

---

Evolution of ADA-type Non-Fullerene Acceptors  
for Organic Solar Cell Applications – Advances in  
Molecular Design and Device Engineering



Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Ali Sahin

aus Sivas (Türkei)

Köln 2020



Berichterstatter:

Prof. Dr. Klaus Meerholz

Prof. Dr. Frank Würthner

Tag der mündlichen Prüfung: 07.09.2020



*Ailem için ve  
beni seven herkes*



## Abstract

In the last three decades, the development of organic solar cells (OSCs) was characterized by the use of fullerenes as electron transport materials. Due to their high charge carrier mobility and electron affinity, they have been essential to the success of the field of OSC research. The light absorbing active layer consists of a bulk-heterojunction (BHJ) of electron donor and electron acceptor. High photovoltaic performances have been achieved primarily by using fullerenes as the acceptor component. Despite their success in the past, fullerenes have several limitations, including above all, the low absorption in the visible region of the solar spectrum, which means that fullerenes only make a limited contribution to the photocurrent generation. Furthermore, the limited scope for structural modifications allows only minor adjustability of photophysical properties.

The successful establishment of non-fullerene acceptors (NFA) as a promising alternative has enabled remarkable increases in efficiency of organic solar cells. The most common structural motif for NFA compounds is the acceptor-donor-acceptor (ADA) structure. The modular structure of ADA dyes allows the design of large molecule libraries based on the variation of donor and acceptor building blocks.

This thesis includes the synthesis of ADA compounds and the investigation of their suitability as NFA in organic solar cells. The OSC-relevant properties of the ADA compounds, such as absorption and molecular energy levels, are mainly controlled by the choice of donor and acceptor components. By combining different molecular building blocks, 14 chromophoric compounds were produced. The determination of the redox potentials confirms their n-type character and thus enables their use as electron transport material in combination with suitable donor materials.

The synthesized molecular catalogue includes an asymmetric A<sup>1</sup>DA<sup>2</sup> that features two different acceptor groups. This represents perhaps a new class of molecule, which has received less attention in OSC research so far.

The biggest challenge for the OSC production is the low solubility of the ADA compounds. Therefore, suitable processing conditions are first established and the complementarity with different donor materials is tested. Polymers of the PTB family were used as standard donor components. Whereby, an inverted device configuration has proven to be more advantageous for high efficiencies. This way, efficiencies of 7.8 % could be achieved with the in-house synthesized acceptor F2T-DCI. The optimization efforts for solar cells were supported by the investigation of ITIC BHJ systems.

Following the studies on binary BHJ system, the experience gained were transferred to the preparation of ternary BHJ solar cells. The extension of the absorption range

by the third component allows higher currents and ultimately improved efficiencies. Within the ternary system, different mechanistic processes of photocurrent generation can be present. For the F2T-DCI: ITIC combination, energy transfer was identified as the main acceptor to acceptor interaction. This is reasoned due to the energy levels and absorption (resp. emission) characteristics of the molecules. However, it was noted that the sensitizer effect of the acceptor is significantly hindered if the acceptor displays high similarities in absorption with the deployed donor polymer (e.g. PTB7-Th). The ternary system consisting of F2T-DCI: ITIC and a donor polymer PTB7-Th was additionally investigated with respect to its photophysical properties (carrier mobility, carrier lifetime and recombination rate). It was found that the mobility in the BHJ correlates to a large extent with the efficiency of the solar cell. The influence of bimolecular recombination and carrier lifetime was much lower with regard to solar cell performance.



## Kurzzusammenfassung

Die Entwicklung von organische Solarzellen (*organic solar cell*, OSC) war in den letzten drei Dekaden durch den Einsatz von Fullerenen als Elektron Transport Materialien geprägt. Durch ihre hohe Ladungsträger Mobilität und Elektronenaffinität waren sie lange Zeit essentieller Bestandteil in der aktiven Schicht der organischen Solarzellen. Hierbei besteht die Licht absorbierende aktive Schicht aus einem Volumen-Heteroübergang (*bulk-heterojunction*, BHJ) aus Elektronen-Donor und Elektronen-Akzeptor. Hohe Wirkungsgrade wurden vornehmlich nur durch den Einsatz von Fullerenen als Akzeptor-Komponente ermöglicht. Trotz ihres Erfolgs in der Vergangenheit besitzen diese Strukturen aber auch zahlreiche Limitationen, die gemäß dem Operationsprinzip der organischen Solarzelle als nachteilhaft erachtet werden. Hierzu gehört vor allem die geringe Absorption im sichtbaren Bereich des Solarspektrums, wodurch Fullerene nur begrenzt zur Erzeugung des Photostroms beitragen. Die eingeschränkte Einflussmöglichkeit durch strukturelle Modifikationen am Fullerengerüst, ermöglicht es nur bedingt, photophysikalischen Eigenschaften abzustimmen.

Die erfolgreiche Etablierung von Nicht-Fulleren Akzeptoren (*non-fullerene acceptors*, NFA) als aussichtsreiche Alternative ermöglichte nochmals einen enormen Zuwachs der Wirkungsgrade für organischen Solarzellen. Das meistvertretene Struktur-motiv für NFA Verbindungen ist hierbei der Akzeptor-Donor-Akzeptor (ADA) Aufbau. Der modulare Aufbau der ADA Farbstoffe ermöglicht die Gestaltung von umfangreichen Molekül Bibliotheken basierend auf der Variation der Donor- und Akzeptor-Bausteine.

Diese Dissertation adressiert die Synthese von ADA Verbindungen und ihre Untersuchung hinsichtlich ihrer Eignung als NFA in organischen Solarzellen. Die OSC relevanten Eigenschaften der ADA Verbindung, wie Absorption und Energie Level, werden maßgeblich durch die Wahl der Donor und Akzeptor Bausteine gesteuert. Durch die Kombination verschieden molekularer Bausteine wurden so 14 chromophore Verbindungen hergestellt, deren gesamtheitlicher Absorption sie befähigt, das gesamte solare Spektrum abzudecken. Die Bestimmung der Redoxpotentiale bestätigt ihren n-Typ Charakter und ermöglicht in Kombination mit geeigneten Donor Materialien, den Einsatz als Elektron Transport Material.

Mit einem asymmetrischen A<sup>1</sup>DA<sup>2</sup>, dass zwei ungleiche Akzeptor Gruppen aufweist, wurde hierbei auch eine neue Molekül Klasse ergründet, die bisher wenig Beachtung in der OSC Forschung hatte.

Die größte Herausforderung für die OSC Herstellung ist die geringe Löslichkeit der ADA Verbindungen. Daher werden zunächst geeignete Prozessierungsbedingungen etabliert und die Komplementarität mit verschiedenen Donor Materialien getestet. Als

Standard Donor Komponenten wurden Polymere der PTB-Familie eingesetzt. Bei unserer Untersuchungen hat sich eine invertierte *Device* Konfiguration als vorteilhaft für hohe Effizienzen erwiesen. Auf diesem Wege konnten mit dem eigens synthetisierten Akzeptor F2T-DCI Effizienzen von 7.8 % erzielt werden. Unterstützt wurden die Optimierungsunterfangen für Solarzellen durch die Evaluierung von ITIC BHJ Systemen.

In Anschluss an den Untersuchungen in binären System, wurden die gesammelten Erfahrungen für Herstellung von ternären BHJ Solarzellen vereinigt. Die Erweiterungen des Absorptionsbereichs durch die dritte Komponente ermöglicht höhere Ströme und letztendlich verbesserte Effizienzen. Innerhalb des ternären Systems können verschieden mechanistische Prozesse der Photostrom Generierung vorliegen. Für Die F2T-DCI: ITIC Kombination wurde vorrangig eine Energie Transfer Mechanismus ausgemacht. Dies ist begründet durch die Energie Level und Absorptions- (bzw. Emissions-) Bereiche der Moleküle. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die Sensibilisator Wirkung des Akzeptors maßgeblich gestört werden kann, sofern dieser eine hohe Übereinstimmung der Absorptionsbereiche mit dem Donor Polymer (PTB7-Th) aufweist. Das ternäre System aus F2T-DCI: ITIC und Donor Polymer PTB7-Th wurde im Anschluss hinsichtlich der photophysikalischen Eigenschaften (Ladungsträger Mobilität, Ladungsträger Lebensdauer und Rekombination Rate) untersucht. Hier stellt sich für das untersuchte System heraus, dass die vorliegende Mobilität in der BHJ im größeren Umfang mit der Effizienz der Solarzelle korreliert. Der Einfluss der bimolekularen Rekombination und Ladungsträger Lebensdauer war weitaus geringer im Bezug auf die Solarzellen Leistung.

# Content

1 Introduction.....	1
2 Motivation.....	4
3 Theoretical Background.....	6
3.1 Setup of Organic Solar Cells .....	6
3.1.1 Active Layer Types.....	6
3.1.2 Device Configuration.....	10
3.1.3 Interlayer Materials for OSC Applications.....	12
3.1.4 Anode Materials and Hole Transport Layers.....	13
3.1.5 Cathode Materials and Electron Transport Layers.....	14
3.2 Active Layer Materials for OSC Applications .....	17
3.2.1 Fullerene Acceptors.....	19
3.2.2 Polymer Donors.....	22
3.2.3 Small Molecule Donors.....	25
3.2.4 Non-Fullerene Acceptors.....	28
3.2.5 Design Principles for ADA Molecules .....	30
3.3 Device Physics in Organic Solar Cells.....	39
3.3.1 Photocurrent Generation in Organic Solar Cells .....	39
3.3.2 Photon Absorption and Exciton Generation .....	42
3.3.3 Exciton Diffusion.....	44
3.3.4 Exciton Dissociation by Charge Transfer .....	45
3.3.5 Charge Carrier Transport.....	49
3.3.6 Charge Extraction .....	52
3.4 Charge Carrier Mobility and Recombination.....	55
3.5 Bulk-Heterojunction and Morphology .....	58
3.6 Resonance Energy Transfer in Organic Semiconductors.....	61
3.7 Characterization of Organic Solar Cells .....	64
4 ADA Dyes as Non-Fullerene Acceptors for Organic Solar Cells .....	69
4.1 Material Design .....	69
4.2 Synthesis.....	73
4.3 Synthetic Limitations.....	77
4.4 New Molecular Structures based on asymmetric Acceptor Modification .....	84
4.5 Molecular Properties.....	88
4.5.1 ADA Dyes of the F2T Series .....	88
4.5.2 ADA Dyes of the CDT series.....	93
4.5.3 Summary .....	96

4.6 Conclusion .....	98
5 Device Engineering and Characteristics of Binary OSC .....	99
5.1 Donor Materials and Process Engineering for ADA Materials .....	99
5.1.1 ADA dyes containing hexyl side groups.....	100
5.1.2 Vacuum and Electrospray Deposition .....	102
5.1.3 ADA dyes containing 2-ethylhexyl side groups .....	104
5.2 Performance Analysis of NFA-OSCs.....	109
5.2.1 OSCs based on F2T-DCI: PTB7-Th .....	110
5.2.2 NFA Screening with PTB7-Th Donor .....	117
5.3 Optimized OSC Based on PTB Polymers.....	121
5.3.1 Optimized OSCs of PTB7-Th.....	122
5.3.2 OSCs of <i>PDBD-T</i> .....	125
5.4 Film Morphology Analysis of ITIC: <i>PDBD-T</i> .....	130
5.4.1 Effect of thermal treatment and DIO additive on BHJ films.....	130
5.4.2 Effect of D-A ratio variation on the BHJ films.....	132
5.5 NFA-OSCs of CDT series.....	135
5.6 Device characteristics of ADA Dyes with Thiazole Acceptor .....	139
5.7 Charge Transport Properties of NFA: PTB7-Th.....	142
5.8 Conclusion .....	145
6 Investigation of Ternary BHJ OSC.....	148
6.1 Ternary NFA-OSC of Type I .....	148
6.1.1 Ternary OSC of Type I with PTB7-Th Donor.....	149
6.1.2 Ternary OSC of Type I with <i>PDBD-T</i> Donor.....	152
6.2 Ternary Fullerene OSC of Type II.....	154
6.2.1 Ternary OSC of Type II with PTB7-Th Donor.....	154
6.2.2 Ternary OSC of Type II with <i>PDBD-T</i> Donor.....	156
6.3 Conclusion .....	158
7 Photophysical Properties of Ternary OSC – Investigation of Charge Carrier Mobility, Lifetime and Recombination Rate .....	161
7.1 Transistor Performance of the Active Layer Materials .....	163
7.2 Charge Carrier Mobility and Recombination Rates by Photo-CELIV OTRACE .....	165
7.3 Recombination Rates by Charge Extraction and Transient Photovoltage .....	169
7.4 Film Morphology Analysis of PBT7-Th: F2T-DCI: ITIC .....	173
7.5 The Influence of Thermal Annealing on BHJ Properties.....	175
7.5 Conclusion .....	177
8 Influence of Oxygen on the Devices Parameters of PTB Polymer Solar Cells .....	180
8.1 Effect of Oxygen on Inverted Ternary OSC of PTB7-Th: ITIC: PC <sub>71</sub> BM.....	180

8.2 Effect of Oxygen on Inverted Binary OSC of PDBD-T: ITIC .....	182
8.3 Stability of Inverted OSC of PDBD-T: ITIC in Air.....	183
8.4 Conclusion .....	185
9 Summary and Outlook.....	186
10 Experimental Section.....	193
10.1 General Synthetic Procedures.....	193
10.2 Characterization .....	194
10.3 Device Fabrication .....	195
10.4 Specific Synthetic Procedures .....	198
10.4.1 Synthesis of Acceptor Building Blocks.....	198
10.4.2 Synthesis of Donor Building Blocks .....	199
10.4.3 Synthesis of the ADA Dyes.....	206
10.4.4 Synthesis of the AD-CHOs. ....	214
10.5 Overview of Materials for Device Fabrication.....	216
10.6 Compound Index of ADA Dyes .....	217
Bibliography.....	218
List of Abbreviations.....	232
Appendix.....	239