus geschlossen werden kann, werden PCPDTBT Filme, wie in Abbildung 34a verdeutlicht, mit elektromagnetischer Strahlung verschiedener Wellenlängen bestrahlt, wobei deren UV/Vis Extinktionen on-line erfasst werden. Die dabei erhaltenen Trends der PCPDTBT Degradation können in einer kinetischen Betrachtung entweder als Funktion der auf die Probe auftreffenden Photonendosis, oder als Funktion der Anzahl der vom Polymer absorbierten Photonen dargestellt und ausgewertet werden. Grundsätzlich können die aus diesen Auftragungen erhaltenen Degradationskinetiken in zwei Degradations-Phasen unterteilt werden, wie in Abbildung 34b durch die gestrichelte Linie angedeutet ist. Hierbei kann die erste, schnelle Degradationsphase durch eine exponentiell abfallende Funktion angefüttet werden. Die aus den Abschwächungsparametern (AP,  $\tau$ ) berechneten Effektivitäten werden, wie in Kapitel 2.7. beschrieben, zur Charakterisierung der anfänglichen Degradation herangezogen.



**Abbildung 34:** a) PCPDTBT Absorptionsspektrum mit LED Photonenflüssen sowie den korrespondierenden Übergängen<sup>97</sup> im Polymer. b) Beispiele der mittels UV/Vis-Spektroskopie erhaltenen Degradationskinetiken der PCPDTBT Degradation, gezeigt für Bestrahlungswellenlängen von 525 nm und 636 nm. Abhängigkeit der Extinktion von der Anzahl absorbierter Photonen.

Es muss betont werden, dass die Wahl einer exponentiell abfallenden Fitfunktion keine Rückschlüsse auf mechanistische Details der Degradation zulässt, sondern vielmehr gewählt wurde da sie die Kurvenform adäquat widerspiegelt. Phase zwei hingegen weist eine lineare Abnahme der PCPDTBT Extinktion im Laufe der Degradation auf. Die in diesem Fall aus den Steigungen der linearen Abnahmen erhaltenen Effektivitäten werden wiederum zur Charakterisierung des Degradationsvorgangs herangezogen. Wie bereits erwähnt, muss betont werden, dass der langsamere, der Phase 2 zugrunde liegende Mechanismus vermutlich auch in Phase 1 zur Degradation des PCPDTBT beiträgt, diese jedoch nicht dominiert.



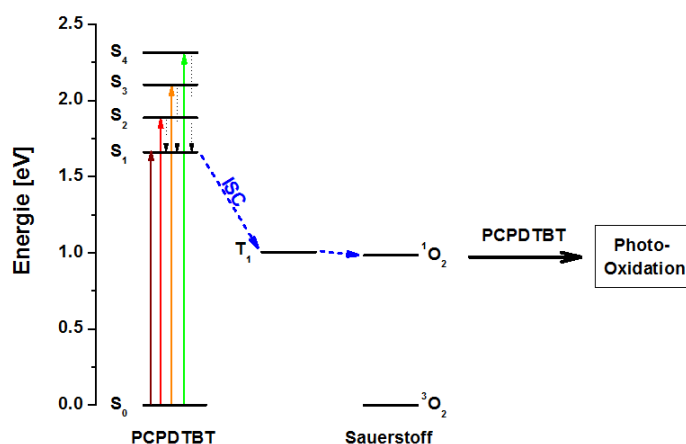
**Abbildung 35:** Darstellung der Effektivitäten aus der Auftragung der Extinktion gegen die a) Photonendosis und b) Anzahl absorbierter Photonen gegen die Wellenlänge der monochromatischen Strahlung.

Die Auftragung der Effektivitäten, die aus den kinetischen Betrachtung der Extinktionstrends in Phase 1 als Funktion der eingestrahlten Photonendosis erhalten werden, gegen die Wellenlänge der monochromatischen Strahlung ist in Abbildung 35a dargestellt.

Es zeigt sich, dass die Effektivitäten für die anfängliche Degradation dem Absorptionsspektrum des PCPDTBT folgen. Die Effektivitäten, die aus der Auftragung der Extinktionstrends gegen die Anzahl absorbierter Photonen erhalten werden, sind in Abbildung 35b gezeigt und weisen für alle Wellenlängen nahezu konstante Werte innerhalb der Fehlergrenzen auf.

Dieses Verhalten legt nahe, dass der der Photo-Oxidation zugrundeliegende Mechanismus unabhängig von der Energie der eingestrahlten Strahlung ist. Vielmehr ist die Absorption eines Photons für die Degradation des PCPDTBT entscheidend. Dies weist auf einen Degradationsmechanismus hin, der auf der Erzeugung von Singulett-Sauerstoff basiert. Soon et. al zeigten, dass die Stabilität von halbleitenden

Polymere reziprok proportional zur Ausbeute der Singulett-Sauerstoff Erzeugung und diese proportional zur Ausbeute an langlebigen Triplet-Zuständen des Polymers unter Bestrahlung ist.<sup>44</sup> Weiterhin sind zur effektiven Erzeugung von Singulett-Sauerstoff Lebensdauern  $>$  ungefähr 500 ns des Triplet Zustands des Polymers erforderlich,<sup>44</sup> wobei die Triplet Zustände energetisch über dem des Singulett-Sauerstoff liegen müssen.<sup>44, 110</sup> Im Fall des PCPDTBT konnten langlebige Triplet Zustände die aus intersystem-crossing resultieren nachgewiesen werden,<sup>55</sup> wobei die Energie des niedrigsten angeregten Triplet Niveaus ( $T_1$ ) ungefähr 1,0 eV beträgt<sup>110</sup> und somit knapp über dem Niveau des Singulett-Sauerstoffs liegt.<sup>44, 110</sup>



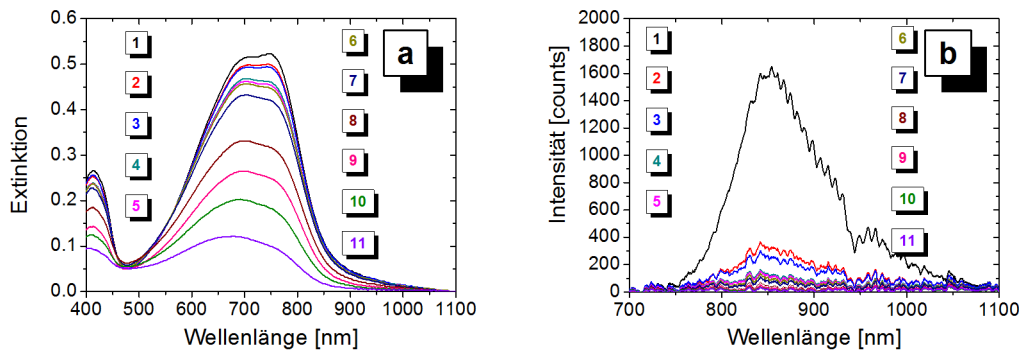
**Abbildung 36:** Schematische Darstellung der Erzeugung von Singulett Sauerstoff durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung über ISC.  $S_x$  Energielagen der Singulett Zustände des PCPDTBT.<sup>97</sup>

Dies bedeutet, dass PCPDTBT die notwendigen Voraussetzungen für die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff mitbringt und dessen Erzeugung durch Bestrahlung des Polymers mit Licht sehr wahrscheinlich macht, was die in Abbildung 35 gezeigten Daten unterstützt. In Abbildung 36 ist die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff durch die Absorption von Licht durch PCPDTBT schematisch dargestellt. Bildet sich durch die Absorption von Licht und anschließendem intersystem-crossing in das  $T_1$  Niveau des PCPDTBT Singulett-Sauerstoff, geht dieser, da hochreaktiv chemische Reaktionen mit dem Polymer ein. Eine typische Reaktion des Singulett-Sauerstoffs mit Thiophenen ist hierbei eine [4+2] Cycloaddition an den Thiophenring.<sup>65,68,69,111</sup> In einer Folgereaktion kann es zu einer Ausbildung von Thioketon S-Oxiden ( $R_2C=S \rightarrow O$ ) kommen.<sup>69, 111</sup> Diese weisen charakteristische Banden im Infrarot-Spektrum bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  und  $1680\text{ cm}^{-1}$  ( $C=O$ ),  $1560\text{ cm}^{-1}$  ( $C=C$ ),  $1190\text{ cm}^{-1}$  und  $1130\text{ cm}^{-1}$  ( $C=S \rightarrow O$ ) auf.<sup>69</sup> Infrarot-Spektren die im Laufe des Degradationsprozesses des PCPDTBT unter Bestrahlung mit Weißlicht aufgenommen werden, zeigen für diese Wellenzahlen eine Zunahme an Intensität. Dieses Verhalten weist auf die Bildung des Thioketon S-Oxid hin. Bedingt durch das Auftreten diverser Reaktionsprodukte ist es jedoch nicht möglich diese Banden qualitativ und quantitativ exakt auszuwerten und somit dieser Reaktion direkt zuzuordnen.

Dieser, höchstwahrscheinlich auf der Erzeugung und Reaktion mit Singulett Sauerstoff basierende Degradationsmechanismus dominiert die Photo-Oxidation des PCPDTBT unter monochromatischer Bestrahlung aller Wellenlängen bis zu anfänglichen Extinktionsverlusten des Polymers zwischen 5 % und 8 %. Anschließend geht die Photo-Oxidation des PCPDTBT in Phase 2 über, die wie oben erwähnt einen linearen Abfall der Polymer Extinktion aufweist.



Kombinierte UV/Vis und Photolumineszenz Messungen während der Photo-Oxidation des PCPDTBT zeigen, dass die Abnahme der Polymer Extinktion mit einem Abfall der Polymer Fluoreszenz einhergeht.

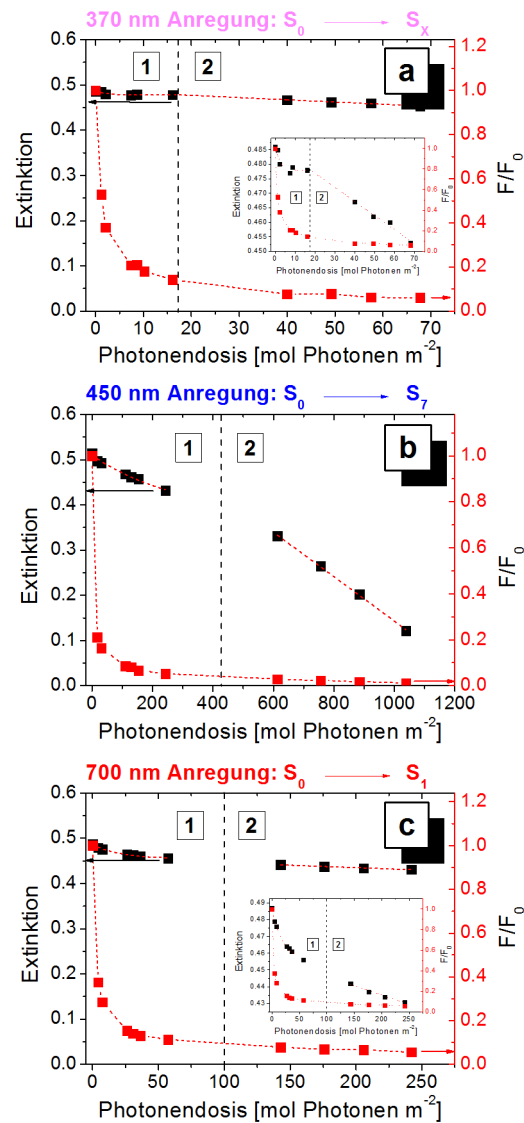


**Abbildung 37:** Abnahme der PCPDTBT a): Extinktion und der korrespondierenden b) Photolumineszenz unter monochromatischer Bestrahlung mit der Wellenlänge von 450 nm. Photonendosen ( $\text{mol Photonen m}^{-2}$ ): 0 (1), 17 (2), 31 (3), 110 (4), 129 (5), 153 (6), 242 (7), 613 (8), 755 (9), 884 (10) und 1038 (11).

Wie in Abbildung 37 am Beispiel der Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung der Wellenlänge von 450 nm dargestellt ist, wird die Polymer-Fluoreszenz im Laufe des Degradationsprozesses komplett gequenchet.

In Abbildung 38 ist der Zusammenhang der Extinktions- mit der Fluoreszenzabnahme von PCPDTBT mit dem Übergang von Phase 1 zu Phase 2 des Degradationsprozesses gezeigt. Hierbei wurde PCPDTBT mit elektromagnetischer Strahlung der Wellenlängen 370 nm (entspricht der Anregung des Übergangs von  $S_0$  in  $S_x$  mit  $x > 9$ ),<sup>97</sup> 450 nm ( $S_0$  in  $S_7$ ),<sup>97</sup> und 700 nm ( $S_0$  in  $S_1$ )<sup>97</sup> bestrahlt, um in

Bereiche hoher (370 nm, 700 nm) sowie niedriger (450 nm) Polymerextinktion einzustrahlen.



**Abbildung 38:** Zusammenhang zwischen dem Abfall der Fluoreszenz mit dem Übergang von Phase 1 in Phase 2. Degradation unter Bestrahlung mit monochromatischer Strahlung der Wellenlänge: A: 365 nm; B: 450 nm, C: 700 nm.

Der Abfall der Fluoreszenzintensität wird mittels einer abfallenden Exponentialfunktion angefitet und liefert -äquivalent zur Bestimmung der Effektivitäten der Polymerdegradation- die in Tabelle 4 gezeigten Effektivitäten.

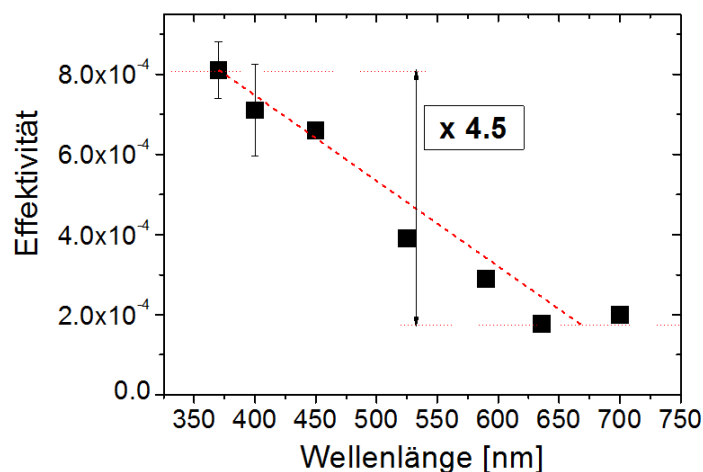
**Tabelle 4:** Effektivitäten der abfallenden Fluoreszenzintensität.

	Wellenlänge (nm)		
	370	450	700
Effektivität (Verlust an normierter Fluoreszenz pro mol Photonen m <sup>-2</sup> )	0,71 ± 0,05	0,10 ± 0,01	0,28 ± 0,02

Eine genaue quantitative Analyse dieser Werte ist jedoch schwierig, da das Fragmentationsmuster des  $\pi$ -konjugierten Systems halbleitender Polymere während der Photo-Oxidation abhängig von der Bestrahlungswellenlänge sein kann.<sup>48</sup> Für P3HT wurde gezeigt, dass das Einstrahlen in Bereiche hoher Polymerextinktion im Gegensatz zu dem in niedrige Extinktionsbereiche vermehrt zur Bildung von Fragmenten führt, die ihrerseits absorbieren.<sup>48</sup> Dies hat zur Folge, dass bei unterschiedlichen Bestrahlungswellenlängen während der PCPDTBT Photo-Oxidation verschieden große Fragmente entstehen können. Diese Fragmente ihrerseits können wiederum elektromagnetische Strahlung absorbieren und unterschiedlich große Beiträge zur Fluoreszenz beitragen, wie beispielsweise für MEH-PPV gezeigt wurde.<sup>112</sup> Dennoch zeigen die Werte der Effektivitäten, dass die Polymer-Fluoreszenz ebenso wie die -Extinktion beim Einstrahlen in Bereiche hoher Polymerextinktion signifikant schneller abfällt als beim Einstrahlen in Bereich

niedriger Polymerextinktion und somit das Modell der Involvierung langlebiger angeregter Zustände in Phase 1 der Polymerdegradation stützt.

Für alle untersuchten Bestrahlungswellenlängen gilt, dass gegen Ende von Phase 1 die Fluoreszenz und damit verknüpft, die Dichte der langlebigen angeregten Zustände auf Null abfällt. Der in Abbildung 36 schematisch dargestellte Mechanismus der Singulett-Sauerstoff Erzeugung basiert auf der Besetzung des ersten angeregten Singulett Zustandes des PCPDTBT um anschließend via ISC in den Triplett Zustand über zu gehen. Liegt hingegen keine Besetzung, oder eine geringe Lebensdauer von  $S_1$  vor, worauf die in Abbildung 38 gezeigten Photolumineszenz Messungen hinweisen, ist dieser Pfad blockiert. Daher weist Phase 2 der PCPDTBT Degradation ein von Phase 1 verschiedenes Verhalten auf. Der exponentielle Abfall der Extinktion geht in Phase 2 zu einem linearen Abfall über. Der genaue Zeitpunkt des Übergangs zwischen Phase 1 und Phase 2 hängt hierbei von der Bestrahlungswellenlänge ab und liegt zwischen  $13 \pm 2$  mol absorbierter Photonen (370 nm) und  $48 \pm 15$  mol absorbierter Photonen (636 nm). Die Effektivitäten der PCPDTBT Photo-Oxidation dieser Phase sind in Abhängigkeit der Bestrahlungswellenlänge, die aus den Auftragungen des Extinktionsverlustes gegen die Anzahl absorbierter Photonen erhalten werden, in Abbildung 39 gezeigt



**Abbildung 39:** Darstellung der Effektivitäten aus den Reaktionsraten, der Auftragung der Extinktion gegen die Anzahl absorbierter Photonen in Abhängigkeit der Wellenlänge der monochromatischen Strahlung.

Es zeigt sich, dass der der Photo-Oxidation zugrunde liegende Mechanismus in Phase 2 im Gegensatz zu Phase 1 signifikant von der Energie der eingestrahlten Strahlung abhängt. Die Werte der Effektivitäten der Photo-Oxidation des PCPDTBT werden in Richtung des UV Bereichs größer, wobei sie bei 365 nm ungefähr einen Faktor von 4,5 größer sind als im Extinktionsmaximum bei 700 nm. Es ist klar ersichtlich, dass sich das Verhalten von dem in Abbildung 35 gezeigten unterscheidet und ähnelt hingegen dem des P3HT, dessen Photo-Oxidation auf einem Radikal-Kettenmechanismus basiert.<sup>36</sup>

#### 4.1.4. PC(60)BM Degradation unter Bestrahlung mit Weißlicht

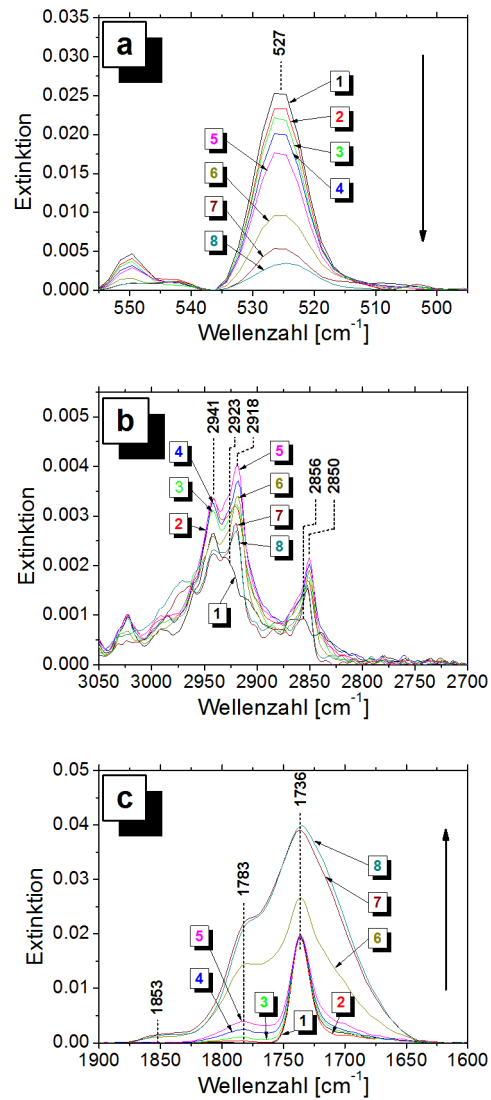
Durch den weit verbreiteten Einsatz als Akzeptor-Material in organischer Photovoltaik ist das Degradationsverhalten von PC(60)BM als reines Material, sowie als Komponente des Donor-/Akzeptor-Blends durch diverse Techniken untersucht.<sup>34, 79, 92-94</sup> Übereinstimmend zeigte sich hierbei, dass PC(60)BM unter Lichteinstrahlung und Sauerstoffatmosphäre<sup>92, 93</sup> Photo-Oxidationsreaktionen eingeht, wobei der genaue Mechanismus noch nicht endgültig geklärt ist. Als gesichert gilt allerdings, dass sich im Laufe der Photo-Oxidation als Reaktionsprodukte oxidierte PC(60)BM Moleküle bilden, die sich in der Anzahl der addierten Sauerstoffatome unterscheiden, wobei allgemein alle PC(60)BM+O<sub>n</sub> mit n = 1-8 entstehen, jedoch mit abnehmender Wahrscheinlichkeit für die steigende Anzahl an addierten Sauerstoffatomen.<sup>93</sup> Dabei wurde beispielsweise durch Sauerstoff induziertes Quenching der PC(60)BM Triplett Zustände gefolgert dass eine Polymerisierung der Fullerene als unwahrscheinlich gilt.<sup>113-115</sup> Wohingegen PC(60)BM unter Lichteinstrahlung und inerter Atmosphäre zur Dimerisierung<sup>34, 79-81</sup> bzw. Oligomerisierung<sup>78, 82</sup> neigt.

Im Gegensatz zu PC(60)BM bildet reines C<sub>60</sub> unter Lichteinstrahlung und inerter Atmosphäre Photo-induzierte Polymerisationsprodukte<sup>115</sup> und unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre polymere Photo-Oxidationsprodukte der Form C<sub>60</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>x</sub> aus.<sup>116</sup> In Kombination mit Donor-Polymeren bildet C<sub>60</sub> hingegen unter Lichteinstrahlung und sauerstoffhaltiger Atmosphäre statt der C<sub>60</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>x</sub> Polymere, die es als reines Material unter diesen Bedingungen bildet, Netzwerke aus die in einer Stabilisierung der Filmmorphologie resultieren.<sup>116</sup>

Wie im Fall des reinen PCPDTBT werden Degradationsstudien von PC(60)BM mittels FTIR-Spektroskopie durchgeführt. Die hierbei interessanten, da das Molekül repräsentierenden, funktionellen Gruppen sind die Methylen-Gruppen der Seitenkette, der C<sub>60</sub> Buckyball, sowie die während der Degradation entstehenden

Carbonyl-Gruppen. Diese Gruppen werden daher zur Nachverfolgung der PC(60)BM Photo-Oxidation herangezogen, wobei die Flächendichte der  $C_{60}$  Einheiten über deren „Atmungsschwingung“ (breathing mode) bestimmt wird. Der molare Extinktionskoeffizient dieser Schwingung beträgt  $\epsilon_{527\text{cm}^{-1}} = 23,42 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ .<sup>117</sup>

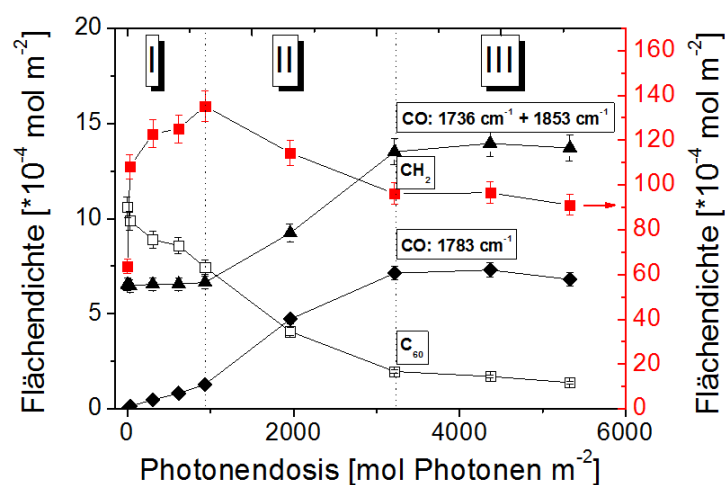
Die Reaktionsspektren von PC(60)BM unter Lichteinstrahlung sind in Abbildung 40 dargestellt und zeigen allgemein eine Abnahme der  $C_{60}$  Atmungsschwingung bei  $527 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 40a) und nach einem anfänglichen Intensitätsgewinn der Methylenbande bei  $2941 \text{ cm}^{-1}$  und  $2856 \text{ cm}^{-1}$  die Abnahme aller Methylensignale (Abb. 40b) sowie die Bildung diverser Carbonylspezies im Bereich zwischen  $1900 \text{ cm}^{-1}$  und  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 40c).



**Abbildung 40:** FTIR Spektren von PC(60)BM, aufgenommen während des Photo-Degradationsprozesses. Photonendosis (mol Photonen m<sup>-2</sup>): 0 (1), 29 (2), 211 (3), 616 (4), 933 (5), 1960 (6) 3217 (7) und 5330 (8). Schwingungsbanden a) der C<sub>60</sub> Atmungsschwingung b) der Methyl- und Methylen-Gruppen und c) der Carbonyle. Pfeile weisen auf Extinktionszunahmen, bzw. -abnahmen während des Degradationsprozesses.



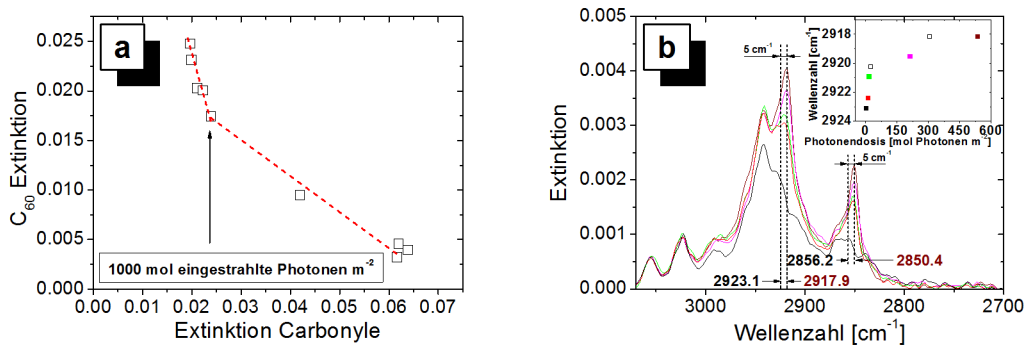
Die genauere Betrachtung des Degradationsprozesses zeigt, dass sich im Laufe der Photo-Oxidation mindestens drei verschiedene Carbonylbanden bei  $1853\text{ cm}^{-1}$ ,  $1783\text{ cm}^{-1}$ , die der Degradation des  $\text{C}_{60}$  Buckyball zugerechnet werden kann,<sup>92</sup> sowie bei  $1736\text{ cm}^{-1}$  ausbilden, wobei die letzte mit der Methylester Bande des PC(60)BM überlappt. Ähnlich wie im Fall des reinen PCPDTBT kann der Degradationsprozess von PC(60)BM in drei Stufen unterteilt werden wie in Abbildung 41 gekennzeichnet.



**Abbildung 41:** Degradationskinetiken des PC(60)BM. Flächendichten der verschiedenen funktionellen Gruppen: (□)  $\text{C}_{60}$  Fulleren ( $\text{C}_{60}$  ( $\text{CH}_2$ ); (◆) Carbonyl Bande bei  $1783\text{ cm}^{-1}$  (CO) und (▲) Carbonyl Banden bei  $1736\text{ cm}^{-1}$  und  $1853\text{ cm}^{-1}$  (CO).

### Stufe I: 0-1000 mol eingestrahle Photonen $m^{-2}$

In der ersten Stufe der PC(60)BM Degradation wird ein leichter Anstieg der Carbonyl-Flächendichten beobachtet. Dieser Anstieg wird der  $C_{60}$  Degradation zugerechnet, da die Carbonylbanden bei  $1736\text{ cm}^{-1}$ , sowie  $1853\text{ cm}^{-1}$ , die charakteristisch sind für die Seitenkette, bzw. deren Degradationsprodukte, lediglich eine geringe Änderung ihrer Flächendichten erfahren. Weiterhin nimmt die Flächendichte der  $C_{60}$  Moleküle während dieser Stufe in einem ähnlichen Maß ab, wie an Carbonylspezies gebildet wird. Äquivalent zu der Betrachtung des Degradationsprozesses des reinen PCPDTBT durch die Auftragung des Verlustes an  $\pi$ -konjugiertem System gegen die Carbonylbildung und der daraus gewonnenen Erkenntnis, dass die Degradation des  $\pi$ -konjugierten Systems die ersten beiden Stufen dominiert, ist in Abbildung 42a die Extinktion des  $C_{60}$  gegen die der Carbonylbildung aufgetragen.



**Abbildung 42:** a) Darstellung der Extinktion des  $C_{60}$  gegen die Carbonyl Extinktion im Laufe der Degradation. b) Durch Sauerstoff und Licht induzierte Konformationsänderungen der Methylen Gruppen. Einfügung: Wellenzahl der Methylenbande gegen die Photonendosis.

Aus der Korrelation des Verlustes an  $C_{60}$  Extinktion mit der Zunahme an Carbonyl Extinktion ist zu erkennen, dass Stufe I der PC(60)BM Degradation durch die Photo-Oxidation des  $C_{60}$  dominiert ist. Die Abnahme der Flächendichte an intakten  $C_{60}$  Molekülen beruht auf dem teilweisen Verlust des  $\pi$ -konjugierten Systems und damit einhergehend der Aufhebung der Ikosaeder-Symmetrie die der Atmungsschwingung des Moleküls zugrunde liegt. Vergleichbar zu PCPDTBT findet in diesem frühen Stadium des Degradationsprozesses keine Abnahme der Methyl- bzw. Methylen-Gruppen des PC(60)BM statt, vielmehr ähnelt ihr Verhalten dem der Seitenketten des PCPDTBT in dessen Stufe I. Hierbei ist, wie in Abbildung 42b gezeigt, wiederum eine Verschiebung des Bandenmaximums der asymmetrischen  $CH_2$  Schwingung um ca.  $5\text{ cm}^{-1}$  in Richtung kleinerer Wellenzahlen erkennbar und wird ebenfalls einer Änderung der Konformation der Methylen-Gruppen tragenden Molekülteile hinwärts zu höherer Ordnung zugerechnet.<sup>105, 106</sup> Die auf Abbildung 41 basierenden kinetischen Betrachtungen der PC(60)BM Degradation lassen den Schluss zu, dass in Stufe I der Degradation die Photo-Oxidation des PC(60)BM Moleküls am  $C_{60}$  Buckyball eingeleitet wird, während die Seitenkette weitestgehend intakt bleibt.

### ***Stufe II: 1000-3000 mol eingestrahlte Photonen $m^{-2}$***

Mit Beginn der Stufe II zeigt sich eine stark erhöhte Bildung von Carbonyl-Gruppen verglichen zu Stufe I, sowie eine signifikante Abnahme an Methylen-Gruppen was auf bevorzugte Oxidationsstellen auf oder nahe der PC(60)BM Seitenkette schließen lässt. Hierbei kann die Abnahme an Methylen-Gruppen auf eine chemische Reaktion dieser Molekülteile während der Bestrahlung oder auch auf eine Abspaltung von Molekülteilen die Methyl- sowie Methylen-Gruppen tragen zurückgeführt werden. Es ist hierbei nicht ausgeschlossen, dass beide Mechanismen der Seitenketten-

Degradation nebeneinander auftreten und somit gemeinsam zu diesem Effekt beitragen. Simultan mit der signifikanten Erhöhung der Carbonyl Bildung und der Degradation der Methylen-Gruppen geht die Degradation der C<sub>60</sub> Buckybälle des PC(60)BM mit derselben Degradationsrate weiter, die bereits in Stufe I zu beobachten ist. Basierend auf diesen Ergebnissen scheint es als wäre diese Degradationsstufe durch neu zugängliche Oxidationsstellen auf der PC(60)BM Seitenkette dominiert während die Degradation der C<sub>60</sub> Buckybälle von dem Trend der erhöhten Carbonyl Bildung nicht beeinflusst wird.

### ***Stufe III: 3000-5500 mol eingestrahlte Photonen m<sup>-2</sup>***

Die finale Stufe der PC(60)BM Degradation, die nach ungefähr 3000 mol eingestrahler Photonen m<sup>-2</sup> einsetzt, zeigt das Erreichen von Sättigungswerten für die Flächendichten der C<sub>60</sub>-, Methylen- sowie Carbonyl-Gruppen wenngleich weiterhin geringe Änderungen in deren Werten zu beobachten sind. Ausgehend von einer anfänglichen Flächendichte der Carbonyl-Gruppen von  $6,6 \times 10^{-4}$  mol m<sup>-2</sup>, was einer Carbonyl-Gruppe pro PC(60)BM Molekül entspricht sowie einer Carbonyl Flächendichte von  $21,25 \times 10^{-4}$  mol m<sup>-2</sup> am Ende des Degradationsprozesses, wobei ungefähr 15% der PC(60)BM Moleküle intakt bleiben, führt zu einer durchschnittlichen Anzahl von drei Carbonyl-Gruppen pro PC(60)BM Molekül. Hiervon entfallen zwei der drei Carbonyl-Gruppen auf die Seitenkette sowie eine auf den C<sub>60</sub> Buckyball. Reese et al. zeigten bereits, dass die Licht induzierte Degradation von PC(60)BM zu einer Reihe von Reaktionsprodukten mit unterschiedlichen Graden der Oxidation der Art PC(60)BM+O<sub>n</sub> mit n = 1-8 führt, wobei die Häufigkeit der Hochoxidierten PC(60)BM Moleküle mit dem Grad der Oxidation abnehmen.<sup>93</sup> Dies führt zu der Erkenntnis, dass das Oxidationsverhalten von PC(60)BM einen

Grenzwert für die Verteilung der oxidierten  $C_{60}$  Molekülteile erreicht und hierbei nicht weiterreagiert bis alle  $C_{60}$  Molekülteile acht Sauerstoffatome tragen.

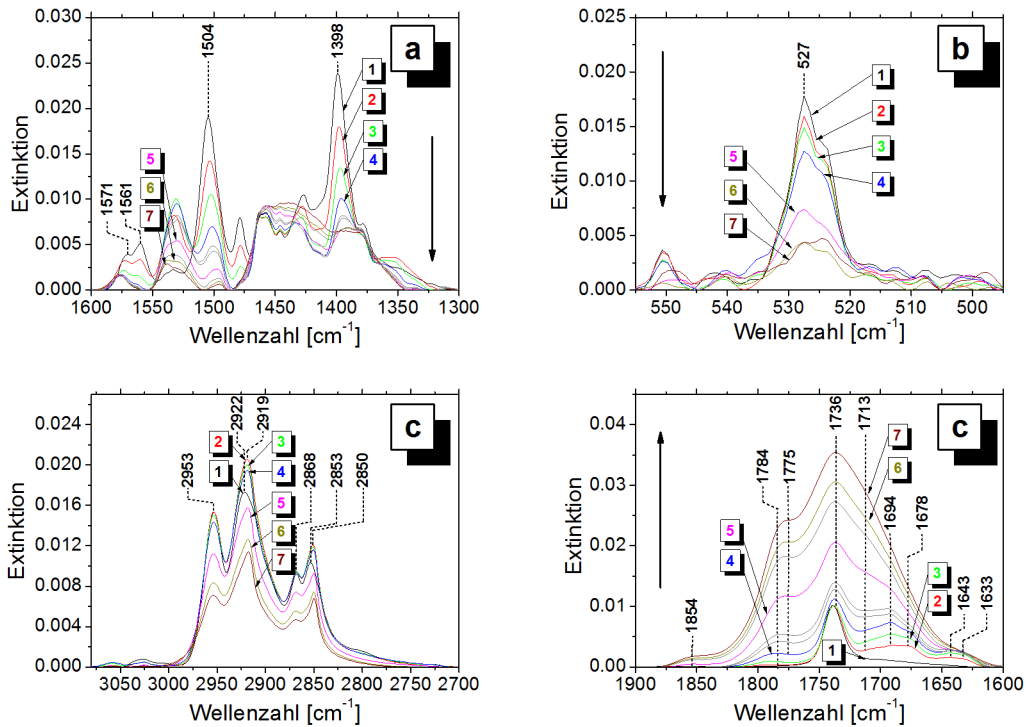
#### 4.1.5. PCPDTBT:PC(60)BM Blend-Degradation unter Bestrahlung mit Weißlicht

Generell werden für die Betrachtung des Degradationsvorgangs des PCPDTBT:PC(60)BM Blends dieselben Banden im Infrarot-Spektrum herangezogen wie beim reinen Polymer. So wird die Degradation des  $\pi$ -konjugierten Systems durch die Cyclopentadien-, sowie die Benzothiadiazol-Bande verfolgt.

Während im Fall der Degradation des reinen PCPDTBT sieben unterschiedliche Carbonyl-Banden beobachtet werden, bilden sich im Laufe der Blend Degradation dieselben Banden sowie weitere Banden bei  $1854\text{ cm}^{-1}$ ,  $1784\text{ cm}^{-1}$  und  $1746\text{ cm}^{-1}$ . Diese zusätzlichen Banden können hierbei der PC(60)BM Degradation zugeschrieben werden, da wie in Kapitel 4.1.4. gezeigt dieselben Banden während der Degradation des reinen PC(60)BM entstehen. Anzumerken ist allerdings, dass die Carbonyl-Bande bei  $1720\text{ cm}^{-1}$ , die bei der Degradation des reinen PCPDTBT zu erkennen ist, im Fall der Blend Degradation nicht mehr klar zu identifizieren ist, da die intensive Bande bei  $1736\text{ cm}^{-1}$  diese Region des Spektrums überlagert.

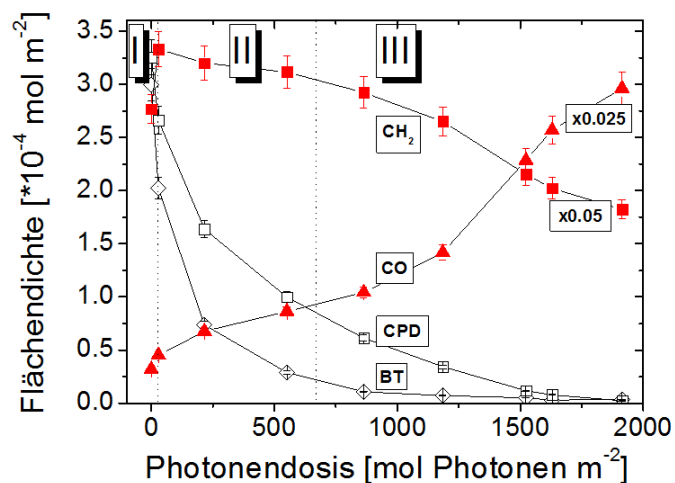
Die Methylen-Banden repräsentieren wiederum die Seitenketten der Moleküle und zeigen im Gegensatz zum  $\pi$ -konjugierten System wiederum keine Abnahme in den anfänglichen Stadien der Degradation. Es wird im Fall der Blend Degradation keine Abnahme der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Banden festgestellt, bis eine Abnahme von ca. 60% der Anfangsintensität der Cyclopentadien Ringschwingung eintritt.

Ebenso wie bei der Degradation des reinen PC(60)BM tritt in den Infrarot-Spektren des Blends die Atmungsschwingungsbande des  $\text{C}_{60}$  auf und wird für die kinetischen Betrachtungen der PC(60)BM Stabilität im PCPDTBT:PC(60)BM Blend herangezogen. Die Reaktionsspektren des Blends für die repräsentativen funktionellen Gruppen des Polymers sowie des Fulleren sind in Abbildung 43 gezeigt.



**Abbildung 43:** FTIR-Spektren von PCPDTBT:PC(60)BM, aufgenommen während des Photo-Degradationsprozesses. Photonendosis (mol Photonen  $\text{m}^{-2}$ ): 0 (1), 58 (2), 216 (3), 551 (4), 1293 (5), 1629 (6) und 1913 (7). Schwingungsbanden a) des  $\pi$ -konjugierten Systems, b) des  $\text{C}_{60}$ , c) der Methyl- und Methylen-Gruppen und d) der Carbonyle. Pfeile weisen auf Extinktionszunahmen, bzw. -abnahmen während des Degradationsprozesses.

Das Degradationsverhalten des PCPDTBT im PCPDTBT:PC(60)BM Blend ist allgemein dem des reinen PCPDTBT sehr ähnlich und kann daher wie in Kapitel 4.1.2. gezeigt, wiederum in drei Stufen unterteilt werden, wobei sich die Photonenskalen deutlich unterscheiden. Abbildung 44 stellt hierbei, wie im Fall des reinen PCPDTBT, die Entwicklungen der Flächendichten der Methylen-Gruppen, des  $\pi$ -konjugierten Systems sowie die der gebildeten Carbonyl-Gruppen dar.



**Abbildung 44:** Degradationskinetiken des PCPDTBT:PC(60)BM. Flächendichten der verschiedenen funktionellen Gruppen: (□) Cyclopentadien Ringschwungung (CPD); (◇) Benzol Ringschwungung (BT); (■) Methylen Schwingungen (CH<sub>2</sub>) und (▲) Carbonyl Gruppen (CO). Die Flächendichten der Methylen Gruppen sind mit einem Faktor 0,05 und die der Carbonyl Gruppen mit einem Faktor 0,025 multipliziert.

Im Fall des PCPDTBT:PC(60)BM Blends ist das komplette  $\pi$ -konjugierte System nach einer Photonendosis von 2000 mol eingestrahler Photonen m<sup>-2</sup> zerstört, wohingegen für den gleichen Prozess für das reine Polymer 4000 mol eingestrahler Photonen m<sup>-2</sup> benötigt werden und sich somit durch die Anwesenheit des PC(60)BM ein Beschleunigungsfaktor des Degradationsprozesses von zwei ergibt.

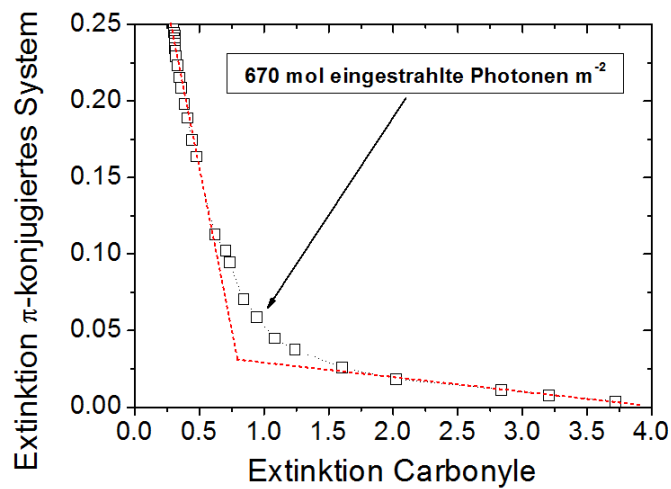


***Stufe I: 0-10 mol eingestrahle Photonen m<sup>-2</sup>***

Diese anfängliche Stufe des Degradationsprozesses ist ebenso wie im Fall des reinen Polymers von der Abnahme an Flächendichte des  $\pi$ -konjugierten Systems sowie der Zunahme an Flächendichte der Carbonyl- und der Methylen-Gruppen dominiert. Die Methylen-Bande des Blends verschiebt sich während der ersten 10 mol eingestrahler Photonen m<sup>-2</sup> von 2921,6 cm<sup>-1</sup> zu 2918,7 cm<sup>-1</sup> und damit um ungefähr 3 cm<sup>-1</sup> in Richtung kleinerer Wellenzahlen. Wie im Fall der Degradation der reinen Komponenten PCPDTBT und PC(60)BM weist dieses Verhalten wiederum auf eine Konformationsänderung der Methylen-Gruppen tragenden Molekülteile hin zu höherer Ordnung. Weiterhin weist dieses anfängliche Stadium der Photo-Oxidation des Blends ebenso wie die der reinen Komponenten, eine signifikante Abnahme an Flächendichte der  $\pi$ -konjugierten Systems auf, was dieses als primären Startpunkt des Degradationsprozesses aufzeigt.

***Stufe II: 10-670 mol eingestrahle Photonen m<sup>-2</sup>***

Der dominierende Prozess in Stufe II der Degradation ist die starke Abnahme der Komponenten des  $\pi$ -konjugierten Systems des PCPDTBT, wohingegen die Seitenketten wiederum kaum angegriffen werden. Der Vergleich der aus den FTIR-Daten erhaltenen Abnahmen des  $\pi$ -konjugierten Systems als Summe der Banden der Cyclopentadien- sowie der Benzol-Schwingung mit der Bildung von Carbonyl-Spezies ist in Abbildung 45 dargestellt und zeigt die deutliche Korrelation zwischen den beiden Prozessen bis hin zu einer Photonendosis von 670 mol eingestrahler Photonen m<sup>-2</sup>. Dies weist auf einen Degradationmechanismus, der mit einer Bildung von Carbonyl-Spezies auf dem Polymer-Rückgrat einhergeht.



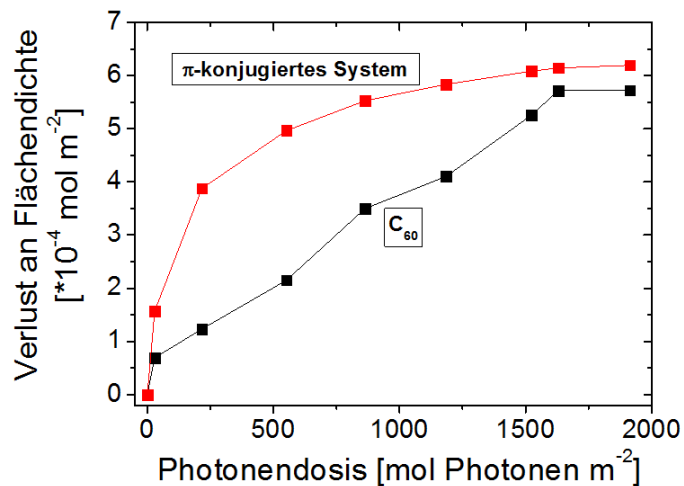
**Abbildung 45:** Darstellung der Extinktion des  $\pi$ -konjugierten Systems gegen die Carbonyl Extinktion im Laufe der Degradation.

**Stufe III: 670-2000 mol eingestrahle Photonen m<sup>-2</sup>**

Bei Photonendosen größer 670 mol m<sup>-2</sup> spiegelt die Carbonylbildung eher die Degradation der Methylen-tragenden Molekülteile als die des  $\pi$ -konjugierten Systems wieder, da signifikant mehr Carbonyl-Spezies gebildet werden als an  $\pi$ -konjugiertem System abgebaut wird sowie simultan ein gewichtiger Teil der Methylen-Gruppen abgebaut wird.

**Betrachtung der Stabilitäten, PCPDTBT gegenüber PC(60)BM im Blend**

Durch den Vergleich der Verluste an Flächendichte des  $\pi$ -konjugierten Systems und des  $C_{60}$  Buckyballs des PC(60)BM im Laufe des Degradationsprozesses und damit der Degradationstrends, erhält man Auskunft über das Photo-chemisch gesehen stabilere, sowie instabilere Material im PCPDTBT:PC(60)BM Blend. Abbildung 46 stellt diese Verluste an Flächendichten in Abhängigkeit der eingestrahlenen Photonendosis dar.



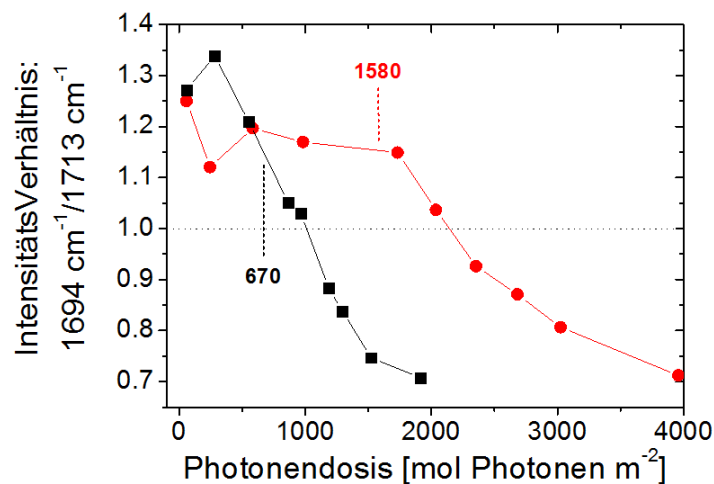
**Abbildung 46:** Degradationstrends des  $\pi$ -konjugierten Systems des PCPDTBT (■) und der  $C_{60}$ -Einheit (■) des PC(60)BM im Blend. Flächendichten der Banden für PCPDTBT:  $1398 \text{ cm}^{-1} + 1561 \text{ cm}^{-1}$ ; für PC(60)BM:  $527 \text{ cm}^{-1}$ .

Hierbei ist es offensichtlich, dass der Degradationsprozess des  $\pi$ -konjugierten Systems des Polymers schneller voranschreitet als der des  $C_{60}$ . Somit lässt sich anhand dieser Betrachtung sehen, dass innerhalb des PCPDTBT:PC(60)BM Blends PC(60)BM das stabilere Material während das Polymer das instabilere darstellt.

### *Einfluss des Mischens auf den Degradationsmechanismus des PCPDTBT*

Generell scheint die Bildung der Carbonyl-Spezies in beiden Fällen - dem des reinen Polymers, sowie dem des Polymer:Fulleren Blends - während der anfänglichen Stufen des Degradationsprozesses mit der Degradation des  $\pi$ -konjugierten Systems zu korrelieren. Diese Korrelation wird aufrechterhalten bis ein merklicher Abbau der Methylen-Gruppen tragenden Molekülteile einsetzt, was in den vorherigen Kapiteln die Grenze zwischen Stufe II und Stufe III markiert, und damit verbunden eine verstärkte Bildung von Carbonyl-Spezies. Dieses analoge Verhalten zwischen dem reinen Polymer sowie dem Polymer:Fulleren Blend könnte darauf hinweisen, dass der dem Degradationsprozess zugrundeliegende Mechanismus ähnlich abläuft, wobei der Degradationsprozess im Fall des Polymer:Fulleren Blends um den Faktor 2 schneller verläuft als im reinen Polymer. Zur genaueren Untersuchung dieses Verhaltens wird der Trend des Verhältnisses der Extinktionswerte der sich bildenden Carbonyl-Spezies bei  $1694\text{ cm}^{-1}$  und  $1713\text{ cm}^{-1}$  in Abhängigkeit der Photonendosis ermittelt. Das Verhältnis aus der Bildung der  $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketone ( $1694\text{ cm}^{-1}$ ) mit der der gesättigten Ketone ( $1713\text{ cm}^{-1}$ ), zeigt die bevorzugten Degradationsstellen auf dem Polymer im Laufe des Degradationsprozesses. Somit wird die Degradation des Benzol-Rings der 2,1,3-Benzothiadiazol Einheit ( $1694\text{ cm}^{-1}$ ) in Relation gesetzt zur Degradation der Seitenketten des Polymers ( $1713\text{ cm}^{-1}$ ). Vergleicht man die Trends der Verhältnisse von reinem Polymer mit dem des Polymer:Fulleren Blends, kann der

Einfluss der Anwesenheit des PC(60)BM auf das Polymer bewertet werden. Im Fall des reinen Polymers sowie auch beim Polymer:Fulleren Blend werden nach einer Initiierungsphase (Photonendosis  $> 58 \text{ mol eingestrahler Photonen m}^{-2}$ ), wie in Abbildung 47 gezeigt, Verhältnisse größer eins erhalten, was auf eine bevorzugte Bildung von Carbonyl-Spezies hindeutet die aufgrund der Degradation des  $\pi$ -konjugierten Systems entstehen, wohingegen nach einer anfänglichen Phase die Bildung der Carbonyl-Spezies dominiert, die der Degradation der Seitenketten des Polymers zugerechnet werden kann.



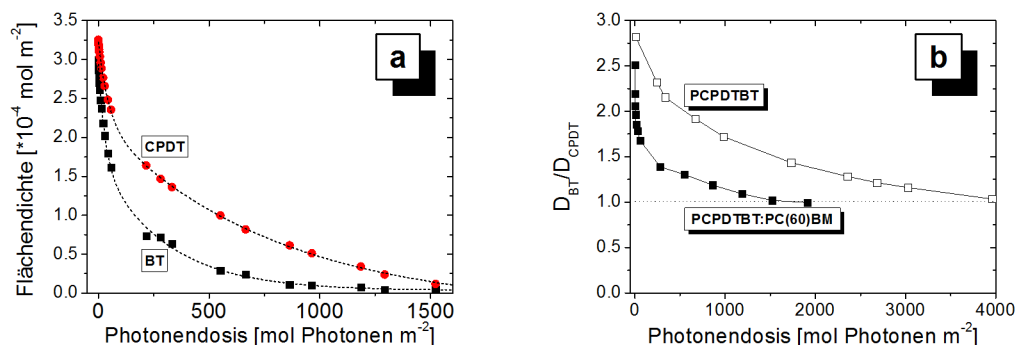
**Abbildung 47:** Verhältnis der entstehenden Carbonyl Spezies bei  $1694 \text{ cm}^{-1}$  und  $1713 \text{ cm}^{-1}$ . Trends für das reine Polymer (●) und den Polymer:Fulleren Blend (■). Übergänge von Stufe II zu Stufe III der Degradationsprozesse:  $1580 \text{ mol Photonen m}^{-2}$  (Polymer);  $670 \text{ mol Photonen m}^{-2}$  (Polymer:Fulleren Blend).

Hierbei zeigt sich, dass sowohl das reine PCPDTBT sowie auch das PCPDTBT als Bestandteil des Blends mit PC(60)BM dasselbe Verhalten zeigen. Auch wenn die Zeitskalen zwischen den beiden Degradationsprozessen unterschiedlich sind, deutet dieses Verhalten dennoch auf denselben zugrunde liegenden Degradationsmechanismus.

### *Einfluss der Mischung auf die Stabilität des $\pi$ -konjugierten Systems des PCPDTBT*

Wie beim reinen Polymer ist beim PCPDTBT:PC(60)BM Blend das  $\pi$ -konjugierte System der kritische Punkt der Stabilität des Polymers in den frühen Stadien der Degradation. Ebenso wird der Degradationsprozess wiederum in drei Stufen unterteilt, wobei die Bildung von Carbonyl-Spezies dem Abbau an  $\pi$ -konjugiertem System während der ersten beiden Stufen zugeschrieben wird. Während im Fall des reinen Polymers nach 60 mol eingestrahler Photonen  $\text{m}^{-2}$  75 % des Verlustes an Flächendichte des  $\pi$ -konjugierten Systems der Degradation der BT-Einheit zugerechnet wird, beträgt dessen Anteil des Verlustes an Flächendichte nach 30 mol eingestrahler Photonen im PCPDTBT:PC(60)BM Blend 60 %, wie in Abbildung 48a dargestellt.

Um den Einfluss von PC(60)BM auf die Stabilität der 2,1,3-Benzothiadiazol (BT), sowie der Cyclopentadithiophen-Einheit (CPDT) anschaulich darzustellen, werden entsprechend der Degradation des reinen Polymers die Verhältnisse der relativen Verluste an Extinktion der Benzol-Ringschwingung und der Cyclopentadien-Ringschwingung,  $D_{\text{BT}}/D_{\text{CPDT}}$  gebildet und in Abbildung 48b gegen die Photonendosis aufgetragen.



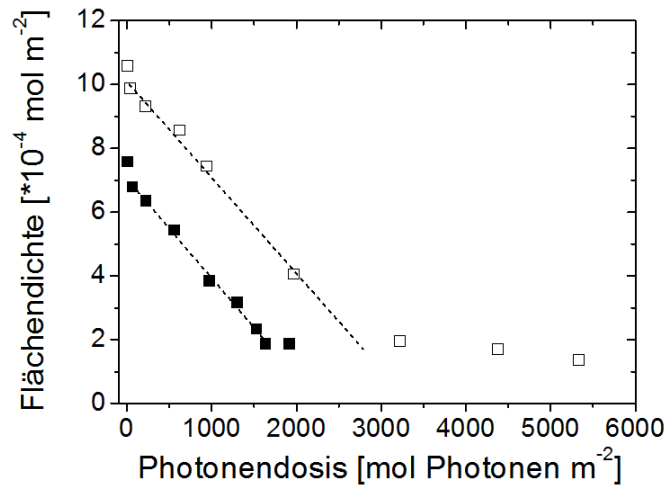
**Abbildung 48:** a) Degradationskinetiken der CPDT (●) sowie der BT Einheit (■) des PCPDTBT:PC(60)BM. b) Trends des  $D_{\text{BT}}/D_{\text{CPDT}}$  Quotienten in Abhängigkeit der Photonendosis des reinen Polymers (□) und des Polymer:fulleren Blends (■).

Es zeigt sich, dass im Vergleich zum reinen Polymer die Degradation beider Einheiten, wie für alle funktionelle Gruppen bereits gezeigt wurde, beschleunigt ist. Identisch mit dem Verhalten des reinen Polymers scheint die BT-Einheit gegenüber der CPDT-Einheit empfindlicher gegenüber Licht zu sein. Innerhalb der ersten 2 mol eingestrahler Photonen  $\text{m}^{-2}$  weist das Verhältnis  $D_{\text{BT}}/D_{\text{CPDT}}$  einen Wert von 2,5 auf, der allerdings bereits nach einer Photonendosis von 30 mol eingestrahler Photonen  $\text{m}^{-2}$  auf 1,8 abfällt, was für einen schnellen Rückgang an Selektivität der Degradation des  $\pi$ -konjugierten Systems und somit der reaktiven Stellen widerspiegelt.

### *Einfluss des Mischens auf die Stabilität der C<sub>60</sub>-Einheit des PC(60)BM*

In den vorherigen Abschnitten wurde gezeigt, dass die Anwesenheit von PC(60)BM einen signifikanten Einfluss auf die Stabilität und somit das Degradationsverhalten von PCPDTBT hat. Der Einfluss der Anwesenheit von PCPDTBT auf die Stabilität von PC(60)BM wird anhand der Degradationskinetiken des C<sub>60</sub>-Molekülteils von PC(60)BM analysiert. Die C<sub>60</sub> Atmungsschwingung bei 527 cm<sup>-1</sup> wird für die Degradationsprozesse des reinen PC(60)BM sowie des PC(60)BM als Teil des Polymer:Fulleren Blends als Sonde für die intakten C<sub>60</sub> Buckybälle in Abhängigkeit der eingestrahnten Photonendosis betrachtet. Die kinetische Darstellung der Fulleren Extinktionen in Abhängigkeit der Photonendosis in Abbildung 49 zeigt, dass das Degradationsverhalten der Fullerene bis zu einem Extinktionsverlust von ungefähr 80% nahezu linear verläuft und anschließend abflacht. Die Steigung der kinetischen Darstellung der PC(60)BM Degradation kann hierbei als Reaktionsrate der Degradation der C<sub>60</sub> Buckybälle interpretiert werden. Die Degradationsrate des reinen PC(60)BM beträgt  $(3,0 \pm 0,2) \times 10^{-3}$  [ $\times 10^{-4}$  mol m<sup>-2</sup> / (mol Photonen m<sup>-2</sup>)], die des PC(60)BM im Polymer:Fulleren Blend  $(3,1 \pm 0,2) \times 10^{-3}$  [ $\times 10^{-4}$  mol m<sup>-2</sup> / (mol Photonen m<sup>-2</sup>)]. Die Degradationsraten für PC(60)BM als reines Material, sowie als Komponente des Blends sind dementsprechend innerhalb der Fehlergrenze gleich groß. Es muss hierbei allerdings mit in Betracht gezogen werden, dass wie von Tromholt et al. gezeigt, die Degradationsraten von Elektronen-Akzeptoren, darunter auch die von PC(60)BM, von deren Schichtdicken abhängen.<sup>94</sup>





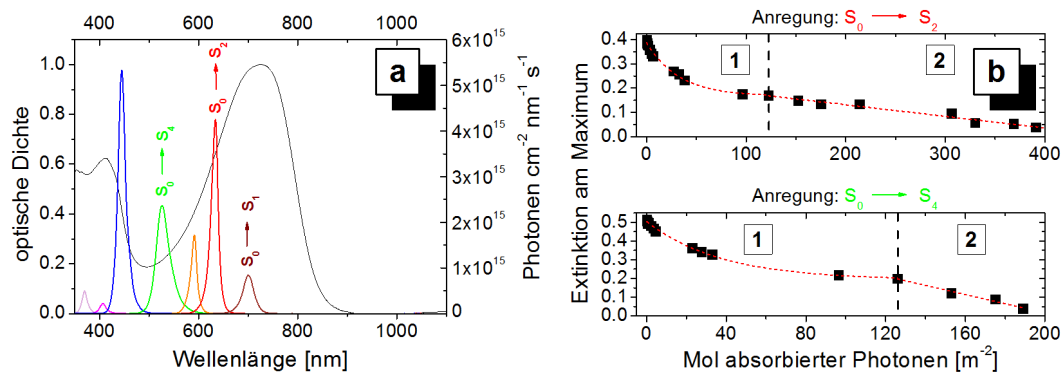
**Abbildung 49:** a) Degradationskinetiken der C<sub>60</sub> Fullerene im reinen PC(60)BM (□) und im Polymer:Fulleren Blend (■).

Es wurde gezeigt, dass Elektronen-Akzeptoren mit steigenden Schichtdicken niedrigere Reaktionsraten aufweisen. Da die Menge an reinen PC(60)BM signifikant größer ist als die des PC(60)BM im Polymer:Fulleren Blend muss in Betracht gezogen werden, dass die Degradationsrate des reinen PC(60)BM hier unterschätzt wird, wobei dieser Effekt im vorliegenden Fall zu maximal 10 % bis 20 % unterschied in den Degradationsraten führen sollte.<sup>94</sup> Ebenfalls muss ein durch das Polymer verursachter Filter-Effekt im Blend mit berücksichtigt werden muss, der ebenfalls zu einer Unterschätzung der Degradationsrate des PC(60)BM führen könnte. In diesem Fall ist jedoch zu beachten, dass PC(60)BM lediglich elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen kleiner ca. 500 nm signifikant absorbiert.<sup>118</sup> PCPDTBT weist im Bereich zwischen 350 nm und 450 nm eine Absorptionsbande mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon_{400\text{nm}} = 1000 \text{ m}^2$

mol<sup>-1</sup> auf. PC(60)BM dagegen weist eine in Richtung kleinere Wellenlängen kontinuierlich steigende Absorptionsbande auf, deren molarer Extinktionskoeffizient bei 400 nm bereits einen Wert von  $\epsilon_{400\text{nm}} = 4900 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$  aufweist.<sup>119</sup> PC(60)BM zeigt dementsprechend ein deutlich höheres Absorptionsvermögen bei Wellenlängen kleiner 500 nm im Vergleich zu PCPDTBT. Dies bedeutet, dass bei der Interpretation der Degradationsraten der oben beschriebene Filter-Effekt nicht außer acht gelassen werden sollte, jedoch wird dessen Beitrag zur Unterschätzung der Degradationsrate ebenfalls wie im Fall der Schichtdickenabhängigkeit eher geringer ausfallen.

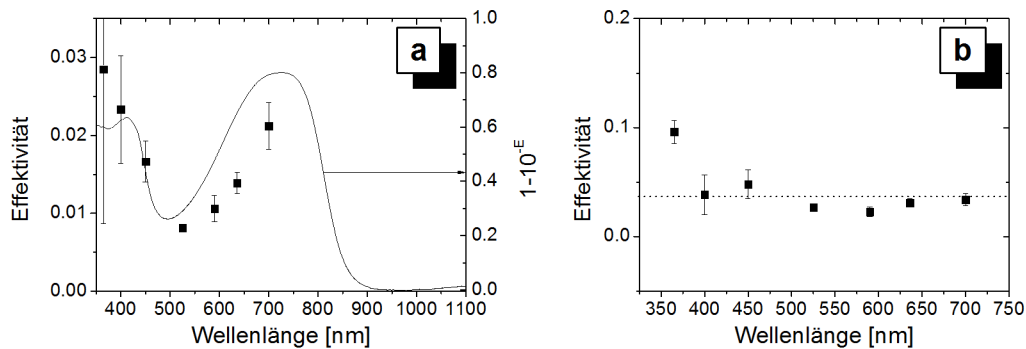
#### 4.1.6. Wellenlängenabhängige Degradation von PCPDTBT:PC(60)BM

Um den Einfluss der Anwesenheit von PC(60)BM im Blend auf den der Photo-Oxidation des PCPDTBT zugrundeliegenden Degradationsmechanismus zu untersuchen wurden für PCPDTBT:PC(60)BM Messungen zur Empfindlichkeit des Polymers gegenüber der Energie der einfallenden Strahlung durchgeführt. Entsprechend der Untersuchung des Photo-Oxidationsverhaltens des reinen PCPDTBT unter monochromatischer Bestrahlung, das in Kapitel 4.1.3. behandelt wurde, wird der Abfall an UV/Vis Extinktion während der Degradation beobachtet und als Funktion der Anzahl einfallender, bzw. absorbiertes Photonen ausgewertet. Die Degradationsexperimente werden, wie in Abbildung 50a dargestellt, unter Bestrahlung zwischen dem UV-Bereich (365 nm) und dem Extinktionsmaximum des PCPDTBT (700 nm) durchgeführt um wiederum das „activation“ Spektrum daraus zu erhalten. Abbildung 50b zeigt, dass der Degradationsvorgang des Polymers wiederum in 2 Phasen unterteilt werden kann, wobei die erste Phase durch einen exponentiellen Abfall und die zweite durch einen linearen Abfall der Extinktion beschrieben werden kann.



**Abbildung 50:** a) PCPDTBT:PC(60)BM Blend Absorptionsspektrum mit LED Photonenflüssen sowie den entsprechenden Übergängen im Polymer. b) Degradationskinetiken der PCPDTBT:PC(60)BM Degradation. Abhängigkeit der Extinktion von der Anzahl absorbiertes Photonen.

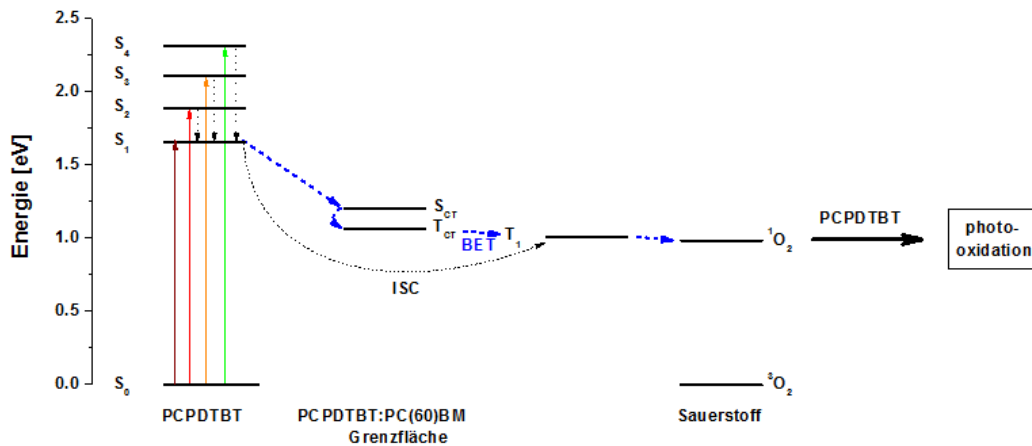
Die aus den Abschwächungsparametern berechneten Effektivitäten sind in Abbildung 51a in Abhängigkeit der Wellenlänge der monochromatischen, eingestrahlt Strahlung dargestellt. Die Effektivitäten folgen wie beim reinen Polymer dem Absorptionsspektrum des PCPDTBT:PC(60)BM Blends. Die aus der Auftragung der Extinktionstrends als Funktion der absorbierten Photonen erhaltenen Effektivitäten sind in Abbildung 51b gezeigt und weisen wiederum für alle Wellenlängen nahezu konstante Werte innerhalb der Fehlergrenzen auf.



**Abbildung 51:** Darstellung der Effektivitäten aus der Auftragung der Extinktion gegen die a) Photonendosis und b) Anzahl absorbiertes Photonen gegen die Wellenlänge der monochromatischen Strahlung.

Wie im Fall des reinen PCPDTBT zeigt sich für den Beginn der Polymerdegradation, dass die Photo-Oxidation unabhängig von der Energie der eingestrahlten Strahlung ist und stattdessen nur mit der Absorption der Photonen korreliert. Dies wiederum weist auf einen Mechanismus der auf der Erzeugung von Singulett-Sauerstoff basiert, wie schon in Kapitel 4.1.3. für das reine Polymer gezeigt wurde. Wie bereits in Kapitel 4.1.3. erwähnt, korreliert die Stabilität von halbleitenden Polymeren reziprok mit der Singulett-Sauerstoff Erzeugung und diese ist proportional zur Ausbeute an langlebigen Triplet Zuständen.<sup>44</sup> Im Gegensatz zur Degradation des reinen PCPDTBT ist im Fall des Blends das Ausmaß der Degradation in Phase 1 signifikant höher. Während bei der PCPDTBT Degradation der Extinktionsverlust in Phase 1 zwischen 5 % und 8 % beträgt, weist die Blend Degradation für diese Phase Extinktionsverluste zwischen 16 % und 60 % auf und ist somit wesentlich ausgeprägter in Anwesenheit des PC(60)BM. Die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff wird beim reinen PCPDTBT auf ein intersystem-crossing vom  $S_1$  auf das

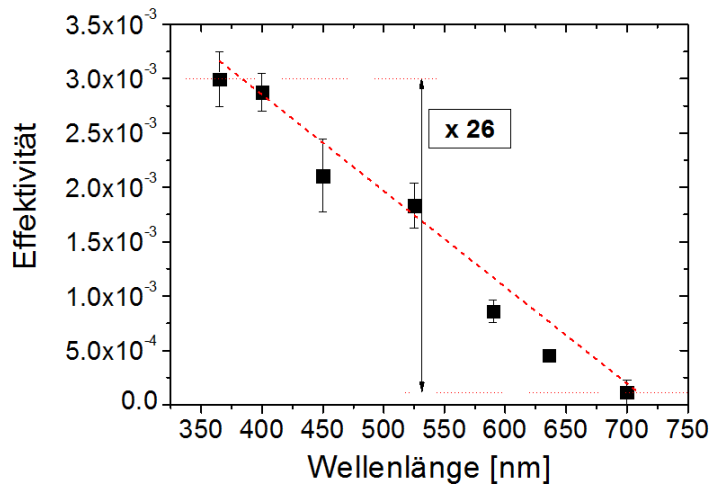
$T_1$  Niveau zurückgeführt. Im PCPDTBT:PC(60)BM Blend ist dieser Übergang sehr unwahrscheinlich, da die Exzitonendissoziation an der Polymer:Fulleren Grenzfläche typischerweise extrem schnell ist ( $<1$  ps).<sup>120</sup> Dieser Prozess ist daher viel schneller als ein intersystem-crossing von Singulett zu Triplett Exzitonen.<sup>121</sup> Kraffert et al. konnten eine überraschenderweise deutlich höhere Besetzung des Triplett Zustands des PCPDTBT im PCPDTBT:PC(60)BM Blend im Vergleich zum reinen Polymer nachweisen und führen diese Triplett Bildung auf einen „Back Electron Transfer“ (BET) von einem „charge transfer“ Zustand auf den  $T_1$  Zustand des Polymers zurück wie schematisch in Abbildung 52 gezeigt ist.<sup>55</sup>



**Abbildung 52:** Schematische Darstellung der Erzeugung von Singulett Sauerstoff durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung über CT Zustände und anschließendem BET.  $S_x$  Energielagen der Singulett Zustände des PCPDTBT.<sup>97</sup>

Dies bedeutet, bezogen auf den Degradationsmechanismus des Blends in Phase 1, dass wie beim reinen Polymer ein auf der Erzeugung von Singulett-Sauerstoff basierender Mechanismus vorherrscht. Allerdings kann aufgrund der höheren Besetzung des Triplett Zustands des Polymers im Blend mehr Singulett-Sauerstoff erzeugt werden. Dies liegt darin begründet, dass die Besetzung von  $T_1$  beim reinen Polymer über intersystem crossing verläuft das durch Spin-Bahn Kopplung erlaubt wird.<sup>122</sup> Dagegen erfolgt die Besetzung von  $T_1$  beim Polymer:Fulleren Blend über einen BET Mechanismus der wesentlich effizienter ist als reines ISC.<sup>55</sup> Somit wird wesentlich effizienter Singulett Sauerstoff erzeugt, was dazu führt dass PCPDTBT als Teil des Blends deutlich schneller degradiert im Vergleich zum reinen Material.

Wie auch beim reinen Polymer gehen die Degradationstrends des PCPDTBT im Blend in Phase 2 von einem exponentiellen in einen linearen Abfall über. Die Effektivitäten der PCPDTBT Photo-Oxidation im Polymer:Fulleren Blend aus den Auftragungen des Extinktionsverlustes des Polymers gegen die Anzahl absorbierter Photonen sind in Abbildung 53 gegen die Wellenlängen der monochromatischen Bestrahlungen gezeigt



**Abbildung 53:** Darstellung der Effektivitäten, erhalten aus der Auftragung der Extinktion gegen die Anzahl absorbierter Photonen, in Abhängigkeit der Wellenlänge der monochromatischen Strahlung.

Es zeigt sich, dass ebenfalls wie beim reinen Polymer der der Photo-Oxidation zugrunde liegende Mechanismus des PCPDTBT im Polymer:Fulleren Blend in Phase 2 im Gegensatz zu Phase 1 signifikant von der Energie der eingestrahlt Strahlung abhängt. Die Unterschiede in den Effektivitäten der Photo-Oxidation zwischen dem UV-Bereich und dem Extinktionsmaximum sind hierbei jedoch deutlich größer als im reinen Polymer. Während bei reinen PCPDTBT ein Faktor von ungefähr 4,5 beobachtet wird ist es beim Blend ein Faktor von 26. Dies zeigt, dass im Blend neben der Besetzung des  $T_1$  Zustandes, der vermutlich für die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff verantwortlich ist, ebenfalls das Ausmaß der Radikal-Erzeugung deutlich ausgeprägter ist. Die ausgeprägtere Radikal-Erzeugung kann hierbei möglicherweise



durch eine erhöhte Zustandsdichte durch die Anwesenheit von PC(60)BM im Vergleich zum reinen Polymer erklärt werden.<sup>97</sup>

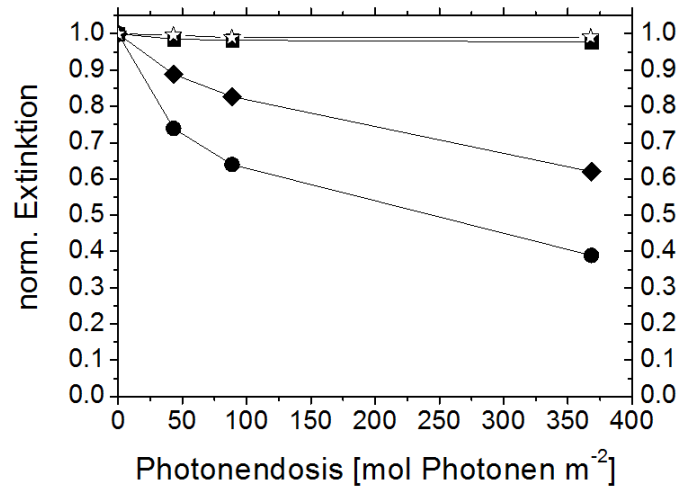
Diese Ergebnisse unterstützen die aus den mittels FTIR-Spektroskopie erhaltenen Erkenntnisse, dass die zur Degradation führenden Reaktionswege von reinem PCPDTBT sowie von PCPDTBT als Teil des Polymer:Fulleren Blends dieselben sind. Es handelt sich in beiden Fällen in Phase 1 um einen auf der Erzeugung von Singulett-Sauerstoff- und in Phase 2 einen von Radikal-Erzeugung dominierten Reaktionsweg. Das reine Polymer und der Blend unterscheiden sich jedoch in den Vorgängen, die zur Erzeugung des Singulett-Sauerstoff führen. Dies zeigt, dass die Energielagen, vor allem die des  $T_1$  Zustands, der Polymere von essentieller Bedeutung für deren Stabilität ist, da BET als einer der Haupt Verlust Mechanismen in auf low band-gap basierenden organischen Solarzellen diskutiert wird.<sup>55, 123</sup> Besitzt der  $T_1$  Zustand des Polymers eine ausreichend hohe Lebensdauer, liegt energetisch unter dem des CT Zustands aber über dem des Singulett Sauerstoffs (0,98 eV) sowie zeigt effizienten BET, muss man von einer signifikanten Erzeugung von Singulett Sauerstoff ausgehen, die die Stabilität des Polymers unter Bestrahlung wesentlich beeinflusst.

#### **4.1.7. Einfluss der Umgebungsbedingungen auf die Degradation der aktiven Schicht**

In den vorherigen Abschnitten wurde die Degradation von PCPDTBT im Polymer:Fulleren Blend unter Licht und Sauerstoffatmosphäre durchgeführt und auf dessen Photo-Oxidation zurückgeführt. Jedoch unterscheiden sich die Umgebungsbedingungen, in denen organische Solarzellen eingesetzt werden von reiner Sauerstoffatmosphäre. Daher thematisiert der folgende Abschnitt inwieweit die Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit, sowie variierender Sauerstoffpartialdruck die Photo-Oxidation des Polymers in der aktiven Schicht beeinflusst.

##### **4.1.7.1. Abhängigkeit der Photo-Oxidation der aktiven Schicht vom Sauerstoffpartialdruck**

Die Abhängigkeit des Ausmaßes der Photo-Oxidation von PCPDTBT im Polymer:Fulleren Blend vom Sauerstoff-Partialdruck ist in Abbildung 54 gezeigt. Es zeigt sich, dass die Erhöhung des Sauerstoff-Partialdrucks einen beschleunigenden Einfluss auf die Degradation von PCPDTBT hat. Die gleichförmig verlaufenden Degradationstrends in Abbildung 54 lassen hierbei vermuten, dass der der Degradation zugrunde liegende Mechanismus jedoch unabhängig vom Sauerstoff-Partialdruck ist. Es wurde bereits gezeigt, dass die Erhöhung des Partialdrucks von Sauerstoff im Druckbereich zwischen 0,2 Bar und 1 Bar einen beschleunigenden Einfluss auf die Degradation halbleitender Polymere hat, sich der Degradationsmechanismus hierbei jedoch nicht ändert.<sup>36</sup> PCPDTBT:PC(60)BM wurde unter reinem Sauerstoff, synthetischer Luft sowie reiner Stickstoffatmosphäre bestrahlt.



**Abbildung 54:** Degradationstrends von PCPDTBT:PC(60)BM, gezeigt durch die Entwicklung der Cyclopentadien Ringschwingungsbande, unter Stickstoffatmosphäre im Dunklen (★), sowie bei Bestrahlung (■). Degradationstrends bei Bestrahlung unter synthetischer Luft (◆, 200 mbar O<sub>2</sub>) sowie Sauerstoffatmosphäre (●, 1000 mbar O<sub>2</sub>).

Die Degradation des PCPDTBT wird dabei anhand der Extinktionsentwicklung der Cyclopentadien-Bande im Infrarot-Spektrum in Abhängigkeit der eingestrahnten Photonendosis beobachtet um den vorherrschenden Degradationsmechanismus aufzuklären.

Die Wahl der Atmosphäre, unter der die Degradation durchgeführt wird, ist von entscheidender Bedeutung. Sie beeinflusst das Verhalten der Materialien während der Photo-Degradation, beispielsweise der Fullerene stark wie in Abschnitt 4.1.4 bereits diskutiert wurde. Unter Stickstoffatmosphäre zeigt sich im Gegensatz zu sauerstoffhaltiger Atmosphäre weder im Dunklen noch unter Bestrahlung eine signifikante Degradation des PCPDTBT. Daher zeigt der Verlauf der

Degradationstrends in Abbildung 54 hierbei klar, dass die Photo-Oxidation der dominierende Degradationspfad unter den gewählten Bedingungen ist.

#### 4.1.7.2. Beschleunigte Degradation in Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit

Die Auswirkungen der Anwesenheit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 85 %, die bevorzugt bei beschleunigten Degradationsexperimenten (Damp Heat Test) genutzt wird, auf die Degradation des  $\pi$ -konjugierten Systems von PCPDTBT im Polymer:Fulleren Blend ist in Abbildung 55 gezeigt. Dargestellt ist hierbei die Abnahme an Extinktion am Absorptionsmaximum im UV/Vis Spektrum in Abhängigkeit der Degradationsdauer.

Offensichtlich beeinflusst die Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit die Photo-Oxidation von PCPDTBT signifikant. Die Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit hat unter Stickstoff- sowie unter Sauerstoffatmosphäre einen signifikanten Einfluss auf die Stabilität des Polymers, was darauf schließen lässt, dass die reine Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit bereits zur Degradation von PCPDTBT führt.

Zur Quantifizierung des Unterschieds der Degradationstrends unter Sauerstoffatmosphäre in An- und Abwesenheit von Luftfeuchtigkeit wird der Quotient

$$\frac{D_{Ox,H_2O}}{D_{Ox}}$$

eingeführt.  $D_{Ox,H_2O}$  gibt dem relativen Verlust an Extinktion unter Sauerstoffatmosphäre mit 85 % relativer Luftfeuchtigkeit und  $D_{Ox}$  dem relativen Verlust unter trockener Sauerstoffatmosphäre im Laufe der Degradation wieder.

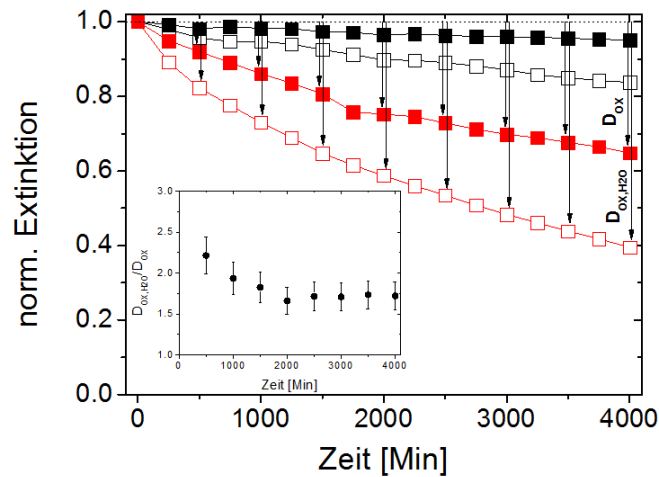


Abbildung 55: Degradationstrends des  $\pi$ -konjugierten Systems von PCPDTBT, anhand der Abnahme an UV/Vis-Extinktion, im Polymer:Fulleren Blend unter trockener (■; 0 mbar  $O_2$ , 0 % rel. Luftfeuchtigkeit) sowie feuchter Stickstoffatmosphäre (□; 0 mbar  $O_2$ , 85 % rel. Luftfeuchtigkeit) und unter trockener (■; 1000 mbar  $O_2$ , 0 % rel. Luftfeuchtigkeit) sowie feuchter Sauerstoffatmosphäre (□; 1000 mbar  $O_2$ , 85 % rel. Luftfeuchtigkeit). Einfügung: Quotient  $D_{OX,H2O}/D_{OX}$ .

Die Auftragung des Quotienten gegen die Degradationsdauer ergibt nach einer anfänglichen Initiierungsphase einen nahezu konstanten Wert von 1,7. Dies verdeutlicht, dass die Degradation von PCPDTBT im Polymer:Fulleren Blend bei Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit deutlich schneller verläuft, verglichen zu trockener Atmosphäre. Dieser Wert ist hierbei in guter Übereinstimmung mit dem, der in ähnlichen Experimenten für P3HT erhalten wurde.<sup>36</sup>

Neben den hier gezeigten Einflüssen des Sauerstoffgehalts sowie der relativen Feuchtigkeit der Atmosphäre auf die Stabilität von PCPDTBT spielt die Umgebungstemperatur ebenfalls eine wichtige Rolle. Unter normalen Solarzellen

Betriebsbedingungen (80 °C und verkapselt) bleiben die optischen Eigenschaften sowie die chemische Zusammensetzung des PCPDTBT zumindest für 24 Stunden erhalten.<sup>124</sup> In Anwesenheit von Sauerstoff setzt die Thermo-Oxidation bei Temperaturen größer 150 °C ein und bewirkt die Zerstörung des  $\pi$ -konjugierten Systems ebenso wie die der Seitenketten des Polymers.<sup>124</sup>

#### 4.1.8. Teilzusammenfassung

Die Photo-chemische Stabilität des halbleitenden Polymers PCPDTBT, des Fulleren-Derivats PC(60)BM sowie des 2-Komponenten Systems PCPDTBT:PC(60)BM wurde untersucht. Ziel war hierbei neben der Aufklärung der Degradationsursachen der reinen Materialien die Untersuchung des Einflusses des PC(60)BM auf die Stabilität von PCPDTBT.

Die aus den Degradationsexperimenten mittels Weißlicht erhaltenen FTIR-Daten weisen darauf hin, dass sich die Konformationen der Methylen-Gruppen tragenden Seitenketten der reinen Materialien PCPDTBT und PC(60)BM sowie die des PCPDTBT:PC(60)BM während der anfänglichen Phase der Degradation hin zu höherer Ordnung verändern und diese Konformation bis zum Ende des Degradationsprozesses aufrecht erhalten. Diese Erkenntnisse dienen nicht direkt der Aufklärung der Degradationsursachen der Materialien, sind aber dennoch von Bedeutung da die Photo-chemische Stabilität von Polymeren ebenfalls von deren Grad an Kristallinität abhängt.

Aus den FTIR-Daten werden die Degradationstrends der essentiellen funktionellen Gruppen des PCPDTBT, des PC(60)BM sowie des PCPDTBT:PC(60)BM Blends erhalten. Die Degradationsprozesse der reinen Materialien sowie des PCPDTBT:PC(60)BM Blends können jeweils in 3 Stufen unterteilt werden, wobei jede der Stufen durch ein charakteristisches Verhalten bezüglich der Oxidation einzelner Molekülteile geprägt ist.

Es konnte gezeigt werden, dass die Oxidation des  $\pi$ -konjugierten Systems des PCPDTBT der Startpunkt dessen Photo-Oxidationsprozesses ist. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die elektronendefizitäre 2,1,3-Benzothiadiazol Subeinheit des

PCPDTBT zu Beginn der Degradationsprozesses signifikant schneller oxidiert wird als die elektronenreiche Cyclopentadithiophen Subeinheit und sie damit zum Schwachpunkt in der Struktur des Polymers macht.

Bezüglich des der Photo-Oxidation von PCPDTBT zugrundeliegenden Mechanismus wird durch UV/Vis und Photolumineszenz Messungen gezeigt, dass der Anfang der Degradation durch die Erzeugung von Singulett Sauerstoff und der daraus resultierenden Degradation des  $\pi$ -konjugierten Systems dominiert wird. Im Laufe des Degradationsprozesses des Polymers ändert sich der Mechanismus grundlegend. Nachdem er, wie beschrieben zu Beginn von der Erzeugung von Singulett Sauerstoff dominiert ist, ändert sich der Degradationsmechanismus hin zu einem auf der Erzeugung Radikalen basierenden Radikalkettenmechanismus. Dieser Mechanismus dominiert anschließend bis zur völligen Zerstörung des  $\pi$ -konjugierten Systems des Polymers.

Die 3 Stufen des Degradationsprozesses des PC(60)BM spiegeln die Degradation der einzelnen Molekülteile wieder. Stufe 1 wird von der Photo-Oxidation des  $C_{60}$  dominiert und weist das  $\pi$ -konjugierte System des PC(60)BM als Schwachpunkt in der Struktur während der Photo-Oxidation aus. Die Degradation der Seitenkette des PC(60)BM setzt dagegen erst in Stufe 2 ein. Stufe 3 leitet das Ende des Degradationsprozesses ein, dessen Charakteristikum das Erreichen von Grenzwerten für die Bildung der Carbonyl Spezies sowie für die Degradation der Seitenketten des PC(60)BM ist. Die Flächendichten der  $C_{60}$  nehmen jedoch weiterhin ab. Dies weist auf das Ende des Photo-Oxidationsprozesses, jedoch mit einer möglicherweise weiterführenden Photo-induzierten Dimerisierung der Fullerene hin.

Der Degradationsprozess des PCPDTBT:PC(60)BM Blends verläuft nahezu analog zu dem des reinen PCPDTBT. Zu Beginn der Degradation wird vorwiegend das  $\pi$ -



konjugierte System des Polymers abgebaut, während die Seitenketten weitestgehend von der Photo-Oxidation unbeeinflusst bleiben. Auch im Polymer:Fulleren Blend ist die elektronendefizitäre 2,1,3-Benzothiadiazol Subeinheit im Vergleich zur elektronenreichen Cyclopentadithiophen Subeinheit der Schwachpunkt der Photochemischen Stabilität des PCPDTBT. Weiterhin entstehen während der Photo-Oxidation des Blends dieselben Oxidationsprodukte wie im reinen Polymer. Ebenfalls dominiert zu Beginn der Degradation die Erzeugung von Singulett Sauerstoff die Oxidation des Polymers, während der Mechanismus im Laufe des Degradationsprozesses hin zu einem Radikal-basierten Mechanismus wechselt. Neben diesen Gemeinsamkeiten weist das PCPDTBT im Blend jedoch eine signifikant geringere Photo-chemische Stabilität im Vergleich zu reinen PCPDTBT auf. Der Grund hierfür ist die im Vergleich zum reinen Polymer veränderte elektronische Struktur des PCPDTBT:PC(60)BM Systems. Die an den PCPDTBT-PC(60)BM Grenzflächen lokalisierten charge-transfer Zustände ermöglichen dem System durch einen effizienten „Back Electron Transfer“ die Erzeugung von signifikant mehr hochreaktivem Singulett Sauerstoff als in reinen Polymer. Weiterhin führt möglicherweise die erhöhte Zustandsdichte, bedingt durch die Präsenz von PC(60)BM im Blend zu einer stärker ausgeprägten Radikal-Erzeugung im Vergleich zum reinen Polymer. Zusammengenommen erklären beide Erkenntnisse die signifikante Destabilisierung des PCPDTBT durch PC(60)BM.

Die Untersuchungen der Einflüsse der Umgebungsbedingungen wie Sauerstoff-Partialdruck sowie die Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit auf die Degradation des PCPDTBT:PC(60)BM Blend zeigen, dass die Photo-Oxidation des PCPDTBT unter den gewählten Bedingungen der vorherrschende Reaktionsweg der Degradation des Polymers ist. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Degradationsgeschwindigkeit von PCPDTBT stark von der relativen Luftfeuchtigkeit abhängt und unter Bedingungen

die für beschleunigte Degradationen genutzt werden im Vergleich zu trockener Atmosphäre um den Faktor 1,7 beschleunigt ist.

## 4.2. Charakterisierung der Gasdiffusion in Verkapselungs-materialien für organische Photovoltaik

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die Stabilität von halbleitenden Materialien stark von der Anwesenheit von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit unter Bestrahlung abhängt. Um die Lebensdauer organischer Solarzellen zu erhöhen ist es unabdingbar, sie in Barrierematerialien zu verkapseln, die im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums transparent sind. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse selbst entwickelter Methoden zur Bestimmung der Sperreigenschaften von Materialien zur Verkapselung organischer Solarzellen gezeigt

Neben der Diffusion von Sauerstoff hat, wie bereits gezeigt, ebenfalls die Diffusion von Wasser in verkapselte Solarzellen einen signifikanten Einfluss auf deren Stabilität. Während im folgenden Kapitel eine schnelle und kostengünstige Methode zur Charakterisierung der Sauerstoffdiffusion in Barrierefolien vorgestellt wird, ist die Bestimmung derer Wasser-Diffusionskoeffizienten sowie -Permeationsraten (Water Vapor Transmission Rate, WVTR) heute durch kommerziell erhältliche Geräte, wie die der PERMATRAN-Reihe von Mocon, vergleichsweise simpel. Der Prozess der Wasserdiffusion durch die Verkapselung der Solarzelle besteht neben der Diffusion durch die Barrierefolie ebenfalls in der Diffusion durch den Haftvermittler zwischen der Solarzelle und der Barriefolie.

Dieser Teil des Diffusionsprozesses ist im Gegensatz zur Diffusion durch die Barrierefolie nicht mittels kommerziell erhältlicher Geräte zugänglich. Daher erfordert die Bestimmung der Barriereeigenschaften von Haftvermittlern eine neue, speziell für diese Aufgabe entwickelte analytische Methode.

Zur Quantifizierung der Wasserdampfdiffusion durch den Haftvermittler wurde eine auf orts aufgelöster FTIR-Mikroskopie basierende Methode im Kombination mit der numerischen Simulation der Diffusionsprofile entwickelt.

### 4.2.1. Untersuchung der Sauerstoffdiffusion in Barrierefolien

Die Verkapselung organischer Halbleiter erfolgt heutzutage meist durch Hochbarrierefolien, die aus alternierenden organischen sowie anorganischen Schichten aufgebaut sind. Diese Verkapselungsmaterialien sind jedoch sehr teuer sowie Fehleranfällig. So können unter Einsatzbedingungen Risse in den Oxid-Schichten und Delamination zwischen organischer und anorganischer Schicht auftreten.<sup>125</sup>

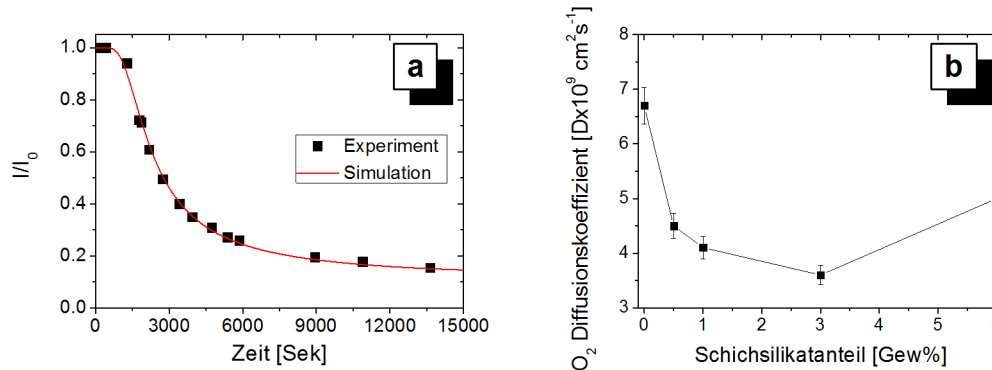
In Kooperation mit der Hochschule Reutlingen wurde daher nach einer preisgünstigen, aber ebenfalls geeigneten Alternative zu den herkömmlichen Hochbarrierefolien gesucht.

Eine Möglichkeit für die Herstellung von Verkapselungsmaterialien für organische Photovoltaik, liegt in der Copolymerisation von Polyethylenterephthalat (PET) mit Polyethylnaphthalat (PEN). Ebenso lassen sich durch Einbettung von Schichtsilikaten in die Folien die Sperreigenschaften dieser erhöhen.

#### 4.2.1.1. Optimale Menge an Schichtsilikat in der Polymerfolie

Um bestmögliche Sperreigenschaften gegen Sauerstoffdiffusion durch die Folien zu erreichen, wird Schichtsilikat in die Folien eingebettet. Um in Bezug auf die Sperreigenschaften die optimale Menge an inkorporiertem Schichtsilikat zu finden, wurden Sauerstoffdiffusions-Experimente an PET Folien mit Schichtsilikatanteilen zwischen 0 % (reines PET) bis zu 6 % durchgeführt. Abbildung 56 zeigt die Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten (D) der untersuchten PET Folien.

Durch die Zumischung schon geringer Konzentrationen von Schichtsilikat in den Polyester kann wie in Abbildung 56b gezeigt bereits eine signifikante Erhöhung der Sperreigenschaften erreicht werden.



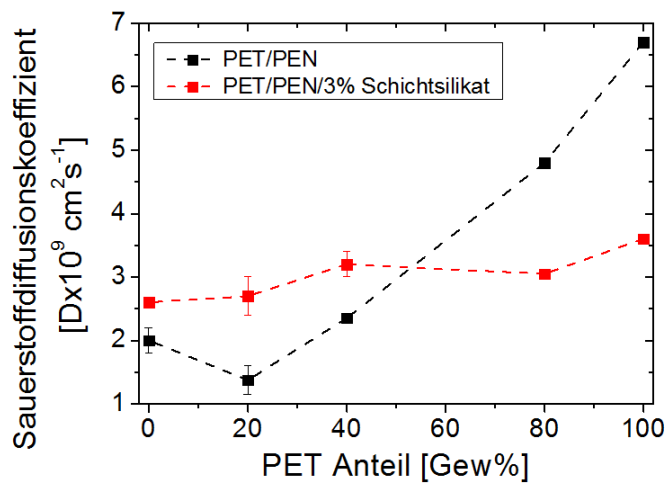
**Abbildung 56:** a) Fit Funktion der numerischen Simulation angepasst an die experimentell erhaltenen Daten durch Sauerstoff induziertes Quenching der Photolumineszenz nach der Diffusion durch eine PET Folie mit 1 % an eingebettetem Schichtsilikat. b) Experimentell bestimmte Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten von PET Folien in Abhängigkeit der Menge an eingebettetem Schichtsilikat.

Hierbei weisen Folien, in die 0,5 Gewichtsprozent an Schichtsilikat eingebettet werden bereits eine Verbesserung der Sperreigenschaften der PET Folien, basierend auf den Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten, von ungefähr 1,5 auf. Wird die Menge an eingebettetem Schichtsilikat in PET weiter erhöht resultiert daraus eine weitere Steigerung der Sperreigenschaften.

Überschreitet die Menge an in PET eingebettetem Schichtsilikat einen Anteil von 3 %, verschlechtern sich die Sperreigenschaften der PET Folien wiederum. Dies ist in Einklang mit optimalen Anteilen an in Polymere eingebetteten organisch modifizierten Schichtsilikaten und Polyhedralen oligomeren Silsesquioxanen (POSS) von 3 % bis 5 %, <sup>126</sup> und repräsentiert somit nicht exakt, aber dennoch recht gut den optimalen Anteil an in Polymeren eingebettetem Schichtsilikat.

#### 4.2.1.2. Schichtsilikat eingebettet in PET/PEN Copolymere

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass der Sauerstoff-Diffusionskoeffizient von reinem PET  $6,7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  beträgt. Zur Verbesserung der Sperreigenschaften der Folien wird PET mit PEN copolymerisiert, wobei der Gehalt an PEN im Copolymer schrittweise erhöht wird, sodass Folien mit PEN Gehalt zwischen 0 % und 100 % erhalten werden. Um die Auswirkungen der Copolymerisation auf die Sperreigenschaften der Folien zu untersuchen, werden die Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten der Folien bestimmt. Die aus Photolumineszenz-Quenching Experimenten erhaltenen Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten der Folien sind in Abbildung 57 dargestellt.



**Abbildung 57:** Sauerstoffdiffusionskoeffizienten von PET/PEN Copolymeren (■) im Zusammensetzungsbereich zwischen reinem PET und reinem PEN, sowie von PET/PEN Copolymer Folien mit 3 % eingebettetem Schichtsilikat (■).

Die PET/PEN Folien ohne zusätzlich eingebettetes Schichtsilikat weisen hierbei verbesserte Sperreigenschaften mit abnehmendem PET Gehalt auf, wie anhand der schwarzen Symbole in Abbildung 57 gezeigt ist. Dabei sind die mittels der selbst entwickelten Methode erhaltenen Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten für die PET/PEN Copolymere in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen die aus ähnlichen Experimenten bekannt sind.<sup>127</sup> Dieses Verhalten kann auf die steife Struktur der PEN Moleküle die im Zuge der Copolymerisation eingeführt werden zurückgeführt werden. Die im Vergleich zu PET erhöhte Kristallinität des PEN reduziert hierbei die Diffusion von Sauerstoff durch die Copolymerfolie.<sup>128</sup> Weiterhin wird die Beweglichkeit der Polymerketten durch die Einführung von PEN in PET herabgesetzt. Es werden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymeren gebildet und als Folge dessen die Sauerstoffdiffusion im Copolymer herabgesetzt. Hibbs et al. zeigten dies am Beispiel von PET, das mit TpT (*N,N'*-Bis[4-(methoxycarbonyl)phenylcarboxy]-1,4-phenylendiamin) modifiziert wurde.<sup>129</sup> Der oben genannte Trend der verbesserten Sperreigenschaften mit steigendem PEN Gehalt ist jedoch nicht stetig. Die Folie mit einem Anteil von 80 % PEN und 20 % PET zeigt mit  $1,37 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  den niedrigsten Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten unter den Copolymeren. Im Vergleich zu einer aus 100 % PET bestehenden Folie bedeutet dies eine Verbesserung der Sperreigenschaften um einen Faktor von ungefähr 5.

In die PET/PEN Folien wurden zur weiteren Erhöhung der Sperreigenschaften Schichtsilikate eingebettet, deren Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten in Abbildung 57 durch die roten Symbole gezeigt sind. Ein Schichtsilikatanteil von 3 % wurde für alle Copolymerfolien gewählt, da dieser in den reinen PET Folien die vielversprechendsten Verbesserungen der Sperreigenschaften bezüglich des reinen Polymers gezeigt hat.



Der Trend der steigenden Sperreigenschaft mit abnehmendem PET Gehalt ist in den PET/PEN Copolymeren mit eingebettetem Schichtsilikat ebenfalls zu erkennen.

Während das Einbetten von Schichtsilikat in die reine PET Folie eine Verbesserung der Sperreigenschaften um einen Faktor von ungefähr 2 aufweist und die der PET/PEN Copolymere mit steigendem PEN Gehalt ebenfalls verbessert werden, ist dieser Trend für die Copolymere mit eingebettetem Schichtsilikat jedoch nicht ganz so ausgeprägt. Die Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten bewegen sich zwischen  $3,6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  für die reine PET Folie und  $2,6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  für die reine PEN Folie mit jeweils 3 % an eingebettetem Schichtsilikat. Dies bedeutet einerseits für die Folien mit einem PEN Gehalt größer 50 % eine Verschlechterung der Sperreigenschaften, andererseits jedoch eine Verbesserung der Sperreigenschaften der Folien mit einem PEN Gehalt kleiner 50 %. So ist es möglich durch das Einbringen von 3 % Schichtsilikat in eine reine PET Folie, das gegenüber dem PEN das günstigere Rohmaterial ist,<sup>130</sup> die Sperreigenschaften auf ein Level zu verbessern, das mit einem PET/PEN Copolymer mit einer Zusammensetzung von 50/50 vergleichbar ist.

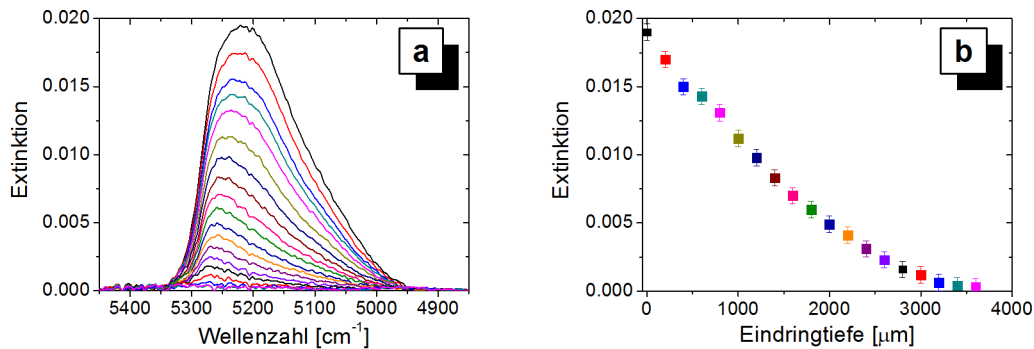
#### 4.2.2. Untersuchung der Wasserdiffusion in Haftvermittlern

Im Gegensatz zu der im voran gegangenen Kapitel durch Photolumineszenz-Quenching untersuchten Diffusion von Sauerstoff in Barrierefolien, wird der Diffusionsprozess von Wasser in den Haftvermittler mittels eindeutiger Banden im Infrarot-Spektrum verfolgt. Eine Machbarkeitsstudie zur Ermittlung von Wasser-Diffusionskoeffizienten in Haftvermittlern wird durchgeführt. Grundlage der Studie sind die in Kapitel 3.1.4.7. beschriebenen Proben in Sandwich-Bauweise die lediglich eine laterale Diffusion des Wasserdampfs in den Haftvermittler zulassen sowie FTIR-mapping Messungen zur Evaluierung des Diffusionsprozesses.

Bedingt durch die Sandwichbauweise der Proben und damit verbunden der Absorption des Glases unterhalb ca.  $3500\text{ cm}^{-1}$  sind die isolierten Valenz- und Deformations-Schwingungen des Wassers nicht zugänglich.

Die Analyse der Wasserdiffusion in den Haftvermittler erfolgt daher durch die orts aufgelöste Auswertung der Kombinationsschwingungsbande des Wassers bei ungefähr  $5240\text{ cm}^{-1}$ .

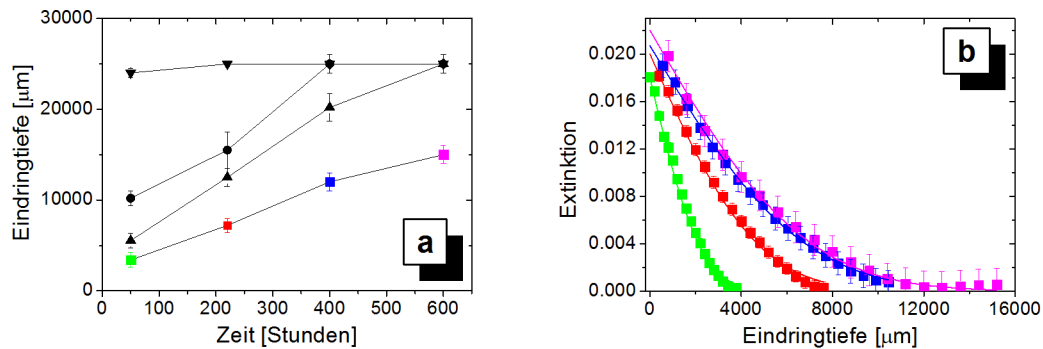
Die Auswertung der Kombinationsschwingungsbande des Wassers erfolgt wie in Abbildung 58 gezeigt. Die Extinktionswerte der Kombinationsschwingungsbande werden als Funktion der Eindringtiefe des Wassers in den Haftvermittler und somit als Diffusionsprofil dargestellt.



**Abbildung 58:** Diffusion von Wasser in den Haftvermittler nach 50 Stunden Lagerung im Klimaschrank bei 85 °C und 85 % rel. Luftfeuchte. a) Kombinationsschwingungsbande des Wassers in 200 µm Schritten von der Probenkante (-) hin zur Probenmitte (-). b) Diffusionsprofil des Wassers in den Haftvermittler. Extinktion der Kombinationsschwingungsbande des Wassers als Funktion der lateralen Eindringtiefe in den Haftvermittler DELO Katiobond. Die Farben der Datenpunkte entsprechen den jeweiligen Spektren.

Für die Machbarkeitsstudie werden FTIR-mapping Messungen für die in Kapitel 3.1.4.7. beschriebenen DELO Photobond-, DELO Katiobond-, ELC 2500- sowie Dymax Ultra Light-Weld Adhesives and coatings-Sandwichproben durchgeführt. Die Proben werden im Klimaschrank bei 85 °C und 85 % rel. Luftfeuchte für 600 Stunden gelagert. Die FTIR-mapping Messungen an den Proben werden nach 50 Stunden, 220 Stunden, 400 Stunden und 600 Stunden Lagerzeit durchgeführt.

Abbildung 59a zeigt die qualitative Auswertung der erhaltenen Diffusionsprofile des Wassers in die Haftvermittler. Die Eindringtiefe der Wasserfront in den Haftvermittlern ist als Funktion der Lagerdauer dargestellt.



**Abbildung 59:** a) Eindringtiefe der Wasserfront in DELO Katiobond (■), ELC 2500 (▲), DELO Photobond (●), und Dymax Ultra Light-Weld (▼) in Abhängigkeit der Lagerdauer im Klimaschrank. b) Wasser Diffusionsprofile in DELO Katiobond nach 50 Stunden (■), 220 Stunden (■), 400 Stunden (■) sowie 600 Stunden (■) im Klimaschrank mit Fit Funktionen der numerischen Simulation angepasst an die Daten. Die Farben entsprechen den Messungen zur Position der Wasserfront.

Es zeigt sich, dass signifikante Unterschiede in den Sperreigenschaften der Haftvermittler gegen das Eindringen von Wasser bestehen. Das Erreichen einer Eindringtiefe von 25000 μm entspricht dem Erreichen der Probenmitte durch die Wasserfront und damit verbunden dem Ende des auswertbaren Diffusionsprozesses. Bezüglich der Sperreigenschaften gegen Wasser ergibt sich für die Proben folgende qualitative Abstufung:

DELO Katiobond > ELC 2500 > DELO Photobond > Dymax Ultra Light-Weld

Den zweiten Schritt dieser Machbarkeitsstudie stellt eine quantitative Auswertung der Wasserdiffusion in den Haftvermittlern bezüglich einer Bestimmung der Wasser-Diffusionskoeffizienten in den Materialien dar.

Zur Bestimmung der Wasser-Diffusionskoeffizienten müssen, ähnlich der Bestimmung der Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten, die experimentell erhaltenen Daten mittels einer numerischen Simulation angepasst werden.

Voraussetzung für diese Anpassung ist der charakteristische Verlauf der Diffusionsprofile im Haftvermittler.<sup>131, 132</sup> Dies hat zur Folge, dass Unregelmäßigkeiten in den Proben, wie Luft einschüsse oder Dichteschwankungen des Haftvermittlers ausgeschlossen werden müssen, die eine korrekte Bestimmung der Diffusionskoeffizienten unmöglich machen würden.

Die Anpassung der Wasserprofile mittels einer numerischen Simulation wird für die Haftvermittler durchgeführt. Abbildung 59b zeigt am Beispiel von DELO Katiobond diese Anpassung für die Lagerdauern von 50 Stunden, 220 Stunden, 400 Stunden sowie 600 Stunden im Klimaschrank zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Entsprechend dieser Vorgehensweise werden die Diffusionskoeffizienten aller Haftvermittler bestimmt, die in Tabelle 5 aufgeführt sind.

**Tabelle 5:** Wasser-Diffusionskoeffizienten, erhalten durch numerische Simulation in Kombination mit experimentellen Daten.

	DELO Katiobond	ELC 2500	DELO Photobond	Dymax Ultra Light-Weld
Diffusions- koeffizient [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]	$8,0 \pm 1,5 \times 10^{-8}$	$1,8 \pm 0,5 \times 10^{-7}$	$3,0 \pm 1,5 \times 10^{-7}$	$3,6 \pm 1,4 \times 10^{-6}$

Es muss angemerkt werden, dass ohne den Vergleich mit Literaturwerten der Wasser-Diffusionskoeffizienten für diese Haftvermittler keine direkte Validierung der erhaltenen Werte und somit der Methode möglich ist. Dies gestaltet sich jedoch ohne genaue Kenntnis der Zusammensetzung der Haftvermittler als nicht möglich.

Dennoch gibt es einige Aspekte die zeigen, dass die Machbarkeitsstudie zur Bestimmung der Wasser-Diffusionskoeffizienten von Haftvermittlern mittels FTIR-mapping Messungen erfolgreich verlaufen ist.

- Es zeigen sich für die quantitative- dieselben Trends der Sperreigenschaften wie für die qualitative-Analyse.
- Auch wenn die erhaltenen Werte der Wasser-Diffusionskoeffizienten nicht direkt validiert werden können, scheinen sie sinnvoll zu sein. Werte derselben Größenordnung sind für diverse Polymere Literaturbekannt.<sup>133-136</sup> So werden unter anderem folgende Wasser-Diffusionskoeffizienten berichtet
  - Nylon 6 (Polycaprolactam):  $3,3 \times 10^{-10} \text{ [cm}^2\text{s}^{-1}]$  -  $2,3 \times 10^{-9} \text{ [cm}^2\text{s}^{-1}]$ .<sup>133</sup>
  - EGDMA (Ethylen glycol dimethacrylat):  $1,3 \times 10^{-8} \text{ [cm}^2\text{s}^{-1}]$ .<sup>134</sup>
  - PVA (Polyvinylacetat):  $2,9 \times 10^{-8} \text{ [cm}^2\text{s}^{-1}]$  -  $2,3 \times 10^{-7} \text{ [cm}^2\text{s}^{-1}]$ .<sup>135</sup>
  - PET (Polyethylenterephthalat):  $1,8 \times 10^{-9} \text{ [cm}^2\text{s}^{-1}]$  -  $8,5 \times 10^{-9} \text{ [cm}^2\text{s}^{-1}]$ .<sup>136</sup>
- Die Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten mit denen der numerischen Simulation zeigen, dass Experiment und Theorie zur Deckung gebracht werden können.

Geht man von einem positiven Ausgang der Machbarkeitsstudie aus, so kann dies nur der Auftakt zur Etablierung der Methode zur Bestimmung von Wasserdiffusionskoeffizienten sein. Wie in Tabelle 5 gezeigt, sind die Fehlergrenzen momentan noch groß. Eine Weiterentwicklung der Methode ist nötig, um zukünftig genaue Werte mit kleinen Fehlergrenzen zu erhalten. Parameter, die in Hinblick auf die Genauigkeit der Methode optimiert werden müssen involvieren die routinemäßig einheitliche Herstellung der Proben, ebenso wie die auf die Messungen optimal ausbalancierten Messparameter wie

- Die Anzahl an Scans pro Messpunkt
- Die Anzahl an Messpunkten und Schrittweite pro Messung
- Die optimale Fokussierung des FTIR-Mikroskops während der kompletten Messung

Dies ist notwendig, da alle diese Parameter direkt in den Zeitaufwand pro Messung einfließen. Je schneller die Messungen durchgeführt werden können, desto weniger Zeit bleibt dem in die Probe diffundierten Wasser um aus ihr im Laufe der Messung heraus zu diffundieren. Es ist hierbei offensichtlich, dass die Menge an aus der Probe diffundiertem Wasser einen direkten Einfluss auf die Übereinstimmung von Experiment und Theorie und somit der Qualität der Methode hat.

### 4.3. Teilzusammenfassung

Anhand eines selbst entwickelten Aufbaus zur Messung von Sauerstoffdiffusion durch Verkapselungsmaterialien in Kombination mit der numerischen Simulation dieses Vorgangs, wurden erfolgreich die Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten unterschiedlicher Polymere und Copolymere als reine Polymerfolien sowie mit zusätzlich eingebettetem Schichtsilikat bestimmt.

Eine Zumischung von 3 % Schichtsilikat zu reinem PET resultiert in einer Verbesserung der Sperreigenschaften um einen Faktor von nahezu 2 und weist den optimalen Anteil an eingebettetem Schichtsilikat auf.

Die Copolymerisation von PEN und PET führt zu erhöhten Sperreigenschaften, verglichen mit reinem PET. In den Copolymeren nehmen die Sperreigenschaften der PET/PEN Copolymere mit steigendem PEN Gehalt dank der höheren Kristallinität stark zu.

Die Zumischung von 3 % Schichtsilikat in PET/PEN Copolymere zeigt einen ähnlichen Trend wie bei den reinen Copolymeren zu beobachten ist. Die Verbesserung der Sperreigenschaften weisen jedoch lediglich einen Faktor von ungefähr 1,4 auf.

Weiterhin wurde durch die Implementierung der FTIR Mikroskopie die Grundlage für eine äquivalente Analyse der Wasserdiffusion in Haftvermittlern in Bezug auf die Analyse der Sauerstoffdiffusion durch Barrierefolien gelegt.

Mittels FTIR-mapping Messungen in Kombination mit der numerischen Simulation des Diffusionsprozesses gelang es eine Methode zur Bestimmung der Wasser-



Diffusionskoeffizienten von Haftvermittlern zu entwickeln. Jedoch befindet sich die Entwicklung der Methode noch in einem frühen Stadium und bedarf noch weiterer Optimierung um zuverlässig und innerhalb enger Fehlergrenzen die Wasser-Diffusionskoeffizienten bestimmen zu können.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Degradation von PCPDTBT in dünnen Schichten (ungefähr 100 nm), sowie der Einfluss von PC(60)BM im Polymer:Fulleren Blend auf dessen Stabilität untersucht. Ziel war dabei den der Degradation des Polymers und des Polymer:Fulleren Blends zugrunde liegenden Mechanismus zu verstehen. Um den destabilisierenden Einfluss des PC(60)BM auf PCPDTBT zu untersuchen wurden die Degradationsprozesse dünner Schichten des reinen Polymers, des Fulleren sowie des Polymer:Fulleren Blends unter identischen, kontrollierten Bedingungen mittels FTIR-Spektroskopie verfolgt. Zur Sicherstellung der kontrollierten Bedingungen wurden die Experimente in geschlossenen Degradationszellen durchgeführt, wobei die Degradationsatmosphäre über eine Gasmischanlage eingestellt wurde. Weiterhin wurden die Degradationszellen während der Experimente gekühlt um eine konstante Temperatur zu garantieren.

Die Alterungsstudien weisen darauf hin, dass die Seitenketten des PCPDTBT und des PC(60)BM in den reinen Materialien als auch im Blend Konformationsänderungen in den frühen Phasen des Degradationsprozesses eingehen.

Der Degradationsprozess des reinen PCPDTBT startet am  $\pi$ -konjugierten System, wobei die 2,1,3 Benzothiadiazol Subeinheit stärker betroffen ist als die Cyclopentadithiophen Subeinheit und als Schwachpunkt der Photo-chemischen Stabilität des Polymers identifiziert werden kann. In späteren Stufen des Degradationsprozesses werden die aliphatischen Seitenketten von den Cyclopentadien-Einheiten abgetrennt und von der Oberfläche desorbiert.

Der Startpunkt der Photo-Oxidation von reinem PC(60)BM ist die Degradation der C<sub>60</sub>-Einheit, gefolgt von der Degradation der Seitenkette, wobei wiederum das  $\pi$ -konjugierte System die Schwachstelle in der Struktur des Materials darstellt. Nach Ende des Photo-Oxidationsprozesses scheinen die C<sub>60</sub>-Einheiten weiter zu Degradieren, womöglich durch Photo-induzierte Dimerisierung.

Die Degradation des Polymer:Fulleren Blends verläuft, bezüglich des Reaktionsverlaufes und der Reaktionsprodukte ähnlich dem des reinen Polymers. Die Reaktionsdauer jedoch verkürzt sich auf die Hälfte. Dies zeigt, dass der destabilisierende Einfluss des PC(60)BM auf das Polymer Einfluss auf die Effizienz der Photo-Oxidation, jedoch nicht auf den Degradationsmechanismus hat.

Um den destabilisierenden Einfluss des PC(60)BM auf PCPDTBT genauer zu untersuchen wurde die Wellenlängenabhängigkeit der Photo-Oxidation des reinen Polymers sowie des Blends durch Experimente bei monochromatischer Bestrahlung durchgeführt. Es zeigte sich für beide Proben eine Zweiteilung des Degradationsprozesses, wobei in der ersten Stufe die Effektivität der Degradationen den UV/Vis-Absorptionsspektren folgt. Dies weist darauf hin, dass die der Degradationen zugrundeliegenden Photo-chemischen Prozesse unabhängig von der Energie der absorbierten Photonen sind. Mittlerweile ergab sich eine Weiterentwicklung der Darstellung, wobei sich die Interpretation der Daten nicht ändert. Diese wurde in einem gesonderten Projekt erarbeitet und hat somit keinen Einzug mehr in diese Arbeit gefunden. In dieser Arbeit wird ein Reaktionsweg diskutiert, der auf der Erzeugung von Singulett-Sauerstoff basiert. Jedoch unterscheiden sich die Photo-physikalischen Prozesse zur Besetzung des Triplett Zustands des Polymers, der zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff führt grundlegend. Da die Besetzung des Triplett-Zustands im Blend über einen, im Vergleich zum intersystem-crossing des reinen Polymers, effizienteren Weg verläuft

ist dieser Reaktionsweg im Blend ausgeprägter und führt zu einer signifikant höheren Degradation. Dahingegen folgt die Effektivität der Degradationen in der zweiten Stufe überhaupt nicht mehr den Absorptionsspektren, sondern nimmt in Richtung von UV-Strahlung zu. Dieses Verhalten spiegelt einen Degradationsmechanismus wieder, der auf der Erzeugung von Radikalen basiert und im Blend wiederum stärker ausgeprägt ist als im reinen Polymer, was auf die höhere Zustandsdichte durch die Präsenz von PC(60)BM erklärt werden kann. Wie bei den Degradationsexperimenten unter Weißlicht-Bestrahlung weisen die Ergebnisse der Wellenlängenabhängigkeit der Photo-Oxidationen auf denselben dominierenden Photo-chemischen Degradationspfad und liefern zusätzlich die Erklärung für die Destabilisierung des Polymers im Blend.

Es wurde gezeigt, dass unter realistischen Einsatzbedingungen die Photo-Oxidation des Polymers der dominierende Degradationspfad ist, sowie dass die Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit die Degradation des PCPDTBT im Polymer:Fulleren Blend unter oxidierenden Bedingungen um den Faktor 1,7 beschleunigt. Es wurde weiterhin gezeigt, dass Luftfeuchtigkeit in Abwesenheit von Sauerstoff ebenfalls zur Degradation des Polymers führt, jedoch in einem geringeren Ausmaß als in Anwesenheit von Sauerstoff.

Der zweite Teil der Arbeit behandelt die Charakterisierung der Verkapselung organischer Solarzellen. Es wurde gezeigt, dass die Anwesenheit von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit unter Lichteinfluss zur Photo-Oxidation halbleitender Materialien führt. Folien zur Verkapselung organischer Elektronik wurden bezüglich ihrer Barriereigenschaften gegenüber Sauerstoff mittels Photolumineszenz-Messungen untersucht. Die Entwicklung einer Methode zur zuverlässigen Bestimmung von Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten war der erste Teil dieses Projekts.

Die Bestimmungen der Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten von PET/PEN Copolymerfolien zeigten eine Erhöhung der Sperreigenschaften mit steigendem PEN-Gehalt der Folien. Weiterhin führte die Zumischung von 3 % Schichtsilikat in die Folien für Copolymere mit geringem PEN-Gehalt ebenfalls zu verbesserten Barriereigenschaften.

Bei der Herstellung verkapselter organischer Elektronik werden Haftvermittler zum Verkleben beispielsweise einer Solarzelle mit der Barrierefolie verwendet. Es wurde eine Methode, basierend auf FTIR-mapping und numerischer Simulation des Diffusionsprozesses zur Bestimmung von Wasser-Diffusionskoeffizienten der Haftvermittler entwickelt.

Die Wasser-Diffusionskoeffizienten der Haftvermittler DELO Photo- und Katiobond, ELC 2500 sowie Dymax Ultra Light-Weld, die in organischen Solarzellen zum Einsatz kommen könnten wurden bestimmt. Unter den Haftvermittlern zeigte der Haftvermittler DELO Katiobond hierbei die besten Sperreigenschaften gegenüber dem Eindringen von Wasser.

Ausgehend von den hier vorgestellten Ergebnissen bietet sich grundsätzlich für sämtliche low band-gap Polymere eine eingehende Analyse des Einflusses des Akzeptor-Materials auf die Stabilität des Polymers an. Im speziellen ist die Energielage des Triplett-Niveaus des Polymers für dessen Stabilität von entscheidender Bedeutung. Besitzt ein Polymer:Fulleren Blend die intrinsische Fähigkeit und Neigung Singulett-Sauerstoff zu erzeugen, wird es lediglich unter Verwendung sehr teuren Hoch-Barrierefolien die erforderlichen Lebensdauern aufweisen können.

Weiterhin wurde eine zuverlässige, kostengünstige sowie zeitsparende Methode entwickelt mithilfe derer es nun möglich ist, große Mengen an Barrierefolien ohne großen Aufwand zu charakterisieren.

Die Methode zur Bestimmung der Wasser-Diffusionskoeffizienten ist von diesem Entwicklungsstand noch entfernt. Durch Optimierung der Messparameter, der Messung an sich sowie der Probenherstellung kann die Methode in Zukunft ebenfalls routinemäßig zur zuverlässigen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten dienen.

## 6. Glosar

AM1.5	Bestrahlungsstandard nach ASTM 173-03 (air mass 1.5)
AP	Abschwächungsparameter
EA	Elektronenakzeptor
$\text{cm}^{-1}$	Wellenzahl (Einheit der Energie)
CT	Ladungstransfer (engl. <i>charge transfer</i> )
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ED	Elektronendonator
$E_g$	Bandlücke
$E_{g,opt}$	optische Bandlücke
$\epsilon_\lambda$	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
eV	Elektronenvolt (Einheit der Energie)
FTIR	Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>highest occupied molecular orbital</i> )
IC	interne Umwandlung (engl. <i>internal conversion</i> )
ISC	engl. <i>inter-system-crossing</i>
$I_{sc}$	Kurzschlussstrom (engl. <i>short-circuit current</i> )
KBr	Kaliumbromid

LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> )
MDMO-PPV	Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]
MEH-PPV	Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]
NIR/MIR/FIR	nahes-/mittleres-/fernes-Infrarot
nm	Nanometer (Einheit der Energie)
OFET	organischer Feldeffekttransistor
OLED	organische Leuchtdiode
OPV	organische Photovoltaik
PC(60)BM	[6,6]-Phenyl-C <sub>61</sub> Buttersäuremethylester
PCPDTBT	Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i> ]-dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-[2,1,3]-benzothiadiazole]
PCPDTTBTT	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i> ]-dithiophene-2,6-diyl- <i>alt</i> -4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole-5',5''-diyl]
PCPDTQ	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i> ]-dithiophene-2,6-diyl- <i>alt</i> -2,3-dioctylquinoxaline-5,8-diyl]
PCPDTTPD	Poly[2,6-(4,4'-dihexyl-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i> ]-dithiophene- <i>alt</i> - N-alkylthieno[3,4- <i>c</i> ]pyrrole-4,6-dione]
P3HT	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
PE	Polyethylen
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate



---

PEN	Polyethylenaphthalat
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
QE	Quantenausbeute (engl. <i>quantum efficiency</i> )
TE	thermische Äquibrierung (engl. <i>thermal equilibration</i> )
UV/Vis	ultravioletter sowie sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
V <sub>oc</sub>	Leerlaufspannung (engl. <i>open-circuit voltage</i> )

## 7. Literatur

1. Shirakawa, H., *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73*, 713-718.
2. Rehahn, M., *Chem. unserer Zeit* **2003**, *37*, 18-30.
3. Mondal, R.; Miyaki, N.; Becerril, H. A.; Norton, J. E.; Parmer, J.; Mayer, A. C.; Tang, M. L.; Brédas, J.-L.; McGehee, M. D.; Bao, Z., *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3618-3628.
4. Zhou, E.; Cong, J.; Yamakawa, S.; Wei, Q.; Nakamura, M.; Tajima, K.; Yang, C.; Hashimoto, K., *Macromolecules* **2010**, *43*, 2873-2879.
5. Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C., *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15-26.
6. Hauch, J. A.; Schilinsky, P.; Choulis, S. A.; Childers, R.; Biele, M.; Brabec, C. J., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 727-731.
7. Winder, C.; Sariciftci, N. S., *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1077-1086.
8. Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J., *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 62-82.
9. Zhu, Y.; Champion, R. D.; Jenekhe, S. A., *Macromolecules* **2006**, *39*, 8712-8719.
10. Krebs, F. C., *Refocus* **2005**, *6*, 38-39.
11. Brabec, C. J., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *83*, 273-292.
12. Krebs, F. C., *Polymer Photovoltaics A Practical Approach*. SPIE: Bellingham, Washington USA, 2008.
13. Bundgaard, E.; Krebs, F. C., *Green Energy and Technology*. Springer: London, 2011.

14. Gevorgyan, S. A.; Madsen, M. V.; Roth, B.; Corazza, M.; Hösel, M.; Søndergaard, R. R.; Jørgensen, M.; Krebs, F. C., *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1501208-n/a.
15. Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M., *Nature* **1999**, *401*, 685-688.
16. Brabec, C. J.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C.; Dhanabalan, A.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J., *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 709-712.
17. Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324-1338.
18. Brabec, C. J.; Dyakonov, V.; Scherf, U., *Organic Photovoltaics : Materials, Device Physics and Manufacturing Technologies*. Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
19. Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J., *Science* **1995**, *270*, 1789-1791.
20. Peisert, H.; Petr, A.; Dunsch, L.; Chassé, T.; Knupfer, M., *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 386-390.
21. Petr, A.; Zhang, F.; Peisert, H.; Knupfer, M.; Dunsch, L., *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *385*, 140-143.
22. Neugebauer, H.; Brabec, C.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, N. S., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *61*, 35-42.
23. Jørgensen, M.; Norrman, K.; Gevorgyan, S. A.; Tromholt, T.; Andreasen, B.; Krebs, F. C., *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 580-612.
24. Jørgensen, M.; Norrman, K.; Krebs, F. C., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 686-714.
25. Kroon, J. M.; Wienk, M. M.; Verhees, W. J. H.; Hummelen, J. C., *Thin Solid Films* **2002**, *403-404*, 223-228.
26. Li, G.; Zhu, R.; Yang, Y., *Nat Photon* **2012**, *6*, 153-161.

27. Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C., *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884-2889.
28. Peters, C. H.; Sachs-Quintana, I. T.; Kastrop, J. P.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; McGehee, M. D., *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 491-494.
29. Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J., *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789-794.
30. Kalowekamo, J.; Baker, E., *Solar Energy* **2009**, *83*, 1224-1231.
31. Distler, A.; Kutka, P.; Sauermann, T.; Egelhaaf, H.-J.; Guldi, D. M.; Di Nuzzo, D.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J., *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4397-4405.
32. Moulé, A. J.; Tsami, A.; Bünnagel, T. W.; Forster, M.; Kronenberg, N. M.; Scharber, M.; Koppe, M.; Morana, M.; Brabec, C. J.; Meerholz, K.; Scherf, U., *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4045-4050.
33. Li, Z.; Tsang, S.-W.; Du, X.; Scoles, L.; Robertson, G.; Zhang, Y.; Toll, F.; Tao, Y.; Lu, J.; Ding, J., *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3331-3336.
34. Distler, A.; Sauermann, T.; Egelhaaf, H.-J.; Rodman, S.; Waller, D.; Cheon, K.-S.; Lee, M.; Guldi, D. M., *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*.
35. Khelifi, S.; Voroshazi, E.; Spoltore, D.; Piersimoni, F.; Bertho, S.; Aernouts, T.; Manca, J.; Lauwaert, J.; Vrielinck, H.; Burgelman, M., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *120, Part A*, 244-252.
36. Hintz, H.; Egelhaaf, H. J.; Lüer, L.; Hauch, J.; Peisert, H.; Chassé, T., *Chem. Mater.* **2010**, *23*, 145-154.
37. Krebs, F. C.; Carlé, J. E.; Cruys-Bagger, N.; Andersen, M.; Lilliedal, M. R.; Hammond, M. A.; Hvidt, S., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *86*, 499-516.
38. Rivaton, A.; Chambon, S.; Manceau, M.; Gardette, J.-L.; Lemaître, N.; Guillerez, S., *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 278-284.
39. Schuller, S.; Schilinsky, P.; Hauch, J.; Brabec, C. J., *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 37-40.

40. Sai, N.; Leung, K.; Zador, J.; Henkelman, G., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 8092-8099.
41. Bellani, S.; Fazzi, D.; Bruno, P.; Giussani, E.; Canesi, E. V.; Lanzani, G.; Antognazza, M. R., *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 6291-6299.
42. Turkovic, V.; Engmann, S.; Egbe, D. A. M.; Himmerlich, M.; Krischok, S.; Gobsch, G.; Hoppe, H., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *120, Part B*, 654-668.
43. Chambon, S.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L.; Firon, M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 6044-6052.
44. Soon, Y. W.; Cho, H.; Low, J.; Bronstein, H.; McCulloch, I.; Durrant, J. R., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1291-1293.
45. Manceau, M.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L., *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1823-1827.
46. Bedia, E. L.; Murakami, S.; Kitade, T.; Kohjiya, S., *Polymer* **2001**, *42*, 7299-7305.
47. Fermeglia, M.; Cosoli, P.; Ferrone, M.; Piccarolo, S.; Mensitieri, G.; Pricl, S., *Polymer* **2006**, *47*, 5979-5989.
48. Hintz, H. Photo-oxidation Kinetics of Poly-3-hexylthiophene Thin Films. Eberhard Karls Universität Tübingen, Tübingen, 2011.
49. Hohenberg, P.; Kohn, W., *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
50. Szabo, A., *Modern quantum chemistry*. New York, 1996.
51. Kohn, W.; Sham, L. J., *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133.
52. Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
53. Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G., *Physical Review B* **1988**, *37*, 785-789.
54. Grossiord, N.; Kroon, J. M.; Andriessen, R.; Blom, P. W. M., *Org. Electron.* **2012**, *13*, 432-456.

55. Kraffert, F.; Steyrleuthner, R.; Albrecht, S.; Neher, D.; Scharber, M. C.; Bittl, R.; Behrends, J., *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28482-28493.
56. Hintz, H.; Peisert, H.; Egelhaaf, H. J.; Chassé, T., *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 13373-13376.
57. Hintz, H.; Egelhaaf, H. J.; Peisert, H.; Chassé, T., *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 818-825.
58. Manceau, M.; Bundgaard, E.; Carle, J. E.; Hagemann, O.; Helgesen, M.; Sondergaard, R.; Jorgensen, M.; Krebs, F. C., *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4132-4141.
59. Rivaton, A.; Chambon, S.; Manceau, M.; Gardette, J.-L.; Firon, M.; Lemaître, N.; Guillerez, S.; Cros, S. In *Impact of light on organic solar cells: evolution of the chemical structure, morphology, and photophysical properties of the active layer*, 2008; 2008; pp 700201-700201-12.
60. Andradý, A. L., *Wavelength sensitivity in polymer photodegradation*. Springer Berlin Heidelberg: Berlin Heidelberg, 1997; Vol. 128.
61. Rabek, J. F., *Polymer Photodegradation Mechanisms and experimental methods*. Chapman & Hall: London, 1995.
62. Dumsch, I. Konjugierte alternierende Copolymere aus kondensierten Ringsystemen. Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, 2013.
63. Hintz, H.; Sessler, C.; Peisert, H.; Egelhaaf, H. J.; Chassé, T., *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2739-2743.
64. Fraga Domínguez, I.; Topham, P. D.; Bussière, P.-O.; Bégué, D.; Rivaton, A., *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 2166-2176.
65. Abdou, M. S. A.; Holdcroft, S., *Macromolecules* **1993**, *26*, 2954-2962.
66. Holdcroft, S., *Macromolecules* **1991**, *24*, 4834-4838.
67. Abdou, M. S. A.; Orfino, F. P.; Son, Y.; Holdcroft, S., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4518-4524.

68. Abdou, M. S. A.; Holdcroft, S., *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 1893-1901.
69. Skold, C. N.; Schlessinger, R. H., *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 791-794.
70. H., W. H.; Strehlow, W., *Tetrahedron Lett.* **1970**, 795.
71. Adam, W.; Eggelte, H. J., *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 811-811.
72. Gierschner, J.; Cornil, J.; Egelhaaf, H. J., *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 173-191.
73. Crank, J., *The mathematics of diffusion*. 2. ed.; Clarendon Pr.: Oxford, 1975; p VIII, 414.
74. Egelhaaf, H.-J. *Numeric Simulation of oxygen diffusion coefficients*.
75. Koros, W. J.; Wang, J.; Felder, R. M., *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, *26*, 2805-2809.
76. Rharbi, Y.; Yekta, A.; Winnik, M. A., *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 5045-5053.
77. Suloff, E. C. Sorption Behavior of an Aliphatic Series of Aldehydes in the Presence of Poly(ethylene terephthalate) Blends Containing Aldehyde Scavenging Agents. Blacksburg, Virginia, 2002.
78. Wong, H. C.; Li, Z.; Tan, C. H.; Zhong, H.; Huang, Z.; Bronstein, H.; McCulloch, I.; Cabral, J. T.; Durrant, J. R., *ACS Nano* **2014**, *8*, 1297-1308.
79. Piersimoni, F.; Degutis, G.; Bertho, S.; Vandewal, K.; Spoltore, D.; Vangerven, T.; Drijkoningen, J.; Van Bael, M. K.; Hardy, A.; D'Haen, J.; Maes, W.; Vanderzande, D.; Nesladek, M.; Manca, J., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2013**, *51*, 1209-1214.
80. Dzwilewski, A.; Wågberg, T.; Edman, L., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4006-4011.
81. Wang, J.; Enevold, J.; Edman, L., *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 3220-3225.
82. Li, Z.; Wong, H. C.; Huang, Z.; Zhong, H.; Tan, C. H.; Tsoi, W. C.; Kim, J. S.; Durrant, J. R.; Cabral, J. T., *Nat Commun* **2013**, *4*.

83. Kowalski, S.; Allard, S.; Scherf, U., *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, 465-468.
84. Tanase, C.; Meijer, E. J.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M., *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*.
85. Morana, M.; Koers, P.; Waldauf, C.; Koppe, M.; Muehlbacher, D.; Denk, P.; Scharber, M.; Waller, D.; Brabec, C., *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3274-3283.
86. Lenes, M.; Morana, M.; Brabec, C. J.; Blom, P. W. M., *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1106-1111.
87. Sigma-Aldrich, PCPDTBT Properties. In 2015.
88. Fischer, F. S. U.; Tremel, K.; Saur, A. K.; Link, S.; Kayunkid, N.; Brinkmann, M.; Herrero-Carvajal, D.; Navarrete, J. T. L.; Delgado, M. C. R.; Ludwigs, S., *Macromolecules* **2013**, *46*, 4924-4931.
89. Brinkmann, M.; Wittmann, J. C., *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 860.
90. Sigma-Aldrich, Fullerene-C60 Properties. In 2017.
91. Sigma-Aldrich, [6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester Properties. In 2017.
92. Chambon, S.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L.; Firon, M., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 394-398.
93. Reese, M. O.; Nardes, A. M.; Rupert, B. L.; Larsen, R. E.; Olson, D. C.; Lloyd, M. T.; Shaheen, S. E.; Ginley, D. S.; Rumbles, G.; Kopidakis, N., *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3476-3483.
94. Tromholt, T.; Madsen, M. V.; Carle, J. E.; Helgesen, M.; Krebs, F. C., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7592-7601.
95. Singh, T. B.; Marjanovic, N.; Matt, G. J.; Günes, S.; Sariciftci, N. S.; Montaine Ramil, A.; Andreev, A.; Sitter, H.; Schwödiauer, R.; Bauer, S., *MRS Online Proc. Libr.* **2005**, *871*, null-null.
96. Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R., *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3693-3723.



97. Grancini, G.; Maiuri, M.; Fazzi, D.; Petrozza, A.; Egelhaaf, H. J.; Brida, D.; Cerullo, G.; Lanzani, G., *Nat Mater* **2013**, *12*, 29-33.
98. Mikhnenko, O. V.; Azimi, H.; Scharber, M.; Morana, M.; Blom, P. W. M.; Loi, M. A., *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 6960-6965.
99. Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C., *Nat Mater* **2007**, *6*, 497-500.
100. Wang, X.; Egelhaaf, H.-J.; Mack, H.-G.; Azimi, H.; Brabec, C. J.; Meixner, A. J.; Zhang, D., *Adv. Energy Mater.* **2014**, n/a-n/a.
101. Manceau, M.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L.; Guillerez, S.; Lemaître, N., *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 898-907.
102. Cross, L. H.; Rolfe, A. C., *Trans. Faraday Soc.* **1951**, *47*, 354-357.
103. Aygul, U.; Egelhaaf, H. J.; Nagel, P.; Merz, M.; Schuppler, S.; Eichele, K.; Peisert, H.; Chasse, T., *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 428-435.
104. Houben-Weyl, *Methods of Organic Chemistry*. Thieme: Stuttgart, 1994.
105. Casal, H. L.; Mantsch, H. H., *Biochim. Biophys. Acta, Rev. Biomembr.* **1984**, *779*, 381-401.
106. Liu, K.-Z.; Bose, R.; Mantsch, H. H., *Vib. Spectrosc.* **2002**, *28*, 131-136.
107. MacPhail, R. A.; Strauss, H. L.; Snyder, R. G.; Elliger, C. A., *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 334-341.
108. Snyder, R. G.; Strauss, H. L.; Elliger, C. A., *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86*, 5145-5150.
109. Mateker, W. R.; Heumueller, T.; Checharoen, R.; Sachs-Quintana, I. T.; McGehee, M. D.; Warnan, J.; Beaujuge, P. M.; Liu, X.; Bazan, G. C., *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6345-6353.
110. Di Nuzzo, D.; Aguirre, A.; Shahid, M.; Gevaerts, V. S.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J., *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4321-4324.

111. Wasserman, H. H.; Strehlow, W., *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 795-796.
112. Khoshkhoo, M. S.; Taromi, F. A.; Kowsari, E.; Shalamzari, E. K., *Polymer* **2013**, *54*, 4017-4029.
113. Eklund, P. C.; Rao, A. M.; Zhou, P.; Wang, Y.; Holden, J. M., *Thin Solid Films* **1995**, *257*, 185-203.
114. Penn, S. G.; Costa, D. A.; Balch, A. L.; Lebrilla, C. B., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, *169-170*, 371-386.
115. Rao, A. M.; Zhou, P.; Wang, K.-A.; Hager, G. T.; Holden, J. M.; Wang, Y.; Lee, W.-T.; Bi, X.-X.; Eklund, P. C.; Cornett, D. S.; Duncan, M. A.; Amster, I. J., *Science* **1993**, *259*, 955-957.
116. Wong, H. C.; Higgins, A. M.; Wildes, A. R.; Douglas, J. F.; Cabral, J. T., *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 985-991.
117. Iglesias-Groth, S.; Cataldo, F.; Manchado, A., *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **2011**, *413*, 213-222.
118. Falke, S.; Eravuchira, P.; Materny, A.; Lienau, C., *Journal of Raman Spectroscopy* **2011**, *42*, 1897-1900.
119. Kronholm, D.; Hummelen, J., *Material Matters* **2007**, *2*.
120. Etzold, F.; Howard, I. A.; Forler, N.; Cho, D. M.; Meister, M.; Mangold, H.; Shu, J.; Hansen, M. R.; Müllen, K.; Laquai, F., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10569-10583.
121. Cunningham, P. D.; Hayden, L. M., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7928-7935.
122. Beljonne, D.; Shuai, Z.; Pourtois, G.; Bredas, J. L., *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 3899-3907.
123. Leng, C.; Qin, H.; Si, Y.; Zhao, Y., *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 1843-1855.
124. Marin, L.; Penxten, H.; Van Mierloo, S.; Carleer, R.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Maes, W., *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2013**, *51*, 4912-4922.

125. Jia, Z.; Tucker, M. B.; Li, T., *Compos. Sci. Technol.* **2011**, *71*, 365-372.
126. Somwangthanaroj, A.; Tantiviwattanawongsa, M.; Tanthapanichakoon, W., *Mechanical and Gas Barrier Properties of Nylon 6/Clay Nanocomposite Blown Films*. 2012; Vol. 16.
127. Hernández-Rivera, M. A.; de la Mora, G. G.; Likhatchev, D.; de la Cruz-Guerra, C.; Díaz, L. L.; López-Castillo, N. N.; Cruz-Gómez, M. J., *Polymer Engineering & Science* **2009**, *49*, 1635-1641.
128. Hiltner, A.; Liu, R. Y. F.; Hu, Y. S.; Baer, E., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, *43*, 1047-1063.
129. Hibbs, M. R.; Holtzclaw, J.; Collard, D. M.; Liu, R. Y. F.; Hiltner, A.; Baer, E.; Schiraldi, D. A., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 1668-1681.
130. Goodfellow Polyethylenaphthalat. <http://www.goodfellow.com>.
131. Jouwersma, C., *Chem. Ing. Tech.* **1959**, *31*, 652-658.
132. Audouin, L.; Langlois, V.; Verdu, J.; de Bruijn, J. C. M., *Journal of Materials Science* **1994**, *29*, 569-583.
133. Ogawa, T.; Nagata, T.; Hamada, Y., *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *50*, 981-987.
134. Parthasarathy, R.; Misra, A.; Park, J.; Ye, Q.; Spencer, P., *Journal of Materials Science. Materials in Medicine* **2012**, *23*, 1157-1172.
135. Long, F. A.; Thompson, L. J., *J. Polym. Sci.* **1955**, *15*, 413-426.
136. Sammon, C.; Yarwood, J.; Everall, N., *Polymer* **2000**, *41*, 2521-2534.

## 8. Publikationsliste

Teile dieser Arbeit und Ergebnisse darüber hinaus wurden bereits in internationalen Fachzeitschriften veröffentlicht oder stehen davor. Weiterhin wurden Teile dieser Arbeit und Ergebnisse darüber hinaus auf Konferenzen vorgestellt. Folgende Liste enthält alle Beiträge in aufsteigender chronologischer Reihenfolge.

### 8.1. Artikel in Fachzeitschriften

1. Aygül, U.; Batchelor, D.; **Dettinger, U.**; Yilmaz, S.; Allard, S.; Scherf, U.; Peisert, H.; Chassé, T., Molecular Orientation in Polymer Films for Organic Solar Cells Studied by NEXAFS, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4870-4874.
2. Zorn, S.; **Dettinger, U.**; Skoda, M. W. A.; Jacobs, R. M. J.; Peisert, H.; Gerlach, A.; Chassé, T.; Schreiber, F., Stability of hexa(ethylene glycol) SAMs towards the exposure to natural light and repeated reimmersion, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 7882-7888.
3. Aygül, U.; Peisert, H.; Batchelor, D.; **Dettinger, U.**; Ivanovic, M.; Tournebize, A.; Mangold, S.; Forster, M.; Dumsch, I.; Kowalski, S.; Allard, S.; Scherf, U.; Chasse, T., Molecular orientation in polymer/fullerene blend films and the influence of annealing, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *128*, 119-125.

4. **Dettinger, U.**; Egelhaaf, H.-J.; Brabec, C. J.; Latteyer, F.; Peisert, H.; Chassé, T., FTIR Study of the Impact of PC[60]BM on the Photodegradation of the Low Band Gap Polymer PCPDTBT under O<sub>2</sub> Environment, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2299-2308.
5. Degler, D.; Barz, N.; **Dettinger, U.**; Peisert, H.; Chasse, T.; Weimar, U.; Barsan, N., Extending the toolbox for gas sensor research: Operando UV/vis diffuse reflectance spectroscopy on SnO<sub>2</sub>-based gas sensors, *Sensors and Actuators B-Chemical* **2016**, *224*, 256-259.
6. Ivanovic, M.; Aygül, U.; **Dettinger, U.**; Tournebize, A.; Polek, M.; Batchelor, D.; Mangold, S.; Forster, M.; Scherf, U.; Peisert, H.; Chasse, T., Electronic structure and self-organization properties of low band gap polymers: The effect of the introduction of additional thiophene moieties, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *157*, 286-294.
7. Batchelor, D. R.; Aygül, U.; **Dettinger, U.**; Ivanovic, M.; Tournebize, A.; Mangold, S.; Forster, M.; Scherf, U.; Peisert, H.; Chassé, T., Insight into the orientation of LBG polymer films by XANES experiment and calculation, *Eur. Polym. J.* **2016**, *81*, 686-693.
8. Röhner, S.; **Dettinger, U.**; Geyer, B.; Kandelbauer, A.; Gadon, S.; Egelhaaf, H.-J.; Chassé, T.; Lorenz G., Mechanical and Optical Properties of Nanofunctionalized Random Block-co-Polyesters of Polyethylene Terephthalate (PET) and Polyethylene Naphthalate (PEN), eingereicht

9. **Dettinger, U.**; Egelhaaf, H.-J.; Peisert, H.; Chassé, T., The role of hot excitons in PCPDTBT:PCBM photo-oxidation, in Vorbereitung

## 8.2. Posterbeiträge auf Konferenzen

1. Aygül, U.; Batchelor, D.; **Dettinger, U.**; Peisert, H.; Chassé, T., Orientation of low band gap polymers for organic solar cells studied using XAS, ANKA Nutzertreffen 2010 Karlsruhe; 7. - 8. Oktober **2010**.
2. Aygül, U.; Batchelor, D.; **Dettinger, U.**; Peisert, H.; Chassé, T., Orientation and interface properties of a promising low bang gap polymer for organic solar cells, DPG Frühjahrstagung 2011 Dresden; 13. - 18. März **2011**.
3. Hintz, H.; **Dettinger, U.**; Egelhaaf, H.J.; Luer, L.; Peisert, H.; Chassé, T.; Hauch, J., Photodegradation of P3HT - a systematic study of environmental factors, DPG Frühjahrstagung 2011 Dresden; 13. - 18. März **2011**.
4. Aygül, U.; Petraki, F.; **Dettinger, U.**; Nagel, P.; Schuppler, S.; Peisert, H.; Chassé, T., Electronic properties of donor-acceptor interfaces in bulk heterojunction solar cells, ANKA Nutzertreffen 2011 Karlsruhe; 13. - 14. Oktober **2011**.
5. **Dettinger, U.**; Hintz, H.; Sessler, C.; Peisert, H.; Egelhaaf, H.-J.; Chassé, T., Wavelength dependent pathways in the degradation of P3HT and PCPDTBT, DPG Frühjahrstagung 2012 Berlin; 25. - 30. März **2012**.
6. Aygül, U.; Batchelor, D.; **Dettinger, U.**; Peisert, H.; Chassé, T., New low band gap polymers: orientation and self organization properties, ANKA Nutzertreffen 2012 Karlsruhe; 10. - 11. Oktober **2012**.

7. Aygül, U.; Batchelor, D.; **Dettinger, U.**; Latteyer, F.; Ivanovic, I.; Peisert, H.; Chassé, T., Orientation and self organization properties of new low band-gap polymers, DPG Frühjahrstagung 2013 Regensburg; 10. - 15. März **2013**.
8. **Dettinger, U.**; Peisert, H.; Egelhaaf, H.-J.; Chassé, T., Influence of PCBM on the stability of the LBG Polymer PCPDTBT, DPG Frühjahrstagung 2013 Regensburg; 10. - 15. März **2013**.
9. Aygül, U.; Batchelor, D.; **Dettinger, U.**; Mangold, S.; Peisert, H.; Chassé<sup>1</sup>, T., Molecular Orientation in Polymer/Fullerene Blend Films and the Affect of Annealing, ANKA Nutzertreffen 2013 Bruchsal; 26. - 27. September **2013**.
10. **Dettinger, U.**; Peisert, H.; Egelhaaf, H.-J.; Chassé, T., Impact of PC[60]BM on the Photo-Degradation of PCPDTBT, DPG Frühjahrstagung 2014 Dresden; 30. März - 04. April **2014**.
11. Ivanović, M.; Aygül, U.; **Dettinger, U.**; Tournebize, A.; Batchelor, D.; Mangold, S.; Peisert, H.; Chassé, T., Relationship between the chemical structure of low band gap polymers and self-organization properties, ANKA Nutzertreffen 2014 Karlsruhe; 13. - 14. Oktober **2014**.
12. Ivanovic, M.; Aygül, U.; **Dettinger, U.**; Tournebize, A.; Batchelor, D.; Mangold, S.; Peisert, H.; Chassé, T., Relationship between the chemical structure of low band gap polymers and self-organization properties, DPG Frühjahrstagung 2015 Berlin; 15. - 20. März **2015**.



---

## Danksagungen

Besonders danken will ich Prof. Dr. Thomas Chassé, für die Bereitstellung dieses überaus interessanten Themas, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die hilfreichen Diskussionen.

Prof. Dr. Udo Weimar gilt mein Dank für die für die Begutachtung der Dissertationsschrift und die Bereitschaft als Prüfer bei der Verteidigung teilzunehmen.

Mein Dank gilt auch PD Dr. H.-J. Egelhaaf, für seine Hilfestellungen und die fruchtbaren Diskussionen.

Ganz herzlich möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe Chassé bedanken für die schöne Zeit, die entspannte Arbeitsatmosphäre und die große Hilfsbereitschaft.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie die mich stets unterstützt hat.