

Untersuchung der Ladungsträger-Dissoziation unter Berücksichtigung der Grenzflächen- Morphologie in organischen Solarzellen

Von der Universität Bayreuth
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

von

Tobias Hahn

aus Bayreuth

1. Gutachter: Prof. Dr. Anna Köhler
2. Gutachter: Prof. Dr. Axel Enders

Tag der Einreichung: 15.12.2016

Tag des Kolloquiums: 17.02.2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2013 bis Dezember 2016 am Lehrstuhl für Experimentalphysik II der Universität Bayreuth unter der Betreuung von Prof. Dr. Anna Köhler angefertigt.

Amtierender Direktor der Graduiertenschule: Prof. Dr. Stephan Kümmel

Tag der Einreichung: 15.12.2016

Tag des Kolloquiums: 17.02.2017

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Anna Köhler	(Erstgutachter)
Prof. Dr. Axel Enders	(Zweitgutachter)
Prof. Dr. Stephan Kümmel	(Vorsitz)
Prof. Dr. Peter Strohrig	

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung.....	1
2. Einleitung.....	9
2.1. Motivation	9
2.2. Ladungsträger-Trennung und -Rekombination in organischen Solarzellen	11
2.3. Morphologie der Donor-Akzeptor-Grenzfläche und Fulleren-Diffusion in organischen Solarzellen	25
2.4. Lowbandgap-Polymere als Donormaterial in organischen Solarzellen	30
2.5. Literaturverzeichnis.....	32
3. Überblick über die Publikationen.....	44
3.1. Zentrale Fragestellung, Verknüpfung der Publikationen und Einordnung in den Gesamtzusammenhang.....	46
3.2. Inhalt und Kernaussagen der Publikationen	56
3.3. Eigene Beiträge zu den Publikationen.....	79
4. Publikationen.....	83
4.1. Monomolecular and Bimolecular Recombination of Electron-Hole Pairs at the Interface of a Bilayer Organic Solar Cell.....	85
4.2. Role of Intrinsic Photogeneration in Single Layer and Bilayer Solar Cells with C ₆₀ and PCBM	101
4.3. Does Excess Energy Assist Photogeneration in an Organic Low-Bandgap Solar Cell?.....	119
4.4. Measuring Reduced C ₆₀ Diffusion in Crosslinked Polymer Films by Optical Spectroscopy	141
4.5. Initiator Free Crosslinking of Oxetane Functionalized Low Bandgap Polymers: An Approach Towards Stabilized Bulk Heterojunction Solar Cells.....	151
4.6. Organic Solar Cells with Crosslinked Polymeric Exciton Blocking Layer	173
Anhang	185
A. Crosslinkable Low Bandgap Polymers for Organic Solar Cells	185
B. A Facile Method for the Investigation of Temperature-Dependent Donor-Acceptor Blending in Organic Solar Cells.....	199

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	231
Erklärung.....	233

1. Zusammenfassung

Auf der Suche nach neuen Technologien, welche die Strahlungsenergie der Sonne technisch nutzbar machen, entwickelte sich neben der etablierten anorganischen Photovoltaik in den letzten Jahrzehnten das Gebiet der organischen Halbleiter. Sowohl die grundlegenden Prozesse bei der Ladungsträger-Dissoziation in der aktiven Schicht der Solarzelle, als auch Fragen bezüglich der Morphologie der Donor-Akzeptor-Grenzfläche sind dabei noch unbeantwortet. Eine gezielte Weiterentwicklung auf dem Weg zu neuen effizienten und langzeitstabilen organischen Solarzellen setzt jedoch das Verständnis der elementaren Trennungs-, Rekombinations- und Grenzflächenbildungs-Mechanismen voraus.

Entsprechend wird in der vorliegenden Doktorarbeit die Dissoziation und Rekombination von Ladungsträgern in organischen Donor-Akzeptor Solarzellen untersucht. Ein weiterer damit inhaltlich verknüpfter Gegenstand der hier vorgelegten Studie ist die Fulleren-Diffusion, welche die Grenzflächen-Morphologie und Langzeitstabilität entscheidend beeinflusst. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf Systemen aus Lowbandgap-Polymeren der PCDTBT-Familie als Donor und Fullerenen wie C_{60} oder PCBM als Akzeptor. Die Untersuchung dieser Systeme erfolgt auf zwei Ebenen. Auf erster Ebene werden grundlegende Trennungs- und Rekombinationsmechanismen beleuchtet. Im Vordergrund stehen (i) die intrinsische Trennung im Donor bzw. Akzeptor, (ii) die extrinsische Trennung an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche sowie (iii) die Ladungsträger-Rekombinationen als wichtiger Verlustprozess in organischen Solarzellen. Betrachtet wird dabei der Einfluss der Quantenenergie des Anregungslichts auf die Delokalisation und Dissoziation von angeregten Zuständen auf dem Donor und dem Akzeptor oder von Charge-Transfer(CT)-Zuständen an der Grenzfläche. Auch der Einfluss der Lichtintensität sowie der Donor-Schichtdicke wird dabei berücksichtigt. Auf zweiter Ebene werden Prozesse untersucht, welche die Grenzflächen-Morphologie von Donor und Akzeptor und damit auch die Trennungs- und Rekombinationsmechanismen beeinflussen. In dieser, im Vergleich zum ersten Teilbereich, „makroskopischen“ Studie wird die Fulleren-Diffusion bzw. Kristallisation in einer Matrix aus organischen Halbleitern betrachtet. Sie präsentiert Methoden, die Fulleren-Diffusion spektroskopisch zu quantifizieren bzw. durch Polymervernetzung zu kontrollieren. In einer Anwendung dieser Methoden wird untersucht, wie die Langzeitstabilität der Morphologie von organischen Blend-Solarzellen verbessert werden kann. Des Weiteren wird studiert, wie das Konzept von Multischicht-Systemen auf Basis lösungsprozessierter Polymere umgesetzt werden kann.

Die einzelnen Publikationen, aus denen sich diese Dissertation zusammensetzt, befinden sich in Kapitel 4. Die Publikationen der Abschnitte 4.1, 4.2 und 4.3 widmen sich der Ladungsträger-Trennungs- und Rekombinationsthematik. Die in Kapitel 4.1 präsentierte Publikation legt dar, wie die Ladungsträger-Rekombination den Füllfaktor (FF) von Zweischicht-Solarzellen aus Lowbandgap-Polymeren und Fullerenen beeinflusst. Dabei wird der Wettbewerb zwischen der geminalen Rekombination (GR), der nicht-geminalen

Rekombination (NGR) und der Ladungsträger-Extraktion an den Elektroden in Abhängigkeit der Donor-Schichtdicke, der Lichtintensität und der Ladungsträger-Mobilität verstanden. Unter anderem wird gezeigt, dass durch Rück-Diffusion der Ladungsträger eine geminale Rekombination auch nach Verlassen des Coulombradius noch möglich ist, was den FF, wie in der Literatur oft vernachlässigt, merklich beeinflusst.

Als Akzeptor kommen häufig Fullerene, wie C_{60} oder PCBM, zum Einsatz. Die in Kapitel 4.2 präsentierte Publikation zeigt, dass gegenüber den meisten anderen Akzeptor-Materialien in Fulleren-Schichten bereits ohne Donor-Akzeptor-Grenzfläche Ladungen mit einer nicht vernachlässigbaren Effizienz generiert werden, was als intrinsische Ladungsträger-Dissoziation bezeichnet wird. Aus der Publikation geht hervor, dass die Delokalisation der Ladungsträger dabei eine wichtige Rolle spielt und eine klare Korrelation zur Anregungsenergie des eingestrahlten Lichts besteht. In Fulleren-Schichten können je nach Anregungsenergie entweder stark gebundene Frenkel-Exzitonen oder schwächer gebundene CT-Zustände erzeugt werden. Die Publikation belegt, dass diese CT-Zustände, im Gegensatz zu lokalisierten Frenkel-Exzitonen, aufgrund ihrer Delokalisation leichter getrennt werden können. Es wird verdeutlicht wie die Feldabhängigkeit der Ladungsträger-Dissoziation in Zweischicht-Solarzellen durch die intrinsische Trennung beeinflusst wird.

Wie aus der Publikation in Kapitel 4.3 hervorgeht, kann nicht nur im Akzeptor, sondern auch im Donor eine intrinsische Trennung stattfinden. Komplementär zu den Ergebnissen der Fulleren-Studie präsentiert Kapitel 4.3 intrinsische Messungen an Lowbandgap-Polymeren. Es wird gezeigt, dass in diesem System analog zu Kapitel 4.2 die Anregung in höherenergetische Zustände mit einer stärkeren Delokalisation und folglich einer effizienteren Ladungsträger-Dissoziation einhergeht.

Neben den intrinsischen Trennungsmechanismen in der Donor- bzw. Akzeptor-Schicht ist die Trennung der an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche gebildeten CT-Zustände von besonderer Bedeutung für die Solarzellen-Effizienz. Daher wird dieser Gesichtspunkt in Kapitel 4.3 vertieft analysiert. Eine Möglichkeit für eine erleichterte Trennung von Elektron und Loch besteht darin, dass die Exzess-Photonenenergie, die beim Übertrag des Elektrons vom angeregten Donor zum Akzeptor dissipiert wird, in ein stärker delokalisiertes, schwächer gebundenes Elektron-Loch-Paar resultiert. Die Frage, ob dabei eine erhöhte Anregungsenergie, die zu höherenergetischen, leichter trennbaren CT-Zuständen führen kann, eine effizienzsteigernde Wirkung aufweist, zählt als zentrale Fragestellung im Bereich der organischen Photovoltaik und wird in Kapitel 4.3 für ein System aus Lowbandgap-Polymeren und C_{60} in Zweischicht-Solarzellen beantwortet. Durch feldabhängige Messung der externen Quanteneffizienz (EQE) konnte belegt werden, dass sowohl für PCDTBT, als auch für PCPDTBT als Donormaterial die Ladungsträger-Trennung durch Anregung in den hochenergetischen Absorptionspeak erleichtert wird. Durch Simulationen wird gezeigt, dass „heiße“ Anregungen des Polymers (hohe Anregungsenergie) nicht nur eine Delokalisation über die ganze Polymerkette aufweisen, sondern auch eine Delokalisation, die sich über das

benachbarte Fulleren erstreckt. Das von der intrinsischen Ladungsträger-Trennung gemachte Bild, in dem durch Delokalisation die Trennung der Ladungsträger erleichtert wird, konnte damit auch auf die Trennung an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche übertragen werden. Die Publikation macht außerdem deutlich, dass der Einfluss der Anregung in höherenergetische Zustände auf den tatsächlichen Photostrom der Solarzelle klein ist. Es konnte gezeigt werden, dass sich der Photostrom bereits ohne extern angelegte Spannung größtenteils in Sättigung befindet, was durch einen, in diesen Materialsystemen, schwach gebundenen CT-Zustand erklärt wird. Die Publikation belegt, dass bereits das interne elektrische Feld („Built-in-Field“) genügt, um das schwach gebundene Elektron aus dem Coulombpotential zu lösen und das Elektron-Loch-Paar zu dissoziieren.

In den Abschnitten 4.4, 4.5 und 4.6 werden die Publikationen vorgestellt, die der Struktur- bildung in Donor-Akzeptor-Solarzellen nachgingen. Wie bereits erwähnt, spielt dabei die Diffusion von Fullerenen eine entscheidende Rolle. Die Publikation in Kapitel 4.4 präsentiert erstmals einen neuartigen spektroskopischen Aufbau, der eine quantitative Studie der Diffusion von C_{60} -Molekülen durch eine Polymerschicht ermöglicht. Unter Verwendung dieser Messmethode konnte in der vorliegenden Publikation der Einfluss der Polymer- vernetzung auf das Diffusionsverhalten von C_{60} untersucht werden. Es konnte dabei in einem durch Acrylatgruppen vernetzbaren Polyfluorensystem gezeigt werden, dass für hohe Vernetzungsdichten der Diffusionskoeffizient von C_{60} bei einer Temperatur von 140°C im Vergleich zu einer unvernetzten Referenz um drei Größenordnungen abgesenkt werden kann.

Dieses Ergebnis spielt vor allem für Blend-Solarzellen, bei denen Donor und Akzeptor in einem Gemisch vorliegen, eine wichtige Rolle. Die Diffusion des Akzeptors PCBM führt zu einer Aggregation und damit zur Bildung größerer PCBM-Domänen. Dies wiederum hat eine Entmischung des Blends, eine Abnahme der Donor-Akzeptor-Grenzfläche und damit eine sinkende Effizienz zur Folge, weswegen Blend-Solarzellen im Allgemeinen eine schlechte Langzeitstabilität aufweisen. Ein Lösungsansatz für dieses Problem wird in Kapitel 4.5 vor- gestellt. Die Publikation präsentiert eine Morphologie-Stabilisierung durch Polymer- vernetzung und wendet damit die Ergebnisse von Kapitel 4.4 in organischen Solarzellen direkt an. Durch „Accelerated Aging“-Experimente konnte in dieser Publikation die Langzeitstabilität durch den Vergleich mit unvernetzten Referenzproben nachgewiesen werden. Es konnte dabei eine initiatorfreie, rein thermische Vernetzung von Oxetan- Gruppen präsentiert und in Blend-Solarzellen zur Morphologie-Stabilisierung angewendet werden. Die rein thermisch vernetzten Solarzellen zeigten dabei in einem Vergleich mit initiatorvernetzten Referenzen nach 100 Stunden bei 100°C die höchste Effizienz und beste Stabilität. Eine initiatorfreie Vernetzung ist attraktiv, da bei initiatorgetriebenen Vernetzungsreaktionen effizienzmindernde Zersetzungsprodukte in der aktiven Schicht der Solarzelle zurückbleiben.

Neben der Reduzierung der Fulleren-Diffusion konnte die Vernetzung von Polymerketten in Kapitel 4.6 auch zur Erzeugung unlöslicher Polymerfilme eingesetzt werden. Durch einen ausreichenden Vernetzungsgrad konnte ein unlösliches Netzwerk aus Polymerketten gebildet werden. Aus den Ergebnissen der Publikation geht hervor, dass durch die Unlöslichkeit des Polymerfilms nach dem Vernetzungsschritt weitere Polymerfilme aus Lösung aufgebracht werden können, was den Bau von Multischicht-Systemen ermöglicht, bei denen jede Schicht eine spezielle Funktion erfüllt. Die Publikation präsentiert erste Ergebnisse für eine auf Lowbandgap-Polymeren basierte Solarzelle mit drei funktionellen Schichten. Dies stellt einen ersten Schritt in Richtung komplexer lösungsprozessierter Multischicht-Systeme dar. Dabei konnte durch das Einbringen einer dünnen vernetzten Polymer-Schicht zwischen der ITO-Elektrode und dem Donor PCDTBT das Exziton-Quenching an der ITO-Elektrode verhindert werden. Das Quenching der in der aktiven Schicht der Solarzelle erzeugten Exziton an den Elektroden stellt einen Verlustkanal dar. Durch Schließung dieses Verlustkanals können mehr PCDTBT-Exziton durch Diffusion die Donor-Akzeptor-Grenzfläche erreichen und dadurch mehr Ladungsträger generiert und die Effizienz der Solarzelle gesteigert werden.

Eine ausführliche Version dieser Zusammenfassung, bei der detaillierter auf die jeweiligen Hintergründe und die Verknüpfungen zwischen den einzelnen Publikationen eingegangen wird, befindet sich im „Überblick über die Publikation“ in Kapitel 3 bzw. 3.1.

1. Summary

Searching for new technologies, that make solar radiation energy technically usable, the field of organic semiconductors has developed in the last decades in addition to the established inorganic photovoltaics. Both the basic processes involved in charge carrier dissociation in the active layer of the solar cell and questions concerning the morphology of the donor-acceptor interface are still unanswered. However, a targeted further development on the way to new efficient and long-term stable organic solar cells requires an understanding of the elementary separation, recombination and interfacial mechanisms.

Accordingly, the dissociation and recombination of charge carriers in organic donor-acceptor solar cells is investigated in this thesis. Another topic of the study presented here is fullerene diffusion, which decisively influences interface surface morphology and long-term stability. This work focuses on systems made of low-bandgap polymers of the PCDTBT family as donor and fullerenes such as C₆₀ or PCBM as acceptor materials. These systems are analyzed on two levels. At a first level, basic dissociation and recombination mechanisms are investigated. At the center of attention are (i) the intrinsic separation in the donor or acceptor, (ii) the extrinsic separation at the donor-acceptor interface, and (iii) the charge carrier recombination as an important loss process in organic solar cells. In this context, the influence of the quantum energy of the excitation light on delocalization and dissociation of excited states on the donor and the acceptor or on charge-transfer (CT) states at the donor-acceptor interface is taken into account. The influence of light intensity as well as donor layer thickness are also considered. On a second level, processes are investigated which influence the interface morphology of donor and acceptor and thus the separation and recombination mechanisms. In this more "macroscopic" study, the fullerene diffusion or crystallization in a matrix of organic semiconductors is investigated. It contains methods to quantify the fullerene diffusion spectroscopically and to control it by polymer crosslinking. Applying these methods, it is investigated how the long-term stability of the morphology of organic blend solar cells can be improved. Furthermore, it is explored how the concept of multilayer systems can be implemented on the basis of solution-processed polymers.

The individual publications of this cumulative dissertation can be found in chapter 4. The work of sections 4.1, 4.2 and 4.3 is devoted to charge carrier separation and recombination. The work presented in chapter 4.1 shows how the charge carrier recombination influences the fill factor (FF) of bilayer solar cells made of low-bandgap polymers and fullerenes. Thereby, the competition between geminate recombination (GR), non-geminate recombination (NGR) and charge carrier extraction at the electrodes is decoded as a function of donor layer thickness, light intensity and charge carrier mobility. Among others, it is shown that by back diffusion of the charge carriers, geminate recombination is still possible even after leaving the coulomb radius. This affects the FF, which is often neglected in the literature.

Fullerenes such as C₆₀ or PCBM are often used as acceptors in organic solar cells. The work presented in chapter 4.2 shows that compared to most other acceptor materials, charges can be generated in fullerene layers with a non-negligible efficiency without the need of a donor-acceptor interface. In the following, this is referred to as intrinsic charge carrier dissociation. The work shows that delocalization of charge carriers plays an important role and that there is a clear correlation to the energy of the excitation light. Depending on the excitation energy, either strongly bound Frenkel excitons or weaker bound CT states can be generated in fullerene layers. The work proves that these CT states, as opposed to localized Frenkel excitons, can be separated more easily due to their delocalization. It is shown how the field dependence of charge carrier dissociation in bilayer solar cells is influenced by the intrinsic charge carrier dissociation.

As can be seen from the work in chapter 4.3, an intrinsic generation can be observed not only in the acceptor but also in the donor. Complementary to the results of the fullerene study, chapter 4.3 presents intrinsic measurements on low-bandgap polymers. It is shown that in this system, analogous to chapter 4.2, the excitation into higher energy states is accompanied by a stronger delocalization and consequently a more efficient dissociation of charge carriers.

Apart from the intrinsic generation mechanisms in the donor or the acceptor layer, the dissociation of the CT states formed at the donor-acceptor interface is most important for solar cell efficiency. Therefore, this topic is analyzed in detail in chapter 4.3. One possibility for a facilitated dissociation of electron and hole is that the excess photon energy dissipated during the transfer of the electron from the excited donor to the acceptor results in a more delocalized, weak bound electron-hole pair. The question whether an increased excitation energy, which can lead to higher-energy, more easily dissociable CT states has an efficiency-enhancing effect, is a central issue in the field of organic photovoltaics. This question is answered in chapter 4.3 for a bilayer solar cell consisting of low-bandgap polymers and C₆₀. Field-dependent measurement of the external quantum efficiency (EQE), show that the charge carrier dissociation is facilitated for both PCDTBT and PCPDTBT as donor material by exciting the high-energy absorption peak. Additionally, simulations prove that "hot" excitations of the polymer (high excitation energy) do not only delocalize over the polymer chain but also over the adjacent fullerene. The picture of the intrinsic charge carrier dissociation, in which the dissociation of the charge carriers is facilitated by delocalization, can thus also be transferred to the dissociation at the donor-acceptor interface. The work also verifies, that the influence of the excitation into higher-energy states on the actual photocurrent of the solar cell is small. It is shown that the photo current mostly saturates without applying any external voltage, which is explained by a weak bound CT state in this material system. It is proven that the internal electric field ("built-in field") already suffices to dissociate this weak coulomb bound electron-hole pair.

Sections 4.4, 4.5 and 4.6 present the publications dealing with structure formation in donor-acceptor solar cells. As already mentioned, the diffusion of fullerenes plays a decisive role in this context. The work in chapter 4.4 presents for the first time a novel spectroscopic setup that allows a quantitative study of the diffusion of C₆₀ molecules through a polymer layer. Using this method, the influence of crosslinking the polymer on the diffusivity of C₆₀ was investigated. In a polyfluorene system being crosslinkable by acrylate groups, it is shown that for high crosslinking densities the diffusion coefficient of C₆₀ at a temperature of 140°C can be reduced by three orders of magnitude compared to a non-crosslinked reference.

This result is of particular importance for blend solar cells in which donor and acceptor are mixed. The diffusion of the acceptor PCBM leads to aggregation and thus to the formation of larger PCBM domains. This causes demixing of the blend, a decrease in the donor-acceptor interface and thus a decreasing efficiency. Consequently, blend solar cells generally have a poor long-term stability. An approach to solve this problem is presented in chapter 4.5. The work presents a morphology stabilization by polymer crosslinking and thus directly applies the results of chapter 4.4 in organic solar cells. By "accelerated aging" experiments the long-term stability is demonstrated by comparing with non-crosslinked reference samples. In this study the possibility of an initiator-free, pure thermal crosslinking of oxetane groups is presented and applied to blend solar cells for morphological stabilization. The thermally crosslinked solar cells showed the highest efficiency and best stability after annealing for 100 hours at 100°C in comparison to initiator-crosslinked references. Since efficiency-reducing decomposition products remain in the active layer of the solar cell during initiator-driven crosslinking reactions, an initiator-free crosslinking is attractive.

In addition to the reduction of the fullerene diffusion, in chapter 4.6 the crosslinking of polymer chains is used to produce insoluble polymer films. Using a sufficient crosslinking density, an insoluble network of polymer chains is formed. The results of this work show that the insolubility of the polymer film upon crosslinking allows the deposition of further polymer films from solution, which facilitates multilayer systems in which each layer fulfills a tailored function. This work shows first results for a low-bandgap polymer-based solar cell with three functional layers. This represents a first step towards complex solution-processed multilayer systems. By inserting a thin crosslinked polymer layer between the ITO electrode and the donor PCDTBT, the exciton quenching at the ITO electrode is prevented. The quenching of excitons at the electrodes generated in the active layer represents a loss channel in the solar cell. By closing this loss channel, more PCDTBT excitons can reach the donor-acceptor interface by diffusion, thereby generating more charge carriers and increasing the efficiency of the solar cell.

A detailed version of this summary, focusing on the respective background and links between the individual publications, can be found in the "Overview of the thesis" in Chapters 3 and 3.1, respectively.

2. Einleitung

2.1. Motivation

Seit jeher ist unsere Sonne die wichtigste Energiequelle dieses Planeten. Sie bestrahlt die Erdoberfläche mit einer Leistung von ca. 100 mW/cm^2 . Selbst in einer Welt mit steigendem Energiebedarf genügt die von der Sonne in einer Stunde eingestrahlte Leistung, um den Energiebedarf der gesamten Weltbevölkerung für ein Jahr zu decken. ^[1, 2] Die Photovoltaik ist ein Ansatz, diese Strahlungsenergie in elektrische Energie umzuwandeln und sie damit technisch nutzbar zu machen. Die anorganische Silizium Technologie in Form von kommerziell erhältlichen kristallinen oder amorphen Dünnschicht-Solarzellen liefert dafür bereits eine effiziente Lösung mit einem Wirkungsgrad von 10% bis 21%. ^[3-5] Diese Module sind jedoch unflexibel, teuer in der Produktion und für moderne Anwendungen wie gebäude-integrierte Photovoltaik (GIPV) nicht geeignet. ^[5] Das Bestreben, die Sonnenenergie flexibler und vielseitiger nutzen zu können, führte in den letzten 30 Jahren zur Entwicklung weiterer Technologien, wie der organischen Photovoltaik (OPV). ^[5-7] Zum Einsatz kommen dabei sowohl aufdampfbare kleine Moleküle ^[8, 9], als auch aus Lösung prozessierbare Lowbandgap-Polymere. ^[10] Organische Solarzellen sind Gegenstand aktueller Forschung, haben aber mit Wirkungsgraden von bis zu 12% ^[11] die geforderte untere wirtschaftliche Rentabilitätsgrenze von 10% in den letzten Jahren bereits übertroffen, was sie für wirtschaftliche Anwendungen interessant macht. ^[5, 12-14] Die Abmessung organischer Solarzellen ist dabei längst über den Labormaßstab hinausgewachsen. Forschungseinrichtungen, wie der Energie-Campus-Nürnberg, beschäftigen sich derzeit mit der Aufskalierung der bestehenden Technologie auf größere, für die Industrie und Anwendungen relevante Module. ^[15] Durch neue Beschichtungsverfahren, wie Schlitzdüsenbeschichtung und Ink-Jet-Drucken, sollen meterlange flexible Solarzellenfolien mit dem „Rolle-zu-Rolle“-Verfahren produziert werden, mit denen in einem für die Energiewende relevanten Umfang Strom für ca. $0.05\text{€}/\text{kWh}$ erzeugt werden soll. ^[15]

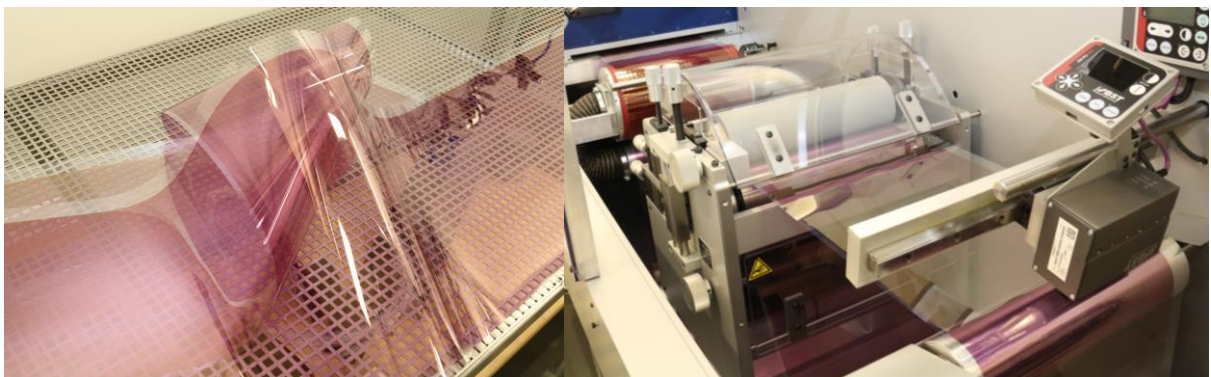


Abbildung 1: Beschichtung von langen Folien mit organischen Materialien durch das Rolle-zu-Rolle-Verfahren als erster Schritt zu großflächigen organischen Solarzellen-Modulen (Bilder der SolTech-Exkursion zum Energie-Campus-Nürnberg am 17.02.2016 im Rahmen der Promotion).

Der Erfolg von Lowbandgap-Polymeren in Kombination mit Fullerenen sowie der vieler anderer effizienter Materialsysteme innerhalb der organischen Photovoltaik ergibt sich jedoch lediglich aus dem Kreislauf von rationalem Materialdesign und Test in der Solarzelle.^[16] Dieser Kreislauf wird durch die Suche nach immer effizienteren Systemen angetrieben und brachte bereits eine Reihe interessanter Materialien hervor. Die Wahrscheinlichkeit, aus einer optischen Anregung in der aktiven Schicht dieser Materialien ein Paar aus freien Ladungsträgern zu erzeugen, liegt bei etwa 100%.^[16] Die elementaren Prozesse in der aktiven Schicht einer organischen Solarzelle, die dieser hohen internen Quanteneffizienz zugrunde liegen, sind dabei noch lange nicht vollständig verstanden.^[16] Eine gezieltere Material- und System-Entwicklung gestaltet sich daher aus Mangel an Erkenntnis schwierig und erfordert weitere Forschung in diesem Bereich.

Anknüpfend an diese Problematik sollen in der vorliegenden Doktorarbeit Untersuchungen der Ladungsträger-Trennung und der Ladungsträger-Rekombination durchgeführt werden, welche die elementaren Prozesse in der aktiven Schicht einer organischen Solarzelle darstellen. Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit ist es, sowohl Trennungs-, als auch Rekombinationsmechanismen auf molekularer Ebene besser zu verstehen, um auf dem Weg zu höheren Effizienzen organische Solarzellen gezielter verbessern zu können. Der Fokus der Untersuchungen liegt dabei auf der Bildung und Trennung intermolekularer Charge-Transfer-Zustände an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche zwischen Lowbandgap-Polymer und Fulleren. Auch der Einfluss intrinsischer Trennungsmechanismen innerhalb der Donor- und der Akzeptor-Schicht auf die Effizienz sollen in diesem Zusammenhang untersucht werden. Unter anderem soll dabei die Rolle der Delokalisation der Ladungsträger beim Trennungsprozess betrachtet werden. Neben den Trennungs- und Rekombinationsmechanismen gewinnt die Morphologie in effizienten Donor-Akzeptor-Solarzellen zunehmend an Bedeutung. Entscheidend ist dabei die Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor, die stark von der Wechselwirkung beider Komponenten abhängt. Im Allgemeinen kann eine Diffusion, bzw. Kristallisation des Fulleren-Akzeptors innerhalb des Donors aus Lowbandgap-Polymeren die Grenzfläche verbessern, bzw. verschlechtern. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es daher, die Fulleren-Diffusion in organischen Halbleitern zu studieren und zu kontrollieren, um effiziente Grenzflächen-Morphologien zwischen Donor- und Akzeptor-Material zu erzeugen und zu stabilisieren.

In den folgenden Unterabschnitten werden im Rahmen dieser Doktorarbeit benötigte theoretischen Grundlagen der organischen Photovoltaik präsentiert. Kapitel 2.2 beschäftigt sich mit der Ladungsträger-Trennung und -Rekombination in Ein- und Zwei-Komponenten-Systemen und geht dabei im Detail auf die Prozesse an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche ein. Kapitel 2.3 stellt die wichtigsten Grundlagen der Grenzflächen-Morphologie in Donor-Akzeptor-Systemen vor und beschäftigt sich außerdem mit der Diffusion von Fulleren in organischen Halbleitern. Abschließend geht Kapitel 2.4 auf das im Rahmen dieser Doktorarbeit verwendete Materialsystem ein und konzentriert sich dabei auf die Funktion von Lowbandgap-Polymeren. Des Weiteren wird in den genannten Unterkapiteln auf den

aktuellen Stand der Forschung und die wichtigste Literatur im Bereich organischer Donor-Akzeptor-Solarzellen hingewiesen. Für detailliertere theoretische Betrachtungen sei auf die jeweiligen Publikationen und die zitierte Fachliteratur verwiesen.

2.2. Ladungsträger-Trennung und -Rekombination in organischen Solarzellen

Der grundlegende Unterschied der organischen Photovoltaik zu der bereits etablierten anorganischen Silizium-Technologie liegt in der Trennung von Elektron und Loch. In anorganischen Halbleitern kann durch Absorption eines Lichtquants ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband übertragen werden, was instantan zu freien Ladungsträgern führt.^[16] Anders verhält es sich in organischen Halbleitern, die unter normalen Bedingungen keine Bandstruktur aufweisen.^[17] Dabei muss berücksichtigt werden, dass ein Film aus organischen Halbleitern durch die van-der-Waals-Kräfte zwischen seinen Komponenten aus kleinen Molekülen oder Polymeren zusammengehalten wird. Dies hat im Vergleich zu anorganischen Halbleitern, in denen die Atome durch kovalente oder ionische Bindungen zusammengehalten werden, eine deutlich schwächere elektronische Kopplung zwischen den elementaren Komponenten zur Folge.^[16, 18] Dies wiederum impliziert eine im Vergleich zu anorganischen kristallinen Halbleitern sehr kleine Streulänge der Ladungsträger, die in organischen Halbleitern mit den intermolekularen Abständen vergleichbar ist.^[16, 17] Neben dem Bandtransport der Ladungen wird die Trennung von Elektron und Loch in anorganischen Halbleitern durch die hohe Dielektrizitätskonstante von 11 und der damit verbundenen starken Abschirmung des Coulombfeldes zwischen Elektron und Loch begünstigt.^[16] Im Vergleich zu anorganischen Halbleitern befinden sich Elektron und Loch in organischen Halbleitern nach Lichtabsorption aufgrund der niedrigeren Dielektrizitätskonstante von typischerweise 3-4 und der infolgedessen geringeren Abschirmung des Coulombfeldes noch in einem gebundenen Zustand.^[16, 17] Die Coulombbindungsenergie beträgt dabei ca. 0.4 – 0.5 eV, was in diesem Medium einem Elektron-Loch-Abstand von 1 nm entspricht.^[16, 17] Allgemein wird dieser angeregte Zustand als Exziton bezeichnet.^[17] Für die Aufspaltung dieses Exzitons in freie Ladungsträger muss zuerst das Coulombpotential überwunden werden, weswegen die Trennung von Elektron und Loch in organischen Halbleitern deutlich komplizierter ist und meistens in mehreren Schritten abläuft.^[18] Die Herausforderung der organischen Photovoltaik besteht daher in der Dissoziation dieser Elektron-Loch-Paare.^[17, 18] Für die Ladungsträger-Dissoziation existieren bereits einige Modelle, die im Folgenden Schritt für Schritt vorgestellt werden.

Neben der Trennung von Elektron und Loch spielt auch die Rekombination von bereits getrennten Ladungsträgern eine wichtige Rolle für die Effizienz einer organischen Solarzelle. Welche Rekombinationsmechanismen dabei ablaufen und welche Modelle dabei angenommen werden wird ebenfalls im weiteren Verlauf dieses Kapitels behandelt.^[17-19]

Dissoziation von Exzitonen

Wie bereits erwähnt, kann in organischen Halbleitern durch Absorption eines Lichtquants ein Exziton generiert werden. Dieser angeregte Zustand kann entweder strahlend oder nicht-strahlend zerfallen, seine Energie auf ein anderes Molekül übertragen oder durch den organischen Halbleiter diffundieren.^[17] Des Weiteren besteht die Möglichkeit in ein Paar entgegengesetzter Ladungen zu zerfallen.^[17] In einer vereinfachten Sicht wird dabei der angeregte Zustand eines Moleküls „aufgelöst“ und ein molekulares Anion und Kation gebildet.^[17] Dieses „Elektron-Loch-Paar“, auch als geminales Paar bezeichnet, befindet sich in einem gebundenen Zustand bis die Coulombenergie im Grenzfall eines unendlich großen Abstandes von Elektron und Loch kleiner ist als die zur Verfügung stehende thermische Energie. Eine wichtige Größe in diesem Zusammenhang ist die Exzitonen-Bindungsenergie E_B , welche aus der Differenz zwischen der elektrischen (E_{el}) und der optischen „Lücke“ (E_{opt}) berechnet werden kann (siehe Gleichung (1)). E_{opt} wird über die Energie des ersten angeregten Singulett Zustand (S_1) definiert. E_{el} kann aus der Differenz des Ionisationspotentials (I_p) und der Elektronenaffinität (E_a) des Moleküls in kondensierter Phase berechnet werden (siehe Gleichung (2)).^[17] I_p steht dabei für die Energie, die nötig ist um ein Elektron eines ungeladenen Moleküls in der kondensierten Phase zu entfernen. E_a für die Energie die frei wird, wenn ein ungeladenes Molekül in kondensierter Phase ein Elektron aufnimmt.^[17] Der im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern beobachtete Unterschied von E_{el} und E_{opt} in organischen Halbleitern kann durch Elektron-Elektron-Wechselwirkungen begründet werden, wobei der wichtigste Beitrag hierbei die Coulombwechselwirkung zwischen der negativen und der positiven Ladung ist.^[17] Diese Coulombwechselwirkung, die in anorganischen Halbleitern meist vernachlässigt werden kann, wird wie bereits beschrieben durch die geringe Dielektrizitätskonstante und die daraus resultierende schlechte Abschirmung des Coulombfeldes erklärt.^[16]

$$E_B = E_{el} - E_{opt} \quad (1)$$

$$E_{el} = I_p - E_a \quad (2)$$

Wird ein Elektron auf ein anderes, benachbartes Molekül übertragen, spricht man auch von einem sogenannten Charge-Transfer(CT)-Zustand. Für eine vollständige Trennung von Elektron und Loch muss die Bindungsenergie dieses CT-Zustandes überwunden werden, was, wie zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, die Herausforderung der organischen Photovoltaik darstellt. Die Generation von freien Elektronen und Löchern läuft folglich, im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern, immer in mehreren Schritten ab, wobei die Bildung des CT-Zustandes einen wichtigen Zwischenschritt darstellt.^[17] Die Bindungsenergie eines solchen CT-Zustandes in einem Ein-Komponenten-System liegt zwischen der Energie des Singulett-Exzitons und der elektrischen Bandlücke. Der CT-Zustand hat folglich eine, gegenüber dem Singulett-Zustand, erhöhte Energie. Um Ein-Komponenten-Systeme handelt

es sich beispielsweise bei Molekülkristallen oder amorphen Filmen aus kleinen Molekülen.^[17, 20-22] In einem Zwei-Komponenten-System kann die Energie des CT-Zustandes gegenüber der Singulett-Energie beider Komponenten abgesenkt sein. Dies ist der Fall, wenn die beiden Komponenten eine unterschiedliche Elektronennegativitt besitzen und ein Material als Elektronen-Donor und das andere als Elektronen-Akzeptor fungiert. Durch den Übertrag des angeregten Elektrons auf den Akzeptor und die Bildung des gebundenen CT-Zustandes kann das System aus Donor und Akzeptor seine Gesamtenergie absenken, weswegen es sich bei diesem Prozess um eine exotherme Reaktion handelt.^[17, 23-30] Prinzipiell ist es auch möglich den CT-Zustand direkt anzuregen wenn eine Photonenenergie verwendet wird, die kleiner ist als die des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs von Donor und Akzeptor. Jedoch ist die CT-Absorption im Vergleich zur $S_1 \leftarrow S_0$ Absorption sehr gering.^[28, 31, 32] Genaugenommen handelt es sich bei einem angeregten Zustand, der sich über zwei unterschiedliche Moleküle erstreckt und beim Transfer des Elektrons von einer geometrischen Reorientierung von Donor und Akzeptor begleitet ist, um ein Exciplex.^[17] Im Zusammenhang dieser Arbeit und der einschlägigen Literatur wird aber der allgemeinere Begriff des CT-Zustandes in gleicher Weise verwendet.

Dissoziation von CT-Zuständen in Ein-Komponenten-Systemen

Im ersten Schritt soll die Trennung von CT-Zuständen in einem homogenen System aus nur einer Molekül-Komponente betrachtet werden. Im nächsten Unterabschnitt wird die Theorie auf zwei Komponenten erweitert, um Donor-Akzeptor Systeme beschreiben zu können. Die Trennung von CT-Zuständen in einem Ein-Komponenten-System in freie Elektronen und Löcher und die anschließende Extraktion an Elektroden wird als intrinsische Ladungsträger-Generation bezeichnet.^[17, 20] Ein typischer Wert für die Ausdehnung eines CT-Zustandes in einem Ein-Komponenten-System ist ca. 18 nm bei einer Temperatur von $T = 295$ K und einer Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_r = 3.1$.^[17] Um das Elektron eines S_1 -Zustandes vom angeregten Chromophor auf ein benachbartes neutrales Chromophor entgegen des Coulombpotentials zu transferieren benötigt man mehrere 100 meV. Es konnte gezeigt werden, dass CT-Zustände in speziellen Ein-Komponenten-Systemen eine Lebensdauer von bis zu 100 ns besitzen und durch geminale Rekombination wieder zerfallen. Die Lebensdauer hängt dabei unter anderem vom Grad der im System herrschenden Unordnung ab.^[17]

In polykristallinen Schichten aus Anthracen, Tetracen und Pentacen konnten bereits in den 1980er Jahren CT-Zustände nachgewiesen werden.^[33, 34] Dabei konnte für Molekülkristalle gezeigt werden, dass die Energie von CT-Zuständen, die sich auf den nächsten Nachbarn erstrecken, ca. 0.3 – 0.5 eV oberhalb des S_1 -Zustandes liegt. Um CT-Zustände in Ein-Komponenten-Systemen in freie Ladungsträger zu dissoziieren wird ein elektrisches Feld von ca. $3 \cdot 10^6$ V/cm benötigt.^[17] Mit steigender Energie des initialen Exzitons können ausgedehntere CT-Zustände erzeugt werden, die aufgrund des höheren Elektron-Loch-

Abstandes auch leichter zu trennen sind. Betrachtet man die intrinsische Ladungsträger-Generation, sollten höherenergetische Anregungen die Quanteneffizienz steigern und folglich bei gleicher Lichtintensität einen höheren Photostrom erzeugen. ^[17] Bei Untersuchungen dieser Art ist es jedoch wichtig die Lichtintensität klein zu halten, um die Rekombination der entstehenden freien Elektronen und Löcher beim Transport zu den Elektroden klein zu halten. ^[17]

Erste Untersuchungen dieser Art wurden von Chance und Braun in den 70er Jahren durchgeführt, die energieabhängige Messung des Photostroms in Anthracen-Kristallen vornahmen. ^[20] In ihrem Experiment wurde der Photostrom bis zu Anregungsenergien von 6 eV temperaturabhängig bei einem externen Feld von ca. $3 \cdot 10^4$ V/cm gemessen. Die Ergebnisse dieses Experiments werden zur Veranschaulichung der CT-Trennung in Ein-Komponenten-Systemen exemplarisch in Abbildung 2 gezeigt.

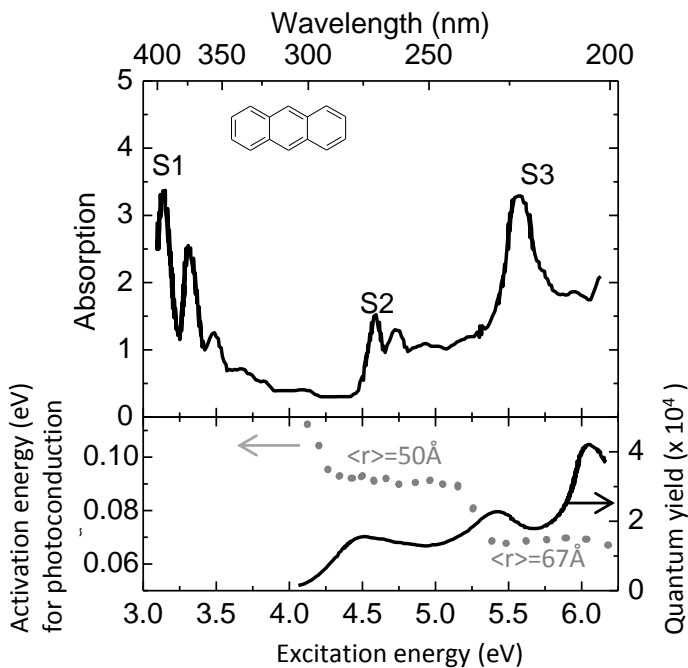


Abbildung 2: Oben: Absorption eines Anthracen-Kristalls. Unten: Quanteneffizienz der Ladungsträger-Generation (durchgezogene Linie) und Aktivierungsenergie des temperaturabhängigen Photostroms (graue Punkte) als Funktion der Photonenenergie. Der berechnete zugehörige Elektron-Loch-Abstand der geminalen Paare ist auch angegeben. Die Daten stammen von Chance and Braun. ^[20] Abbildung und Text nach ^[17].

Das Spektrum des Photostroms kann als energieabhängige Wahrscheinlichkeit interpretiert werden, dass ein absorbiertes Photon ein Paar aus freien Ladungen erzeugt, die zu den Elektroden abtransportiert wurden. Abbildung 2 zeigt, dass der Photostrom bei ca. 4.0 eV ansteigt und bei ca. 4.4 eV ein erstes Maximum erreicht, welches nahe am Anstieg des $S_2 \leftarrow S_0$ Absorptionspeak liegt. Bei 5.2 eV wird ein weiterer Anstieg, und bei 5.4 eV, der energetischen Lage des $S_3 \leftarrow S_0$ Übergangs, ein weiteres Maximum beobachtet. ^[17, 20] Der Mechanismus der intrinsischen Trennung von CT-Zuständen in Ein-Komponenten-Systemen wie Anthracen wird bei Betrachtung der in Abbildung 2 gezeigten Aktivierungsenergie E_a des Photostroms deutlich. Die Aktivierungsenergie kann mit der Messung des temperaturabhängigen Photostroms bestimmt werden und stellt damit ein Maß für die Coulomb-

bindungsenergie des Elektron-Loch-Paares dar. ^[17, 20] Allgemein kann unter Verwendung der Coulombgleichung aus der Bindungsenergie der mittlere Abstand r_0 von Elektron und Loch nach der Thermalisierung abgeschätzt werden. Der Verlauf der Aktivierungsenergie in Abbildung 2 zeigt, dass E_a ab einer Energie von 4 eV sinkt und sich bei Erreichen des $S_2 \leftarrow S_0$ Übergangs ein Plateau ausbildet. Ein weiteres Plateau bei geringerer Aktivierungsenergie bildet sich bei Erreichen des $S_3 \leftarrow S_0$ Übergangs aus. Dem beschriebenen Verlauf der Aktivierungsenergie ist zu entnehmen, dass für höher angeregte elektronische Zustände der Elektron-Loch-Abstand steigt und folglich weniger thermische Energie nötig ist, um den Coulomb-gebundenen Zustand zu dissoziieren. Die Ausbildung der Plateaus belegt, dass zusätzliche vibronische Energie innerhalb der elektronischen S_2 und S_3 -Zustände den Trennungsprozess nicht unterstützt. Für die Trennung von CT-Zuständen in Molekulkristallen ist gemäß der Daten von Chance und Braun alleine der elektronische Anregungszustand entscheidend. ^[17, 20] Geacintov und Pope konnten des Weiteren zeigen, dass der beobachtete Photostrom der Autoionisation ^[17] von molekularen Exzitonen zugeordnet wird und nicht einem klassischen direkten Übergang vom Valenzband ins Leitungsband. ^[20] Experimente an Molekulkristallen belegen damit, dass in Ein-Komponenten-Systemen nur Anregungen mit ausreichend hoher Exzessenergie in freie Ladungen dissoziieren, wobei die Quanteneffizienz dabei meist klein ist. Die Effizienz hängt dabei nur von der elektronischen Exzessenergie ab und nicht von der vibronischen. Da der Autoionisations-Prozess vom Wellenfunktionsüberlapp zwischen der elektronischen Wellenfunktion des neutralen angeregten Zustandes und des delokalisierten geladenen Zustandes abhängt ist dieser Sachverhalt schlüssig. ^[17] Des Weiteren konnte das Konzept der Autoionisation eines neutralen Exzitons auch auf π -konjugierte Polymere übertragen werden, in denen ebenfalls eine, wenn auch sehr ineffiziente, intrinsische Ladungsträger-Generation beobachtet werden konnte. ^[35-38]

Dissoziation von CT-Zuständen in Donor-Akzeptor-Systemen

Während im vorherigen Abschnitt die Trennung von CT-Zuständen in Ein-Komponenten-Systemen betrachtet wurde, soll das Bild der CT-Trennung nun auf ein Zwei-Komponenten-System erweitert werden. Wie bereits erwähnt, liegt die Energie von CT-Exzitonen in Ein-Komponenten-Systemen oberhalb der Energie des Singulett-Zustandes. ^[17] In einem Zwei-Komponenten-System kann die Energie des intermolekularen CT-Zustandes gegenüber der Singulett-Energie der beiden einzelnen Komponenten abgesenkt werden, indem Materialien mit unterschiedlicher Elektronegativität kombiniert werden. Wie bereits erwähnt, fungiert dabei ein Material als Elektronen-Donor und das andere als Elektronen-Akzeptor. ^[17] Bei einem solchen CT-Zustand zwischen Donor und Akzeptor in einem Zwei-Komponenten-System liegt ein definierter Zustand vor, der beispielsweise durch Elektro-Absorptions-Spektroskopie nachgewiesen werden kann. ^[17, 33]

Für eine effiziente Bildung von CT-Zuständen an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche ist eine passende Wahl der Materialkombination entscheidend. Als Kriterium für die Kombination wird dabei häufig der Offset zwischen dem HOMO („Highest Occupied Molecular Orbital“) des Donors und dem LUMO („Lowest Unoccupied Molecular Orbital“) des Akzeptors herangezogen. Die Energie, welche für den Übertrag des Elektrons zum benachbarten Akzeptor gegen die Coulombanziehung des am Donor verbleibenden Lochs benötigt wird, kann durch die Aufnahme des Elektrons in das LUMO-Level des Akzeptors kompensiert werden. ^[17] Die Gesamtenergie dieses CT-Zustandes ist damit kleiner als die Bindungsenergie des ursprünglichen Exzitons auf dem Donor, weswegen der CT-Zustand in einem System aus Donor und Akzeptor die niedrigste Energie besitzt und damit energetisch günstig ist. Allgemein wird also in einem Donor-Akzeptor-System eine effiziente Umwandlung der Donor- bzw. Akzeptor-Exzitonen in intermolekulare CT-Zustände beobachtet. ^[17] In dieser Betrachtung ist ein großer Offset zwischen dem LUMO von Donor und Akzeptor hilfreich, da die Wahrscheinlichkeit für einen temperaturaktivierten Rücktransfer des CT-Exzitons zu einer Anregung des Donor gering ist. Der Abstand zwischen dem HOMO des Donors und dem LUMO des Akzeptors sollte jedoch nicht kleiner gewählt werden als für den Elektronentransfer nötig ist, da dieser Abstand in der Solarzelle letztlich über die Leerlaufspannung und damit über die entnehmbare Leistung entscheidet. ^[39] Des Weiteren sollte nicht nur das LUMO des Donors über dem LUMO des Akzeptors liegen, sondern auch das HOMO des Donors über dem HOMO des Akzeptors (siehe Abbildung 3). Ist dies nicht gegeben, wird ein auf dem Donor befindliches Exziton durch Energietransfer auf den Akzeptor übertragen und es findet kein Elektronentransfer und die damit verbundene Bildung des CT-Zustandes statt. In diesem Fall spricht man von einer „Typ I Heterojunction“. Werden die Energieniveaus, wie oben beschrieben, zur Bildung eines CT-Zustands gewählt, spricht man hingegen von einer „Typ II Heterojunction“. ^[17, 18, 39, 40]

Diese Reihe von Voraussetzungen für die relative Lage von HOMO und LUMO des Donors und Akzeptors bei einer „Typ II Heterojunction“ kann für viele Polymere als Donor in Kombination mit Fullerenen als Akzeptor erfüllt werden. ^[17, 41, 42] Typische Fullerene sind dabei C₆₀ und PCBM (siehe Kapitel 2.4). Wichtige Polymer-Vertreter, die auch in dieser Doktorarbeit zum Einsatz kamen, sind Lowbandgap-Polymere, die in Kapitel 2.4 vorgestellt werden. Organischen Solarzellen beruhen dabei auf dem Prinzip der „Typ II Heterojunction“, wobei Donor und Akzeptor zwischen einer durchsichtigen Anode und einer Kathode eingeschlossen werden. ^[18, 43] Der grundlegende Aufbau einer organischen Donor-Akzeptor-Solarzelle und die in der aktiven Schicht ablaufenden Prozesse werden vereinfacht in Abbildung 3 schematisiert.

Um zu verstehen, wie das Elektron beim Transfer von einem Chromophor auf ein benachbartes Chromophor der Coulombanziehung des verbleibenden Lochs entkommen kann, wurden im Laufe der Zeit einige theoretische Modelle entwickelt. ^[17] Die wichtigsten Modelle, die auch in dieser Doktorarbeit zum Einsatz kamen, sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

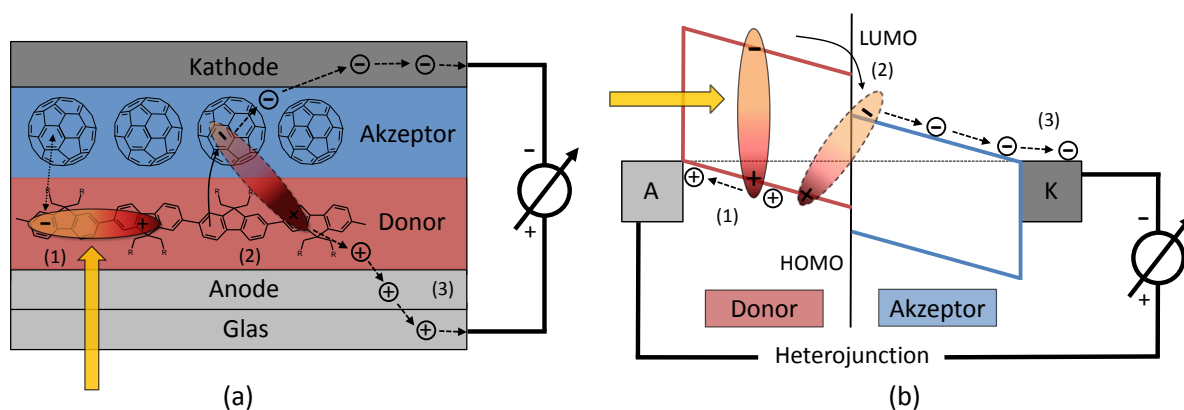


Abbildung 3: (a) Vereinfachtes Modell einer organischen Zweischicht-Solarzelle (Zwei-Komponenten-System) mit Donor (Polymer) und Akzeptor (C_{60}) zur Veranschaulichung der Dissoziation von CT-Zuständen an Donor-Akzeptor-Grenzflächen. Die initiale Anregung befindet sich in diesem Beispiel auf dem Donor (1) und durch Transfer des angeregten Elektrons (2) kann ein CT-Zustand gebildet werden. Nach erfolgreicher Trennung des CT-Zustandes können die Ladungen an den Elektroden extrahiert werden (3). (b) Exemplarisches Energieniveau-Diagramm bei der Dissoziation von CT-Zuständen bei geschlossenem Stromkreis („short circuit condition“). Abbildung nach ^[5].

Das Onsager (1938)- und das Onsager-Braun-Modell

Der fundamentale Prozess, ein durch Coulombkräfte gebundenes Paar von Ladungen zu dissoziieren, war Thema der Arbeiten von Onsager im Jahre 1934. Dabei betrachtete er das Gleichgewicht aus freien Ionen und Coulomb-gebundenen Ionen mit unendlicher Lebenszeit in einem schwachen Elektrolyt. ^[17, 44] Im Jahr 1938 erweiterte er diese Studie auf Ladungsträgerpaare mit kurzer Lebenszeit, die durch hochenergetische optische Anregung erzeugt wurden. ^[17, 45] Das Grundprinzip der Dissoziation nach dem Onsager-Modell kann auf organische Halbleiter übertragen werden und wird in Abbildung 4a schematisch dargestellt. Den ersten Schritt bildet die Anregung in einen höherenergetischen Zustand, wie beispielsweise den S_2 , durch Absorption eines Photons mit ausreichender Energie. Das angeregte Elektron kann durch Wechselwirkung mit seiner Umgebung in einem Thermalisationsprozess ein gebundenes Paar aus Elektron und Loch mit dem Abstand r_0 bilden (siehe Abbildung 4a). Die beim Relaxationsprozess dissipierte Energie steht im weiteren Verlauf nicht mehr zur Verfügung. Im nächsten Schritt führen Elektron und Loch innerhalb ihres eigenen Coulombpotentials und des extern angelegten Feldes eine temperaturaktivierte Brownsche Diffusionsbewegung aus. Basierend auf diesem Ausgangszustand sind im Onsager-Modell zwei Folgeprozesse möglich. Die erste Möglichkeit ist eine vollständige Dissoziation von Elektron und Loch, durch Überwindung des Coulombpotentials, in freie Ladungsträger durch thermische Aktivierung oder ein extern angelegtes Feld. Die zweite Möglichkeit besteht darin, zu dem ursprünglichen Molekül zurückzukehren und einen angeregten S_1 -Zustand zu bilden. Dieser kann entweder strahlend oder nicht strahlend in den Grundzustand zerfallen. Dabei spricht man auch von der sogenannten „infinite sink

approximation“, bei welcher die Rekombination mit unendlich hoher Wahrscheinlichkeit abläuft sobald sich Elektron und Loch begegnen. Die Ladungsträger haben folglich keinen weiteren Versuch zur Dissoziation und stehen nicht mehr zur Verfügung. Erst durch die erneute hochenergetische Anregung kann der Onsager-Prozess mit seinen beiden Ausgangsmöglichkeiten von neuem beginnen. ^[17]

Das Onsager-Modell ist beispielsweise auf die Trennung in Ein-Komponenten-Systemen, wie dem bereits vorgestellten Anthracenkristall, anwendbar. ^[20] Die Feldabhängigkeit des dort beobachteten intrinsischen Photostroms kann durch einen Onsager-Fit gut beschrieben werden. Die Anwendung des Onsager-Formalismus auf feldabhängige Photoströme von Zwei-Komponenten-Systemen stößt jedoch auf Probleme. So lieferte der Onsager-Fit von Photostrom-Messungen an Donor-Akzeptor-Systemen aus Polyvinyl-Carbazol und TNF (2,4,7-Trinitrofluorenon) von Melz et al. ^[46] Thermalisationsradien, die deutlich größer waren als der Abstand zwischen Donor und Akzeptor, zwischen denen sich der CT-Zustand ausbildet. ^[23, 47, 48] Man stößt somit auf einen Widerspruch zwischen Theorie und Experiment. Um das theoretische Modell der Ladungsträger-Dissoziation auch auf Donor-Akzeptor-Systeme anwenden zu können, erweiterte Braun das Modell von Onsager wie folgt. ^[17] Wie bereits beschrieben, ist in einem Zwei-Komponenten-System aus Donor und Akzeptor der CT-Zustand der energetisch niedrigste Zustand, der noch unterhalb der S_1 -Zustände der Einzelmaterialien liegt. Anregungen der Einzelmaterialien relaxieren folglich in den energetisch günstigeren CT-Zustand. Die Lebenszeit dieses CT-Zustandes ist damit deutlich länger als die eines angeregten Zustandes in einem Ein-Komponenten-System, in welchem der CT-Zustand energetisch höher liegt als die Singulett-Energie und folglich mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Rekombination in den S_1 und anschließend in den Grundzustand stattfindet. Aufgrund der langen Lebenszeit des CT-Zustandes an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche kann das Elektron-Loch-Paar nun viele Dissoziationsversuche unternehmen bevor der CT-Zustand zerfällt. ^[16, 18] Folglich ist die „infinite sink approximation“ im Onsager-Modell, die lediglich einen einzigen Versuch zulässt, auf Donor-Akzeptor-Systeme nicht anwendbar. Diese Überlegungen, die dem CT-Zustand die entscheidende Rolle bei der Dissoziation zuordnen, bilden die Basis des Onsager-Braun-Modells und sind schematisch in Abbildung 4b dargestellt. ^[17, 18]

Im Onsager-Braun-Modell ist die Trennungswahrscheinlichkeit $\varphi(F)$ durch den Wettbewerb zwischen der feldabhängigen Dissoziationsrate $k_d(F)$ und der feldunabhängigen Elektron-Loch-Rekombinationsrate k_f zum Grundzustand gegeben. Es gilt die Ratengleichung: ^[17]

$$\varphi(F) = \frac{k_d(F)}{k_d(F) + k_f} = \frac{1}{1 + k_f k_d(F)^{-1}} \quad (3)$$

Die Theorie beinhaltet außerdem eine starke Feldabhängigkeit der Dissoziationsrate $k_d(F)$, die auch von der Temperatur abhängt. Für $k_d(F)$ gilt: ^[17]

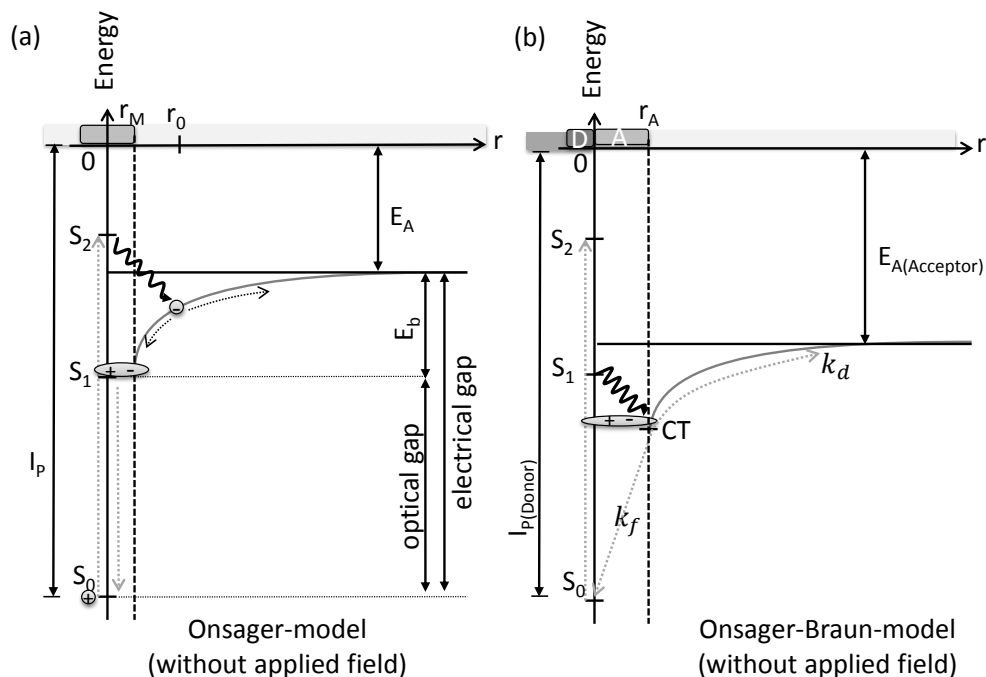


Abbildung 4: (a) Exzitonendissoziation in einem Ein-Komponenten-System im Onsager-Bild ohne externes Feld. Die x-Achse gibt den Abstand r zwischen Elektron und Loch an, wobei diese als Punktladungen angenommen werden. Die y-Achse gibt die potentielle Energie im Coulombpotential zwischen Elektron und Loch an. (b) Exzitonendissoziation in einem Zwei-Komponenten-System aus Donor- und Akzeptor-Material im Onsager-Braun-Bild ohne externes Feld. Veranschaulichung der Bildung von CT-Zuständen als Erweiterung zum Onsager-Bild mit dem Elektron auf dem Akzeptor und dem Loch auf dem Donor. In diesem Bild wird das Ionisationspotential I_p des neutralen Moleküls mit der Grundzustandsenergie und die Energie des Elektrons im Festkörper bei unendlich großem Abstand zum Loch mit der Elektronenaffinität E_A abgeschätzt. Als Referenz sind außerdem die elektrische Bandlücke, die optische Bandlücke und die Exzitonendissoziationsenergie E_b eingezeichnet. Das Coulombpotential (graue Linie) ist nur für Abstände eingezeichnet, die größer sind als die Größe r_M des betrachteten Moleküls. Abbildung und Text nach ^[17].

$$k_d(F) = \frac{3\mu e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_0^3} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \cdot \frac{J_1(2\sqrt{-2b})}{\sqrt{-2b}} \quad \text{mit } b = \frac{e^3 F}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r k^2 T^2} \quad (4)$$

Dabei ist J_1 die Bessel-Funktion erster Ordnung, F das elektrische Feld, μ die Summe der Elektron- und Lochmobilität und $\Delta E = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_0$ die Coulombbindungsenergie des Elektron-Loch-Paares. Die Coulombbindungsenergie hängt wiederum vom initialen Elektron-Loch-Abstand des CT-Zustandes ab. ^[17] Setzt man Gleichung (4) in Gleichung (3) ein erhält man einen Ausdruck, mit dem die feldabhängige Trennungswahrscheinlichkeit berechnet und mit dem Experiment verglichen werden kann.

Der Onsager-Braun-Formalismus hat sich zur Beschreibung der Dissoziation in Donor-Akzeptor-Systemen aus kleinen Molekülen bewährt. ^[17, 47] Auch zur Beschreibung der Ladungsträger-Generation in Systemen aus konjugierten Polymeren mit Fulleren-Akzeptoren wird der Onsager-Braun-Formalismus mittlerweile eingesetzt. ^[17, 49, 50]

Einfluss der Exzessenergie auf die Trennung von CT-Zuständen

Wie in den vorherigen Abschnitten deutlich gemacht wurde, spielt die Trennung des CT-Zustandes, der sich an der Grenzfläche einer Donor-Akzeptor-Solarzelle ausbildet, die entscheidende Rolle für die Effizienz. Im Laufe der Entwicklung der organischen Photovoltaik wurden im Bereich der Donor-Akzeptor-Systeme viele Modelle für den Trennungsmechanismus entwickelt, die in ihrem Grundprinzip auf dem Onsager-Braun-Modell aufbauen. Der Einfluss vieler Parameter, wie der Anregungsenergie, der energetischen Unordnung in Donor- bzw. Akzeptor-Materialien, die Delokalisation der Ladungsträger und das Zusammenspiel dieser Parameter sind dabei noch nicht vollständig verstanden und Thema aktueller Diskussionen und Untersuchungen.

Ein kontrovers diskutierter Parameter ist dabei der Einfluss der Exzessenergie bei der Anregung auf den Dissoziationsprozess. ^[16, 18, 32, 51-60] Die Exzessenergie wird dissipiert, wenn ein optisch angeregtes Elektron des Donors auf den Elektron-Akzeptor springt, um einen CT-Zustand zu bilden. Die Höhe der Exzessenergie hängt dabei von der Anregungsenergie und dem Unterschied der Elektronegativitäten von Donor und Akzeptor ab. Inwiefern diese Energie den Trennungsprozess unterstützt, bildet dabei die zentrale Frage in der Literatur. Es existieren eine Reihe unterschiedlicher Modelle, die im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen. Es sei dabei angemerkt, dass diese Modelle nur teilweise durch experimentelle Daten belegt werden können, weswegen der folgende Abschnitt eher der Orientierung in der aktuellen Literatur und weniger der Beschreibung eines etablierten Modells dient. ^[16]

Eine Möglichkeit besteht darin, dass das Elektron des angeregten Donors bei dem Transfer zum Akzeptor einen „vibronisch heißen“ CT-Zustand bildet. Bei der Relaxation in ein vibronisch niedrigeres Niveau des CT-Zustandes wird Energie frei. Ist die Relaxation schneller als der nächste Ladungstransfer, wird diese Energie in das lokale Wärmebad übertragen, was zu einer lokal höheren Temperatur führt. Eine höhere Temperatur erhöht gemäß dem Onsager-Braun-Modell und Gleichung (4) die Trennungswahrscheinlichkeit des CT-Zustandes in freie Ladungsträger. ^[61, 62] Im umgekehrten Fall, wenn der Elektron-Transfer schneller ist als die Relaxation, kann die Exzessenergie durch eine Reihe exothermer CT-Schritte den Elektron-Loch-Abstand schrittweise vergrößern, was in einen schwach gebundenen CT-Zustand mit großem Elektron-Loch-Abstand endet. Dieser kann leicht getrennt werden. ^[16] Eine weitere Option besteht darin, dass je nach Unterschied der Elektronegativitäten von Donor und Akzeptor, ein elektronisch höherenergetischer CT-

Zustand („elektronisch heißer“ CT-Zustand) gebildet wird, der effizienter an Ladungstransportierende Zustände koppelt. Auch dieser Prozess würde zur Bildung schwach gebundener Elektron-Loch-Paare führen und hätte eine Steigerung der Trennungseffizienz zur Folge. Ein solcher „elektronisch heißer“ CT-Zustand könnte die geminale Rekombination von Elektron und Loch leichter verhindern, als ein „kalter“ CT-Zustand, bei dem sich das Elektron noch in nächster Nähe zum positiv geladenen Loch befindet. In einem Extremfall könnte das hochenergetisch angeregte Elektron auch in einem ballistischen Prozess die Coulombbarriere überwinden, was letztlich zu freien Ladungsträgern führen würde. ^[16]

Alle Elektron-Loch-Paare, die in diesen Modellen nicht in der Lage waren zu dissoziieren, thermalisieren zu energetisch niedrigeren CT-Zuständen mit höherer Bindungsenergie. Dort können sie innerhalb der Lebenszeit dieses CT-Zustandes gemäß dem Onsager-Braun-Modell noch mehrere Versuche unternehmen die Coulombbarriere doch noch zu überwinden. ^[16] Gelingt die Dissoziation innerhalb der Lebenszeit nicht, rekombinieren die Ladungsträger geminal. ^[16-18]

Rekombination von Ladungsträgern in organischen Solarzellen

Neben den unterschiedlichen Trennungsmechanismen für Elektron-Loch-Paare ist wie zu Beginn erwähnt die Rekombination von bereits getrennten Ladungen ein wichtiger Faktor für die Effizienz einer organischen Solarzelle. ^[63] Die Rekombination von Elektron und Loch kann entweder in einem monomolekularen oder einem bimolekularen Prozess ablaufen. ^[17] Im ersten Fall rekombinieren Ladungsträger, die vom selben Exziton stammen, was als geminale Rekombination (GR) bezeichnet wird. Im zweiten Fall stammen Elektron und Loch von unterschiedlichen Exzitononen, was als nicht-geminale Rekombination (NGR) bezeichnet wird. ^[17, 19] Die Rekombination von Elektron und Loch tritt auf, wenn die Coulombenergie die thermische Energie kT überwiegt. Über diesen Zusammenhang kann der Coulomb-Einfang-Radius, auch Langevin-Radius genannt, definiert werden: ^[17]

$$R_{AB} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0kT} \quad (5)$$

Verlassen Ladungen diesen Langevin-Radius werden sie als „freie“ Ladungen betrachtet. Durch Diffusion der „freien“ Ladungen im organischen Halbleiter können diese jedoch in den Langevin-Radius zurückkehren und dort rekombinieren. Im Kontext organischer Solarzellen sind die Ladungen folglich erst dann tatsächlich „frei“, wenn sie durch Extraktion an den Elektroden das Bauteil verlassen. ^[17]

Rekombinationen spielen sich hauptsächlich an der Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor ab, weswegen die Grenzflächen-Morphologie bei der Betrachtung von Rekombina-

tionen eine wichtige Rolle spielt. Bei der Grenzflächen-Morphologie organischer Solarzellen unterscheidet man allgemein zwischen Zweischicht-Solarzellen (PHJ) und Blend-Solarzellen (BHJ), was in Kapitel 2.3 genauer behandelt wird. Zweischicht-Solarzellen und die Erweiterung zu Multischicht-Systemen besitzen eine planare Donor-Akzeptor-Grenzfläche. Bei Blend-Solarzellen liegen Donor und Akzeptor in einem Gemisch vor, um eine möglichst große Grenzfläche zu erzielen (siehe Kapitel 2.3). In der Literatur werden GR und NGR in erster Linie bei effizienten BHJ-Solarzellen beobachtet. Als dominierende Verlust-Prozess in BHJ-Systemen wird dabei die NGR von „freien“ Ladungen gesehen, die nach einer Trennung an einer Grenzfläche im Blend zu der jeweiligen Elektrode wandern und währenddessen mit entgegengesetzten Ladungen rekombinieren können.^[17, 19] Als Modell für die NGR wird hier häufig die „Langevin“-Rekombination verwendet (siehe Abbildung 5)^[19], welche jedoch durch die stark vereinfachten Annahmen experimentelle Befunde meist nicht erklären kann.^[19] Als zweites wichtiges Modell für die Rekombination in Blend-Systemen wird die „Shockley-Read-Hall“-Rekombination (SRH) angenommen. Bei der SRH handelt es sich um eine „trap assisted recombination“, eine Erweiterung des Koster-Modells mit der Annahme lokalisierter Ladungen in Fallen (siehe Abbildung 5).^[19] Bei Berücksichtigung der energetischen Unordnung im HOMO und LUMO eines typischen organischen Halbleiters kann des Weiteren auch noch das Arkhipov-Modell verwendet werden.^[19] Unter Berücksichtigung weiterer experimenteller Befunde und theoretischer Überlegungen für Blend-Systeme wurde daraus von Nelson et al. das „Multiple-Trapping“-Modell entwickelt.^[64] Die Modelle für die unterschiedlichen bimolekularen Rekombinationen sind in Abbildung 5 zusammengestellt und werden in einer Arbeit von Friend et al.^[19] zusammengefasst und im Detail erklärt, worauf an dieser Stelle verwiesen sei.

In der Literatur werden Rekombinationen in organischen Solarzellen sehr detailliert behandelt, was zu einem breiten Spektrum an unterschiedlichen Arbeiten in diesem Bereich führt. Zur Orientierung soll im Folgenden ein kurzer Überblick präsentiert werden, der auf die wichtigsten Parameter bei der Untersuchung der Ladungsträger-Rekombination in Blend- und in Zweischicht-Solarzellen eingeht.

In der bestehenden Literatur für Rekombination in Blend-Solarzellen werden häufig die „Langevin“-Rekombination und die „Shockley-Read-Hall“-Rekombination verglichen und die Auswirkung auf den Füllfaktor (FF) der Solarzelle untersucht.^[17, 63, 65] Die entscheidenden Faktoren für die Rekombination sind dabei die Mobilität der Ladungsträger und die Lichtintensität.^[66-69] Auch der Einfluss der Schichtdicke von Blend-Systemen auf die Rekombinations-Wahrscheinlichkeit wurde untersucht.^[70] Von Neher et al. wurden zudem im Bereich organischer Blend-Solarzellen viele theoretische Studien und Simulationen durchgeführt, welche den Einfluss der bimolekularen Rekombination auf den FF und der damit verknüpften Solarzelleneffizienz beschreiben.^[71-74] Die geminale Rekombination wird jedoch in der Literatur zu Blend-Solarzellen kaum beleuchtet. Meistens wird das Auftreten einer GR mit einer geringen Trennungseffizienz des Donor-Akzeptor-Systems gleichgesetzt. Da die Ladungsträger-Trennung in den meisten betrachteten Blend-Systemen aber sehr

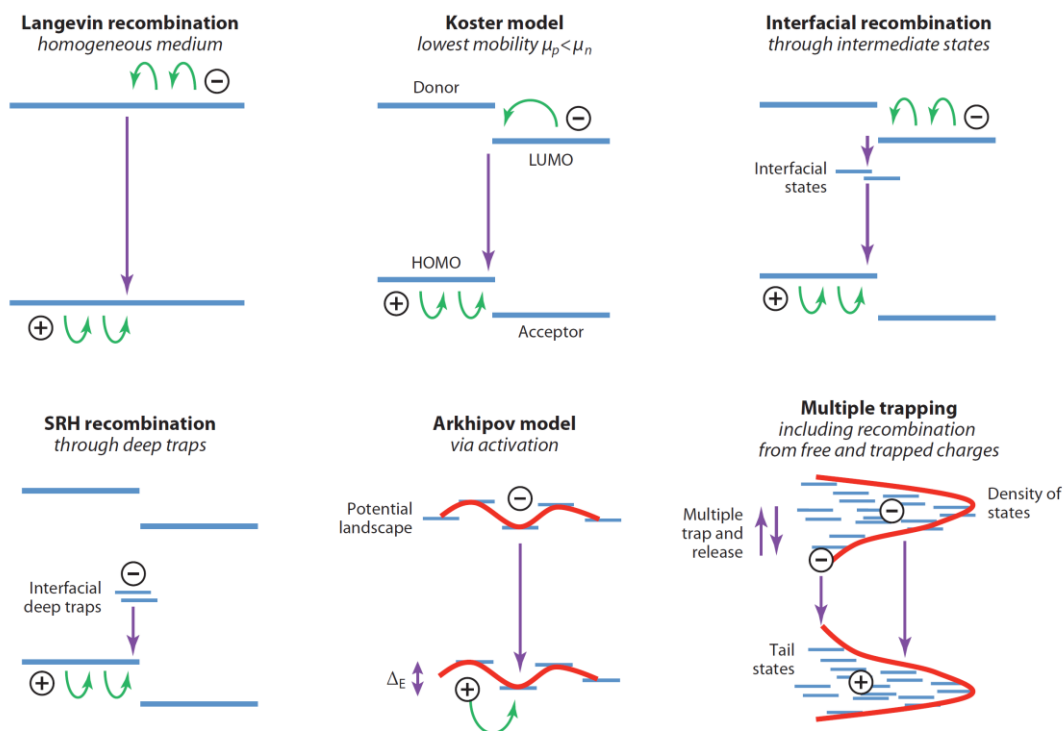


Abbildung 5: Unterschiedliche Modelle für die bimolekulare bzw. nicht geminale Rekombination in organischen Halbleitern und an Donor-Akzeptor-Grenzflächen. Erklärungen sind dem Text oder der zitierten Literatur zu entnehmen. Abbildung aus ^[19].

effizient funktioniert, wird die GR meist als „verschwindende Konstante“ abgeschätzt ^[63] und daher nur die NGR betrachtet. Selten werden in Blend-Systemen die GR und NGR zu gleichen Teilen untersucht. ^[74]

Im Bereich der organischen Zweischicht-Solarzelle, welche auch im Rahmen dieser Doktorarbeit häufig zur Untersuchung der Ladungsträger-Trennung verwendet wurde (siehe Kapitel 2.3), gibt es deutlich weniger Literatur, welche den Einfluss der GR und NGR auf den FF und die Effizienz der Solarzelle beschreibt. In den meisten Arbeiten kommen dabei aus Gründen der einfacheren Herstellung aufdampfbare „kleine Moleküle“ (siehe Kapitel 2.4) zum Einsatz. ^[75] Arbeiten mit Polymer-Donor in der Zweischicht-Solarzelle sind eher selten, was weitere Untersuchungen in diesem Bereich nötig macht. Wichtig in diesem Zusammenhang sind beispielsweise Rekombination an den Elektroden und Lösungen für die Unterdrückung dieses Verlustkanals. ^[76] Allgemein ist die intensitätsabhängige Messung dabei eine wichtige Methode, da Rekombinationen an den Elektroden oft erst ab einer gewissen Ladungsträgerdichte auftreten, welche wiederum von der eingestrahlten Lichtintensität abhängt. ^[76-78] Die Ursache für Ladungs-Akkumulationen an den Elektroden bei hohen Lichtintensitäten liegt dabei häufig an Extraktionsproblemen bei den Elektroden. Betrachtet man die Form der Strom-Spannungs-Kennlinie einer solchen Solarzelle, kann diese durch den sogenannten „S-Shape“ ^[17] beschrieben werden, was von einem geringen

Füllfaktor begleitet ist. Extraktionsprobleme ergeben sich oft aus der verwendeten Kombination von aktiver Schicht und Elektrodenmaterial und lassen sich in den meisten Fällen durch andere Kombinationen oder den Einbau von zusätzlichen Schichten zwischen aktiver Schicht und Elektrode verhindern.^[79-81] Häufig kommen dabei Bathocuproin(BCP)-Schichten zum Einsatz, die einen ohmschen Kontakt zur Elektrode wieder herstellen können.^[81-83] Von größerer Bedeutung sind jedoch Rekombinationen an der Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor in Zweischicht-Solarzellen. Auch hier kann die Rekombination durch den Einbau von dünnen Zwischenschichten, wie beispielsweise Lithiumfluorid, beeinflusst werden.^[84, 85] Auch die Schichtdicken von Donor und Akzeptor spielen bei der Rekombination an der Grenzfläche einer Zweischicht-Solarzelle eine entscheidende Rolle.^[86] Neben der Schichtdicke ist besonders die Ladungsträger-Mobilität eine wichtige Größe, welche sowohl über die Rekombination an der Grenzfläche, die Form der UI-Kennlinie, als auch über das Auftreten eines S-Shapes entscheiden kann.^[87] So zeigte Zhang et al. anhand einer Zweischicht-Solarzelle aus kleinen Molekülen, dass eine Abhängigkeit des S-Shapes von der Donor-Schichtdicke nicht mehr beobachtet wird, sobald die Mobilität des Donors durch Doping vergrößert wird.^[88] In einem System hoher Mobilität beobachtet Zhang keine Abhängigkeit von der Schichtdicke mehr. Auch Tress et al. beschreibt an einem System aus kleinen Molekülen wie durch die Erhöhung der Donor-Mobilität via Doping der S-Shape verhindert und der Füllfaktor vergrößert werden kann.^[89] Ebenso der Unterschied zwischen der Loch- und der Elektronen-Mobilität im Donor bzw. Akzeptor einer Zweischicht-Solarzelle kann für das Auftreten eines S-Shapes verantwortlich sein.^[87] Tress argumentiert dabei mit Simulationen in denen er die Mobilität variiert, und mit experimentellen Daten, in denen er den Einfluss der Schichtdicke berücksichtigt.^[87] Die GR und NGR werden jedoch nicht im Detail unterschieden und die Zusammenhänge zwischen Mobilität, Schichtdicke und der Rekombination an der Grenzfläche nicht im Detail verstanden.

Zusammenfassend geht die Literatur kaum auf die Rekombinationsmechanismen an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche in Polymer-Zweischicht-Solarzellen ein. Vor allem der Einfluss der GR auf den Füllfaktor der Solarzelle wird dabei häufig vernachlässigt. Auch in effizienten, häufig verwendeten Systemen mit Lowbandgap-Polymeren als Donor und Fullerenen als Akzeptor, die in Kapitel 2.4 behandelt werden, ist wenig über den Einfluss der GR und der NGR bekannt, was gezielte Untersuchungen in diesem Bereich nötig macht.

2.3. Morphologie der Donor-Akzeptor-Grenzfläche und Fulleren-Diffusion in organischen Solarzellen

Neben den in Kapitel 2.2 beschriebenen Ladungsträger-Trennungs- und Rekombinations-Prozessen, die sich auf molekularer Ebene an der Grenzfläche zwischen Donor-Akzeptor abspielen, ist die Grenzflächen-Morphologie zwischen Donor und Akzeptor ein wichtiger Faktor, der diese Prozesse beeinflusst und einen großen Einfluss auf die Effizienz organischer Solarzellen hat. Aus diesem Grund bilden Morphologie-Untersuchungen ein breites Forschungsgebiet innerhalb der organischen Photovoltaik.^[90-94] Die Herstellung und Kontrolle komplexer Grenzflächenstrukturen ist für effiziente organische Solarzellen zu einem der wichtigsten Elemente geworden.^[95-100]

Grenzflächenstruktur in Donor-Akzeptor-Solarzellen

Für die Realisierung einer „Typ II Heterojunction“ (siehe Kapitel 2.2) aus Donor und Akzeptor gibt es zwei grundlegende Ansätze. Im ersten Ansatz werden Donor und Akzeptor in dünnen Schichten von ca. 30 nm übereinander aufgebracht und zwischen Anode und Kathode eingebettet (siehe Abbildung 3a und Abbildung 6a). Allgemein werden diese Schichten entweder aus einer Lösung via Spin-Coating^[17] oder durch Vakuum-Aufdampfung aufgebracht. Das Konzept ist in der Literatur auch als „Planar-Heterojunction“ bekannt. Der zweite Ansatz besteht darin, Donor und Akzeptor in geeigneten organischen Lösungsmitteln zu mischen und aus Lösung zusammen auf die Elektrode aufzutragen. Dieses Konzept ist in der Literatur als „Bulk-Heterojunction“ bekannt und man spricht allgemein von Blend-Solarzellen (siehe Abbildung 6b).^[17, 65, 101] Neben der Zweischicht- und der Blend-Solarzelle existieren noch die sogenannten Multischicht-Solarzellen^[17, 102]. Dabei handelt es sich um eine Weiterentwicklung der planaren Zweischicht-Geometrie, bei der mehrere Schichten mit individuellen Funktionen eingesetzt werden, um das absorbierte Licht effizienter nutzen zu können. Ein wichtiges Beispiel sind dabei Tandem-Solarzellen, die aus zwei oder mehr aufeinander aufgebrachten organischen Solarzellen bestehen, die auf unterschiedliche Wellenlängenbereiche des eingestrahnten Lichts optimiert sind und folglich das breite Sonnenlichtspektrum effizienter nutzen können.^[17, 102, 103] Auf die beiden häufigsten Solarzellentypen Zweischicht und Blend mit ihren Vor- und Nachteilen soll im Folgenden kurz eingegangen werden.

Der Vorteil der Bulk-Heterojunction liegt in der Durchmischung von Donor und Akzeptor, was eine Grenzflächen-Maximierung zwischen beiden Komponenten bewirkt. Durch Phasenseparation und Selbstorganisation der Materialien kann dabei ein interpenetriertes Netzwerk aus Donor- und Akzeptor-Phase entstehen, was in Abbildung 6b schematisch dargestellt ist.^[104, 105] Optimal sind dabei Domänengrößen, die im Bereich der doppelten Exzitonen-Diffusionslänge liegen, um möglichst vielen Exzitonen die Trennung an der Grenzfläche zu ermöglichen und damit die Quanteneffizienz zu erhöhen.^[104-106]

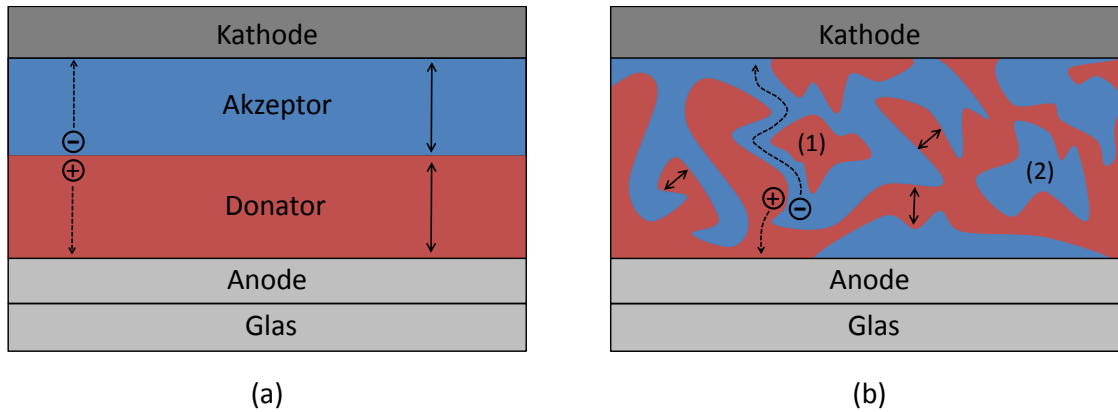


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Grenzflächen-Morphologie für (a) die Zweischicht-Solarzelle (Planar-Heterojunction) und (b) die Blend-Solarzelle (Bulk-Heterojunction). (1) und (2) markieren die Inselbildung in Blend-Systemen und die gestrichelten Pfeile den Abtransport der Ladungsträger über geschlossene Perkolationspfade (siehe Text). Abbildung nach ^[5].

Zwar besteht auch in Zweischicht-Solarzellen die Möglichkeit, dass nach Absorption eines Lichtquants in der Donor- bzw. Akzeptor-Schicht das gebildete Exziton durch sukzessiven Energietransfer an die Grenzfläche diffundiert und dort dissoziiert, jedoch beträgt die Exzitonendiffusionslänge in organischen Halbleitern ca. 10 nm ^[17, 106, 107], was bei einer Schichtdicke von ca. 30 nm nicht allen Exzitonen eine Trennung an der Grenzfläche möglich macht. Dies schlägt sich zusammen mit der kleineren Grenzfläche in einer kleineren Effizienz der Zweischicht-Solarzelle nieder. ^[108]

Die klare Trennung zwischen Donor und Akzeptor in der Zweischicht-Geometrie birgt jedoch auch Vorteile, wie beispielsweise einen effizienten Abtransport der an der Grenzfläche erzeugten Ladungsträger. Hohe Solarzelleneffizienzen sind im Allgemeinen nur möglich, wenn neben der Trennung der Elektron-Loch-Paare auch der Abtransport der Ladungen funktioniert. Durch einen beim Betrieb der Solarzelle getrennten Elektronentransport im Akzeptor und Lochtransport im Donor ist die Rekombination von bereits getrennten Ladungen in Zweischicht-Solarzellen gegenüber der Blend-Morphologie reduziert. Wie in Kapitel 2.2 erwähnt, führt der hohe Durchmischungsgrad in Blend-Solarzellen zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit für eine nicht-geminale Rekombination der Ladungsträger. Des Weiteren ist die Bildung von „Inseln“ in der Blend-Morphologie möglich (siehe (1) und (2) in Abbildung 6b), was zur Unterbrechung der Perkolationspfade und damit zu einer weiteren Verschlechterung des Abtransports führt. ^[5, 17]

Aus den genannten Gründen werden sowohl allgemein als auch in dieser Doktorarbeit Zweischicht-Solarzellen häufig zur Untersuchung der Ladungsträgertrennung verwendet, da weniger bimolekulare Rekombinationseffekte eine genauere Darstellung der an der Grenzfläche ablaufenden Trennungs-Prozesse ermöglicht. ^[109, 110] Je mehr der gemessene Photostrom tatsächlich von der Trennung an der Grenzfläche abhängt, desto genauere

Aussagen über die Trennung können aus der Abhängigkeit des Stroms von der angelegten Spannung und des daraus berechneten Feldes getroffen werden. Auch die Abschätzung des elektrischen Feldes an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche ist in der Zweischicht-Geometrie deutlich einfacher, da unter der vereinfachten Annahme eines Plattenkondensators das elektrische Feld senkrecht zur Grenzfläche steht.^[111] Aufgrund der Durchmischung im Blend ist der Winkel zwischen angelegtem Feld und Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor zufällig verteilt und in den meisten Fällen ungleich 90° . Zwar haben Zweischicht-Solarzellen wie erwähnt eine deutlich kleinere Effizienz als Solarzellen in der Blend-Geometrie^[108], jedoch spielt die absolute Effizienz im Rahmen physikalischer Grundlagenforschung nur eine untergeordnete Rolle.

Wie gezeigt, sind die Zweischicht- und die Blend-Geometrie in ihren Eigenschaften bezüglich Grenzfläche und Abtransport komplementär. Für eine optimale Grenzflächenstruktur muss ein Kompromiss zwischen Oberflächenmaximierung und Perkulationspfad-Bildung gefunden werden, um die Vorteile beider Geometrien zu vereinen. Für die Verbesserung und Gestaltung der Grenzflächen-Morphologie gibt es in der Literatur viele Ansätze.^[17, 95, 96, 98, 99, 112] Sowohl die Morphologie als auch die Domänengröße in Blend-Systemen kann beispielsweise durch die Wahl des organischen Lösungsmittels gesteuert werden.^[113, 114] Die Trocknungszeit des Films spielt dabei eine wichtige Rolle für Aggregations- und Phasenseparations-Prozesse.^[8, 17, 90, 115] Beim Einsatz von aufdampfbaren kleinen Molekülen kann durch eine Co-Verdampfung, der gleichzeitigen Aufdampfung zweier Materialien, und einer genauen Steuerung der jeweiligen Aufdampfraten eine geeignete Morphologie erzeugt werden. Im Idealfall weist diese einen Gradient zwischen Donor und Akzeptor auf.^[116-118] Ein weiterer, in der Literatur häufig verwendeter Ansatz ist das Annealing von organischen Solarzellen.^[119-122] In Blend-Solarzellen führt Annealing im Allgemeinen durch Phasenseparation zu einer Entmischung und zeigt nur dann eine Steigerung der Effizienz, wenn eine Vergrößerung der Domänen neue Perkulationspfade für den Abtransport der Ladungen ergibt.^[105, 113, 123, 124] Wichtiger ist die Technik des Annealing für Zweischicht-Solarzellen. Hier wird durch die temperaturaktivierte Eindiffusion des Fulleren-Akzeptors in die Donorschicht eine effektive Vergrößerung der Grenzfläche erzielt, was zu deutlichen Effizienzsteigerungen führen kann.^[121, 125, 126] Aus diesem Grund spielt die Diffusion von Fullerenen, wie beispielsweise C_{60} -Molekülen, durch organische Halbleiter eine wichtige Rolle. Leider ist über Fulleren-Diffusion in der Literatur wenig bekannt^[127-129] und es mangelt bislang an geeigneten Techniken, um diese realistisch abbilden zu können.

Grundlagen zur Diffusion von Teilchen

Wie im obigen Abschnitt erörtert, kann das Verständnis der Fulleren-Diffusion in organischen Halbleitern dazu beitragen, geeignete Grenzflächen-Morphologien in Donor-Akzeptor-Solarzellen zu erzeugen. Im Folgenden sollen dazu vereinfachte und allgemeingültige Grundlagen zur Diffusion von Teilchen in einem Medium vorgestellt werden, welche

die Basis für weitere Überlegungen zur Fulleren-Diffusion bilden. Erste theoretische Ansätze für die Beschreibung des Diffusionsverhalten von Fullerenen in organischen Halbleitern sind den Arbeiten von Müller^[130] und Fischer^[131] oder der zitierten Fachliteratur zu entnehmen.

Die Diffusion von Teilchen durch ein Medium kann in einem einfachen Bild ganz allgemein durch den sogenannten „random walk“ beschrieben werden. Das Teilchen führt dabei durch seine eigene kinetische Energie und die Stöße mit der Umgebung eine Zitterbewegung aus, die auch als „Brownsche Bewegung“ bezeichnet wird.^[130] Die kinetische Energie des Teilchens ist dabei über die Boltzmann-Konstante mit der Temperatur verknüpft.^[132] Jeder Schritt dieser Bewegung ist zufällig gerichtet und unabhängig vom vorherigen Schritt. Nach einer Zeit t ist das Teilchen im Mittel den Abstand L vom ursprünglichen Startpunkt entfernt, wobei der dabei zurückgelegte Weg des Teilchen deutlich größer ist als der Abstand L .^[17] Es kann gezeigt werden, dass der Abstand L mit der Wurzel der dafür benötigten Zeit t verknüpft ist.^[17, 132-134]

$$L = \sqrt{ZDt} \quad (6)$$

Die Größe Z berücksichtigt dabei, ob die Diffusion drei ($Z = 6$), zwei ($Z = 4$) oder eindimensional ($Z = 2$) abläuft. Der Proportionalitätsfaktor D ist die Diffusionskonstante welche auch als Diffusionskoeffizient bezeichnet wird und die Einheit m^2/s besitzt.^[17] Aufgrund der obigen Überlegungen wird klar, dass auch der Diffusionskoeffizient von der Temperatur des Mediums abhängt, in dem die Diffusion abläuft.

In einer makroskopisch-phänomenologischen Betrachtung kann die Diffusion von Teilchen durch die Fickschen Gesetze beschrieben werden.^[131] Die Ursache für die Diffusion in dieser Betrachtung ist ein Gradient in der Konzentration c . Nimmt man beispielsweise eine aus Teilchen des Typs A zusammengesetzte Flüssigkeit mit abgeschlossenem Volumen an, in der Teilchen des Typs B gelöst werden, wird ein örtlicher Unterschied der Konzentration $c(B)$ solange zu einem Diffusionsstrom führen bis alle Teilchen B im Medium aus A homogen verteilt sind. Ohne Konzentrationsgradient kommt der Diffusionsprozess zum Erliegen. Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen A und B soll dabei klein sein.^[130] Der Zusammenhang zwischen dem Konzentrationsgradient und dem Diffusionsstrom \vec{j} ist über die Diffusionskonstante D im 1. Fickschen Gesetz verknüpft.^[130-132]

$$\vec{j} = -D \cdot \nabla_r c \quad (7)$$

Der Diffusionsstrom \vec{j} fließt dabei immer von Bereichen hoher zu Bereichen niedriger Konzentration.^[130, 132] Durch den Teilchenfluss von einem in ein anderes Gebiet ändert sich die lokale Konzentration c mit der Zeit t . An jeder Stelle im betrachteten Volumen gilt dabei

die Kontinuitätsgleichung, welche die zeitliche Änderung der lokalen Konzentration mit dem Abfluss der Teilchen verknüpft. ^[132]

$$\nabla_r \vec{J} = - \frac{\partial c}{\partial t} \quad (8)$$

Setzt man den Diffusionsstrom aus Gleichung (7) in die Kontinuitätsgleichung ein ergibt sich das 2. Ficksche Gesetz. ^[130, 132]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla_r (D \cdot \nabla_r c) \quad (9)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann die Konzentrationsänderung bei gegebener Diffusionskonstante in Abhängigkeit von der Zeit berechnet werden. ^[130-132]

Diffusion in einer Polymermatrix

Soll die Diffusion von Fullerenen in einer Polymermatrix betrachtet werden, müssen viele weitere Parameter berücksichtigt werden. Durch die Größe der Fullerene von ca. 1 nm ^[135] müssen Polymerketten verdrängt und verschoben werden, damit eine Diffusion stattfinden kann. ^[5, 135, 136] Aus diesem Grund hängt die Diffusion stark von der Polymerstruktur, der Ordnung im Polymer, dem Molekulargewicht, der Segmentmobilität, den Seitenketten und den funktionellen Gruppen an den Seitenketten sowie von der Glastemperatur T_g des Polymers ab. ^[130, 137] Vor allem die Relation zwischen aktueller Temperatur T in der Polymerprobe und T_g des Polymers spielt eine entscheidende Rolle für die Größe des Diffusionskoeffizienten. Für $T < T_g$ zeigt das Polymer Glasverhalten, was Deformationen und Verformungen durch äußere Kräfte stark einschränkt. Für $T > T_g$ zeigt das Polymer ein gummiartiges Verhalten, was sich durch eine hohe Elastizität und die Möglichkeit zur Verformung auszeichnet. ^[130, 137] Für noch höhere Temperaturen wird die Gummi-Flüssigkeit-Übergangstemperatur T_f erreicht, bei der das Polymer in einen viskosen Flüssigkeits-Zustand übergeht. ^[130, 138] Für Temperaturen oberhalb von T_g kann also keine feste Matrix mehr angenommen werden, durch die Fullerene im klassischen Sinne diffundieren. Vielmehr handelt es sich um eine gemeinsame Diffusionsbewegung von Polymerketten und Fullerenen, die auf ausreichenden Zeitskalen zu einer Vermischung beider Komponenten führt. ^[130, 137-139]

2.4. Lowbandgap-Polymere als Donormaterial in organischen Solarzellen

Das Konzept der Donor-Akzeptor-Solarzellen hat sich im Laufe der schnellen Entwicklung in der organischen Photovoltaik durchgesetzt. ^[17, 18, 40, 52, 140] Die Umsetzung dieses grundlegenden Konzepts erfolgt in einer Vielzahl von Variationen, sowohl von struktureller, als auch von materieller Seite. In typischen Zweischicht- bzw. Blend-Solarzellen, die in Kapitel 2.3 vorgestellt wurden, werden häufig Fullerene wie C₆₀ in aufgedampfter Form bzw. PCBM ((6,6)-Phenyl-C₆₁-Buttersäuremethylester) zur Mischung mit dem Donormaterial in einer Lösung eingesetzt. ^[17, 18] Während Fullerene nach wie vor als wichtigster Akzeptor eingesetzt werden, unterliegt das Feld der Donormaterialien einem kontinuierlichen Wandel. Eine wichtige Materialklasse, die in den letzten Jahren zunehmend an Aufsehen gewann, ist die Klasse der „kleinen Moleküle“ ^[8, 9], mit denen Heeger und Bazan et al. bereits hohe Effizienzen erzielten. ^[13, 141] Eine weitere wichtige und in der organischen Photovoltaik altbewährte Klasse von Donormaterialien sind Polymere, die durch ihre Funktionalität und Vielseitigkeit breit eingesetzt werden können. Zu Beginn der organischen Photovoltaik wurden PPV(Poly(*p*-phenylenvinyl))-Derivate verwendet, die etwas später durch P3HT (Poly-(3-hexylthiophen)) als populäres Donor-Polymer abgelöst wurden. ^[141, 142] In Kombination mit PCBM diente P3HT als wichtiges Modellsystem, an dem eine Vielzahl von Studien durchgeführt wurden, um die Ladungsträger-Trennung in organischen Solarzellen besser zu verstehen. ^[142-145] Mittlerweile haben sich die deutlich effizienteren Lowbandgap-Polymere zu einem der wichtigsten Vertreter der Donor-Polymere entwickelt, welche im Folgenden vorgestellt werden. ^[10, 141, 146-148]

In π -konjugierten Homopolymeren liegt die Absorptionskante üblicherweise zwischen 400 nm (3 eV) und 600 nm (2 eV), was dem $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang entspricht. ^[17] Wie zu Beginn erwähnt, hat das Sonnenlichtspektrum jedoch im langwelligen Bereich bei ca. 700 nm (1.77eV) sein Maximum. Während die Absorption von Fulleren-Akzeptoren hauptsächlich den kurzwelligen Bereich zwischen 300 nm (4.1 eV) bis 550 nm (2.3 eV) abdeckt, ist es wichtig, dass Donor-Polymere in der aktiven Schicht einer organischen Solarzelle weit in den langwelligen Bereich absorbieren, um das Sonnenlichtspektrum möglichst effizient nutzen zu können. Aus diesem Grund wird intensiv nach Materialien gesucht, die im roten und infraroten Spektralbereich absorbieren. Ein Ansatz besteht darin, durch Erhöhung der strukturellen Ordnung im Polymer die Konjugationslänge zu vergrößern, was die Absorptionskante zu kleineren Energien verschiebt. ^[94] Die erzielte Verschiebung in den roten Spektralbereich ist jedoch meist klein und der experimentelle Aufwand zur Ordnung der Polymere unverhältnismäßig groß. ^[17] Ein geeigneterer Ansatz zur energetischen Absenkung der Absorptionskante ist das Konzept der Lowbandgap-Polymere. Hier wird durch den Einbau von elektronenziehenden und elektronengebenden Gruppen in das Polymerrückgrat der Monomer-Einheit einer Polymerkette ein schwacher CT-Charakter induziert. ^[149] Durch die Wechselwirkung dieser Gruppen und den durch den Unterschied der Elektronegativitäten verursachten Ladungstransfer formen das HOMO und das LUMO des Donors und des Akzeptors ein Paar aus Zuständen, wie in Abbildung 7a veranschaulicht

wird. Das resultierende HOMO dieses Paares ist dabei größtenteils auf dem Donor und das resultierende LUMO auf dem Akzeptor lokalisiert. ^[17] Wie in Abbildung 7a ersichtlich, führt die Aufspaltung der Niveaus zu einer energetischen Verkleinerung des optischen Übergangs, was sich spektral in einer Rotverschiebung der Absorptionskante widerspiegelt. ^[17]

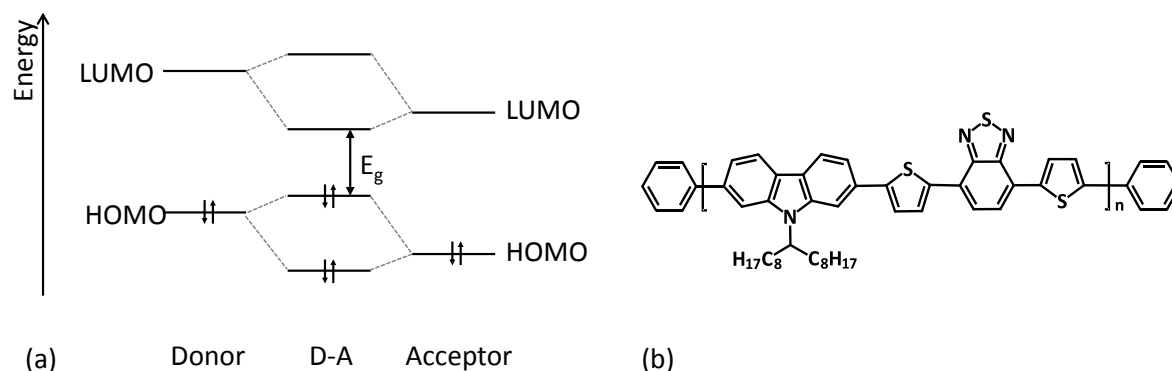


Abbildung 7: (a) Vereinfachte und qualitative Illustration für die Reduzierung der optischen Bandlücke E_g in Lowbandgap-Polymeren nach ^[17]. (b) Chemische Strukturformel von PCDTBT.

Für die endgültige Trennung von Elektron und Loch eines auf dem Lowbandgap-Polymer angeregten Exzitons genügt jedoch der intramolekulare CT-Charakter des Polymers nicht. Für die Trennung ist, wie in den obigen Abschnitten beschrieben, ein Akzeptor wie C_{60} oder PCBM nötig, um die Bildung eines intermolekularen CT-Zustandes zu ermöglichen, der nach dem Onsager-Braun-Modell (siehe oben) dissoziiert werden kann. ^[17] Ein wichtiger Vertreter der Lowbandgap-Polymere ist PCDTBT (Poly-(N-heptadecan-9'-yl)-2,7-carbazol-*alt*-5,5-(4',7'-(dithien-2-yl)-2',1',3'-benzothiadiazol), das in der Gruppe von Leclerc ^[150] synthetisiert wurde und in effizienten organischen Solarzellen bereits eingesetzt wird. ^[150] Im Laufe der Zeit wurden jedoch viele weitere Lowbandgap-Polymere entwickelt, die auf demselben Konzept eines internen CT-Charakters beruhen und in Blend-Solarzellen zusammen mit geeigneten Fulleren-Derivaten Effizienzen von 10% liefern. ^[10, 112, 147, 148, 151-153]

2.5. Literaturverzeichnis

- [1] Brabec, C. J.;Durrant, J. R. Solution-Processed Organic Solar Cells. *MRS Bulletin* **2008**, 33, 670-675.
- [2] Peet, J.; Heeger, A. J.;Bazan, G. C. "Plastic" Solar Cells: Self-Assembly of Bulk Heterojunction Nanomaterials by Spontaneous Phase Separation. *Accounts of Chemical Research* **2009**, 42, 1700-1708.
- [3] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems - ISC, *Photovoltaics Report - November, 2016*, <https://www.ise.fraunhofer.de/de/downloads/pdf-files/aktuelles/photo-voltaics-report-in-englischer-sprache.pdf>, Download am: 30.11.2016.
- [4] Jäger-Waldau, A. *Solar Cells (Second Edition)*; S.565. Elsevier, **2013**.
- [5] Hahn, T. *Einfluss der Morphologie auf die Ladungsträgererzeugung in Polyparaphenylene-basierten Organischen Solarzellen*. Diplomarbeit **2012**, Universität Bayreuth.
- [6] Yang, Y.;Wudl, F. Organic Electronics: From Materials to Devices. *Advanced Materials* **2009**, 21, 1401-1403.
- [7] Tang, C. W. 2-Layer Organic Photovoltaic Cell. *Applied Physics Letters* **1986**, 48, 183-185.
- [8] Love, J. A.; Proctor, C. M.; Liu, J. H.; Takacs, C. J.; Sharenko, A.; van der Poll, T. S.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C.;Nguyen, T. Q. Film Morphology of High Efficiency Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2013**, 23, 5019-5026.
- [9] Sun, Y. M.; Welch, G. C.; Leong, W. L.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.;Heeger, A. J. Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells with 6.7% Efficiency. *Nature Materials* **2012**, 11, 44-48.
- [10] Liu, Y. H.; Zhao, J. B.; Li, Z. K.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H. W.; Jiang, K.; Lin, H. R.; Ade, H.;Yan, H. Aggregation and Morphology Control Enables Multiple Cases of High-Efficiency Polymer Solar Cells. *Nature Communications* **2014**, 5, 5293.
- [11] Heliatek, *Neuer Weltrekord für Organische Solarzellen: Heliatek behauptet sich mit 12 % Zelleffizienz als Technologieführer*, **2013**, <http://www.heliatek.com/de/presse/pressemitteilungen/details/neuer-weltrekord-fuer-organische-solarzellen-heliatek-behauptet-sich-mit-12-zelleffizienz-als-technologiefuehrer>, Download am: 28.11.2016.
- [12] Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.;Dunlop, E. D. Solar Cell Efficiency Tables (Version 41). *Progress in Photovoltaics* **2013**, 21, 1-11.

- [13] Kyaw, A. K. K.; Wang, D. H.; Gupta, V.; Zhang, J.; Chand, S.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Efficient Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells with Inverted Structure. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 2397-2402.
- [14] Hoke, E. T.; Vandewal, K.; Bartelt, J. A.; Mateker, W. R.; Douglas, J. D.; Noriega, R.; Graham, K. R.; Frechet, J. M. J.; Salleo, A.; McGehee, M. D. Recombination in Polymer:Fullerene Solar Cells with Open-Circuit Voltages Approaching and Exceeding 1.0 V. *Advanced Energy Materials* **2013**, *3*, 220-230.
- [15] Energie Campus Nürnberg, *Forschungsbericht*, **2015**, <http://www.encn.de/ueberuns/downloads/#anchor-2160>, Download am: 30.11.2016.
- [16] Bäessler, H.; Köhler, A. "Hot or cold": How Do Charge Transfer States at the Donor-Acceptor Interface of an Organic Solar Cell Dissociate? *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 28451-28462.
- [17] Köhler, A.; Bäessler, H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction*. Wiley VCH, **2015**.
- [18] Clarke, T. M.; Durrant, J. R. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6736-6767.
- [19] Lakhwani, G.; Rao, A.; Friend, R. H. Bimolecular Recombination in Organic Photovoltaics. *Annual Review of Physical Chemistry, Vol 65* **2014**, *65*, 557-581.
- [20] Chance, R. R.; Braun, C. L. Temperature-Dependence of Intrinsic Carrier Generation in Anthracene Single-Crystals. *Journal of Chemical Physics* **1976**, *64*, 3573-3581.
- [21] Mort, J.; Machonkin, M.; Ziolo, R.; Chen, I. Electronic Carrier Transport and Photogeneration in Buckminsterfullerene Films. *Applied Physics Letters* **1992**, *61*, 1829-1831.
- [22] Mort, J.; Machonkin, M.; Ziolo, R.; Huffman, D. R.; Ferguson, M. I. Temperature-Dependence of Photoconductivity in Buckminsterfullerene Films. *Applied Physics Letters* **1992**, *60*, 1735-1737.
- [23] Braun, C. L. Electric-Field Assisted Dissociation of Charge-Transfer States as a Mechanism of Photocarrier Production. *Journal of Chemical Physics* **1984**, *80*, 4157-4161.
- [24] Vandewal, K.; Tvingstedt, K.; Gadisa, A.; Inganäs, O.; Manca, J. V. Relating the Open-Circuit Voltage to Interface Molecular Properties of Donor:Acceptor Bulk Heterojunction Solar Cells. *Physical Review B* **2010**, *81*, 125204.
- [25] Veldman, D.; Ipek, O.; Meskers, S. C. J.; Sweelssen, J.; Koetse, M. M.; Veenstra, S. C.; Kroon, J. M.; van Bavel, S. S.; Loos, J.; Janssen, R. A. J. Compositional and Electric Field Dependence of the Dissociation of Charge Transfer Excitons in Alternating Polyfluorene Copolymer/Fullerene Blends. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 7721-7735.

- [26] Provencher, F.; Sakowicz, M.; Brosseau, C. N.; Latini, G.; Beaupre, S.; Leclerc, M.; Reynolds, L. X.; Haque, S. A.; Leonelli, R.; Silva, C. Slow Geminate-Charge-Pair Recombination Dynamics at Polymer: Fullerene Heterojunctions in Efficient Organic Solar Cells. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2012**, *50*, 1395-1404.
- [27] Faist, M. A.; Kirchartz, T.; Gong, W.; Ashraf, R. S.; McCulloch, I.; de Mello, J. C.; Ekins-Daukes, N. J.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J. Competition between the Charge Transfer State and the Singlet States of Donor or Acceptor Limiting the Efficiency in Polymer:Fullerene Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 685-692.
- [28] Albrecht, S.; Vandewal, K.; Tumbleston, J. R.; Fischer, F. S. U.; Douglas, J. D.; Frechet, J. M. J.; Ludwigs, S.; Ade, H.; Salleo, A.; Neher, D. On the Efficiency of Charge Transfer State Splitting in Polymer: Fullerene Solar Cells. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 2533-2539.
- [29] Mendaza, A. D. D.; Melianas, A.; Rossbauer, S.; Backe, O.; Nordstierna, L.; Erhart, P.; Olsson, E.; Anthopoulos, T. D.; Inganäs, O.; Muller, C. High-Entropy Mixtures of Pristine Fullerenes for Solution-Processed Transistors and Solar Cells. *Advanced Materials* **2015**, *27*, 7325-7331.
- [30] Halls, J. J. M.; Cornil, J.; dos Santos, D. A.; Silbey, R.; Hwang, D. H.; Holmes, A. B.; Bredas, J. L.; Friend, R. H. Charge- and Energy-Transfer Processes at Polymer/Polymer Interfaces: A Joint Experimental and Theoretical Study. *Physical Review B* **1999**, *60*, 5721-5727.
- [31] Jailaubekov, A. E.; Willard, A. P.; Tritsch, J. R.; Chan, W. L.; Sai, N.; Gearba, R.; Kaake, L. G.; Williams, K. J.; Leung, K.; Rossky, P. J.; et al. Hot Charge-Transfer Excitons Set the Time Limit for Charge Separation at Donor/Acceptor Interfaces in Organic Photovoltaics. *Nature Materials* **2013**, *12*, 66-73.
- [32] Vandewal, K.; Albrecht, S.; Hoke, E. T.; Graham, K. R.; Widmer, J.; Douglas, J. D.; Schubert, M.; Mateker, W. R.; Bloking, J. T.; Burkhard, G. F.; et al. Efficient Charge Generation by Relaxed Charge-Transfer States at Organic Interfaces. *Nature Materials* **2014**, *13*, 63-68.
- [33] Sebastian, L.; Weiser, G.; Peter, G.; Bässler, H. Charge-Transfer Transitions in Crystalline Anthracene and Their Role in Photoconductivity. *Chemical Physics* **1983**, *75*, 103-114.
- [34] Sebastian, L.; Weiser, G.; Bässler, H. Charge-Transfer Transitions in Solid Tetracene and Pentacene Studied by Electro-Absorption. *Chemical Physics* **1981**, *61*, 125-135.
- [35] Chandross, M.; Mazumdar, S.; Jeglinski, S.; Wei, X.; Vardeny, Z. V.; Kwock, E. W.; Miller, T. M. Excitons in Poly(Para-Phenylenevinylene). *Physical Review B* **1994**, *50*, 14702-14705.
- [36] Barth, S.; Bässler, H. Intrinsic Photoconduction in PPV-type Conjugated Polymers. *Physical Review Letters* **1997**, *79*, 4445-4448.

- [37] Köhler, A.; dos Santos, D. A.; Beljonne, D.; Shuai, Z.; Bredas, J. L.; Holmes, A. B.; Kraus, A.; Müllen, K.; Friend, R. H. Charge Separation in Localized and Delocalized Electronic States in Polymeric Semiconductors. *Nature* **1998**, *392*, 903-906.
- [38] Barth, S.; Bässler, H.; Scherf, U.; Müllen, K. Photoconduction in Thin Films of a Ladder-type Poly-para-phenylene. *Chemical Physics Letters* **1998**, *288*, 147-154.
- [39] Elumalai, N. K.; Uddin, A. Open Circuit Voltage of Organic Solar Cells: An In-Depth Review. *Energy & Environmental Science* **2016**, *9*, 391-410.
- [40] Bredas, J. L.; Norton, J. E.; Cornil, J.; Coropceanu, V. Molecular Understanding of Organic Solar Cells: The Challenges. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1691-1699.
- [41] Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. Photoinduced Electron-Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science* **1992**, *258*, 1474-1476.
- [42] Dou, L. T.; You, J. B.; Yang, J.; Chen, C. C.; He, Y. J.; Murase, S.; Moriarty, T.; Emery, K.; Li, G.; Yang, Y. Tandem Polymer Solar Cells Featuring a Spectrally Matched Low-Bandgap Polymer. *Nature Photonics* **2012**, *6*, 180-185.
- [43] Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. Organic Solar Cells: An Overview. *Journal of Materials Research* **2004**, *19*, 1924-1945.
- [44] Onsager, L. Deviations from Ohm's Law in Weak Electrolytes. *Journal of Chemical Physics* **1934**, *2*, 599-615.
- [45] Onsager, L. Initial Recombination of Ions. *Physical Review* **1938**, *54*, 554-557.
- [46] Melz, P. J. Photogeneration in Trinitrofluorenone-Poly(N-Vinylcarbazole). *Journal of Chemical Physics* **1972**, *57*, 1694-1699.
- [47] Goliber, T. E.; Perlstein, J. H. Analysis of Photogeneration in a Doped Polymer System in Terms of a Kinetic-Model for Electric-Field-Assisted Dissociation of Charge-Transfer States. *Journal of Chemical Physics* **1984**, *80*, 4162-4167.
- [48] Schwarz, C. *Ladungsträgertrennung in Organischen Donor-Akzeptor Solarzellen*. Dissertation **2014**, Universität Bayreuth.
- [49] Schwarz, C.; Tscheuschner, S.; Frisch, J.; Winkler, S.; Koch, N.; Bässler, H.; Köhler, A. Role of the Effective Mass and Interfacial Dipoles on Exciton Dissociation in Organic Donor-Acceptor Solar Cells. *Physical Review B* **2013**, *87*, 155205.
- [50] Tscheuschner, S.; Bässler, H.; Huber, K.; Köhler, A. A Combined Theoretical and Experimental Study of Dissociation of Charge Transfer States at the Donor-Acceptor Interface of Organic Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119*, 10359-10371.

- [51] Grancini, G.; Binda, M.; Neutzner, S.; Criante, L.; Sala, V.; Tagliaferri, A.;Lanzani, G. The Role of Higher Lying Electronic States in Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2015**, *25*, 6893-6899.
- [52] Vandewal, K. Interfacial Charge Transfer States in Condensed Phase Systems. *Annual Review of Physical Chemistry, Vol 67* **2016**, *67*, 113-133.
- [53] Dimitrov, S. D.; Bakulin, A. A.; Nielsen, C. B.; Schroeder, B. C.; Du, J. P.; Bronstein, H.; McCulloch, I.; Friend, R. H.;Durrant, J. R. On the Energetic Dependence of Charge Separation in Low-Band-Gap Polymer/Fullerene Blends. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 18189-18192.
- [54] Zhu, X. Y.; Monahan, N. R.; Gong, Z. Z.; Zhu, H. M.; Williams, K. W.;Nelson, C. A. Charge Transfer Excitons at van der Waals Interfaces. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 8313-8320.
- [55] Monahan, N. R.; Williams, K. W.; Kumar, B.; Nuckolls, C.;Zhu, X. Y. Direct Observation of Entropy-Driven Electron-Hole Pair Separation at an Organic Semiconductor Interface. *Physical Review Letters* **2015**, *114*, 247003.
- [56] Bakulin, A. A.; Rao, A.; Pavelyev, V. G.; van Loosdrecht, P. H. M.; Pshenichnikov, M. S.; Niedzialek, D.; Cornil, J.; Beljonne, D.;Friend, R. H. The Role of Driving Energy and Delocalized States for Charge Separation in Organic Semiconductors. *Science* **2012**, *335*, 1340-1344.
- [57] Silva, C. ORGANIC PHOTOVOLTAICS Some Like it Hot. *Nature Materials* **2013**, *12*, 5-6.
- [58] Herrmann, D.; Niesar, S.; Scharsich, C.; Köhler, A.; Stutzmann, M.;Riedle, E. Role of Structural Order and Excess Energy on Ultrafast Free Charge Generation in Hybrid Polythiophene/Si Photovoltaics Probed in Real Time by Near-Infrared Broadband Transient Absorption. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18220-18233.
- [59] Grancini, G.; Maiuri, M.; Fazzi, D.; Petrozza, A.; Egelhaaf, H. J.; Brida, D.; Cerullo, G.;Lanzani, G. Hot Exciton Dissociation in Polymer Solar Cells. *Nature Materials* **2013**, *12*, 29-33.
- [60] Gautam, B. R.; Younts, R.; Li, W. T.; Yan, L.; Danilov, E.; Klump, E.; Constantinou, I.; So, F.; You, W.; Ade, H.; et al. Charge Photogeneration in Organic Photovoltaics: Role of Hot versus Cold Charge-Transfer Excitons. *Advanced Energy Materials* **2016**, *6*, 1501032.
- [61] Arkhipov, V. I.; Emelianova, E. V.;Bässler, H. Hot Exciton Dissociation in a Conjugated Polymer. *Physical Review Letters* **1999**, *82*, 1321-1324.
- [62] Basko, D. M.;Conwell, E. M. Theory of Carrier Injection into a Polymer Chain: Polaronic Effects. *Physical Review B* **2002**, *66*, 094304.
- [63] Proctor, C. M.; Kuik, M.;Nguyen, T. Q. Charge Carrier Recombination in Organic Solar Cells. *Progress in Polymer Science* **2013**, *38*, 1941-1960.

- [64] Nelson, J. Diffusion-Limited Recombination in Polymer-Fullerene Blends and its Influence on Photocurrent Collection. *Physical Review B* **2003**, *67*, 155209.
- [65] Blom, P. W. M.; Mihailetschi, V. D.; Koster, L. J. A.; Markov, D. E. Device Physics of Polymer : Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 1551-1566.
- [66] Würfel, U.; Neher, D.; Spies, A.; Albrecht, S. Impact of Charge Transport on Current-Voltage Characteristics and Power-Conversion Efficiency of Organic Solar Cells. *Nature Communications* **2015**, *6*, 6951.
- [67] Mauer, R.; Howard, I. A.; Laquai, F. Effect of Nongeminate Recombination on Fill Factor in Polythiophene/Methanofullerene Organic Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 3500-3505.
- [68] Shuttle, C. G.; Hamilton, R.; O'Regan, B. C.; Nelson, J.; Durrant, J. R. Charge-Density-Based Analysis of the Current-Voltage Response of Polythiophene/Fullerene Photovoltaic Devices. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2010**, *107*, 16448-16452.
- [69] Tress, W.; Pfuetzner, S.; Leo, K.; Riede, M. Open Circuit Voltage and IV Curve Shape of ZnPc:C₆₀ Solar Cells with Varied Mixing Ratio and Hole Transport Layer. *Journal of Photonics for Energy* **2011**, *1*, 011114.
- [70] Stolterfoht, M.; Armin, A.; Philippa, B.; White, R. D.; Burn, P. L.; Meredith, P.; Juska, G.; Pivrikas, A. Photocarrier Drift Distance in Organic Solar Cells and Photodetectors. *Scientific Reports* **2015**, *5*, 9949.
- [71] Bartesaghi, D.; Perez, I. D.; Kniepert, J.; Roland, S.; Turbiez, M.; Neher, D.; Koster, L. J. A. Competition between Recombination and Extraction of Free Charges Determines the Fill Factor of Organic Solar Cells. *Nature Communications* **2015**, *6*, 7083.
- [72] Kurpiers, J.; Neher, D. Dispersive Non-Geminate Recombination in an Amorphous Polymer: Fullerene Blend. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 26832.
- [73] Neher, D.; Kniepert, J.; Elimelech, A.; Koster, L. J. A. A New Figure of Merit for Organic Solar Cells with Transport-limited Photocurrents. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 24861.
- [74] Credgington, D.; Jamieson, F. C.; Walker, B.; Nguyen, T. Q.; Durrant, J. R. Quantification of Geminate and Non-Geminate Recombination Losses within a Solution-Processed Small-Molecule Bulk Heterojunction Solar Cell. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 2135-2141.
- [75] Credgington, D.; Kim, Y.; Labram, J.; Anthopoulos, T. D.; Durrant, J. R. Analysis of Recombination Losses in a Pentacene/C₆₀ Organic Bilayer Solar Cell. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2*, 2759-2763.
- [76] Szostak, J.; Signerski, R.; Godlewski, J. Photoelectric Properties of a Novel MEH-PPV/F16ZnPc Heterojunction. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* **2013**, *210*, 2353-2358.

- [77] Ryan, J. W.; Marin-Beloqui, J. M.; Albero, J.; Palomares, E. Nongeminate Recombination Dynamics-Device Voltage Relationship in Hybrid PbS Quantum Dot/C₆₀ Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 17470-17476.
- [78] Tress, W.; Inganäs, O. Simple Experimental Test to Distinguish Extraction and Injection Barriers at the Electrodes of (Organic) Solar Cells with S-shaped Current-Voltage Characteristics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2013**, *117*, 599-603.
- [79] Tress, W.; Leo, K.; Riede, M. Influence of Hole-Transport Layers and Donor Materials on Open-Circuit Voltage and Shape of I-V Curves of Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 2140-2149.
- [80] Liu, S. W.; Su, W. C.; Lee, C. C.; Lin, C. F.; Yuan, C. H. Limited Injection at Electrode/Organic Interface Induced Non-Ideal Diode Behavior in Planar Heterojunction Organic Photovoltaic Devices. *Journal of the Electrochemical Society* **2012**, *159*, H871-H875.
- [81] Vogel, M.; Doka, S.; Breyer, C.; Lux-Steiner, M. C.; Fostiropoulos, K. On the Function of a Bathocuproine Buffer Layer in Organic Photovoltaic Cells. *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 163501.
- [82] Ma, L. P.; Ouyang, J.; Yang, Y. High-Speed and High-Current Density C₆₀ Diodes. *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 4786-4788.
- [83] Maxwell, A. J.; Bruhwiler, P. A.; Arvanitis, D.; Hasselstrom, J.; Johansson, M. K. J.; Martensson, N. Electronic and Geometric Structure of C₆₀ on Al(111) and Al(110). *Physical Review B* **1998**, *57*, 7312-7326.
- [84] Heidel, T. D.; Hochbaum, D.; Sussman, J. M.; Singh, V.; Bahlke, M. E.; Hiromi, I.; Lee, J.; Baldo, M. A. Reducing Recombination Losses in Planar Organic Photovoltaic Cells Using Multiple Step Charge Separation. *Journal of Applied Physics* **2011**, *109*, 104502.
- [85] Campbell, I. H.; Crone, B. K. Improving an Organic Photodiode by Incorporating a Tunnel Barrier between the Donor and Acceptor Layers. *Applied Physics Letters* **2012**, *101*, 023301.
- [86] Petersen, A.; Ojala, A.; Kirchartz, T.; Wagner, T. A.; Würthner, F.; Rau, U. Field-Dependent Exciton Dissociation in Organic Heterojunction Solar Cells. *Physical Review B* **2012**, *85*, 245208.
- [87] Tress, W.; Petrich, A.; Hummert, M.; Hein, M.; Leo, K.; Riede, M. Imbalanced Mobilities Causing S-shaped IV Curves in Planar Heterojunction Organic Solar Cells. *Applied Physics Letters* **2011**, *98*, 063301.
- [88] Zhang, M. L.; Wang, H.; Tang, C. W. Hole-transport Limited S-shaped I-V Curves in Planar Heterojunction Organic Photovoltaic Cells. *Applied Physics Letters* **2011**, *99*, 213506.
- [89] Jenatsch, S.; Geiger, T.; Heier, J.; Kirsch, C.; Nuesch, F.; Paracchino, A.; Rentsch, D.; Ruhstaller, B.; Veron, A. C.; Hany, R. Influence of Chemically p-type Doped Active

- Organic Semiconductor on the Film Thickness Versus Performance Trend in Cyanine/C₆₀ Bilayer Solar Cells. *Science and Technology of Advanced Materials* **2015**, *16*, 035003.
- [90] Reichenberger, M.; Love, J. A.; Rudnick, A.; Bagnich, S.; Panzer, F.; Stradomska, A.; Bazan, G. C.; Nguyen, T. Q.; Köhler, A. The Effect of Intermolecular Interaction on Excited States in p-DTS(FBTTh₂)₂. *Journal of Chemical Physics* **2016**, *144*, 074904.
- [91] Unger, T.; Panzer, F.; Consani, C.; Koch, F.; Brixner, T.; Bäessler, H.; Köhler, A. Ultrafast Energy Transfer between Disordered and Highly Planarized Chains of Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV). *Acs Macro Letters* **2015**, *4*, 412-416.
- [92] Huang, Y.; Guo, X.; Liu, F.; Huo, L. J.; Chen, Y. N.; Russell, T. P.; Han, C. C.; Li, Y. F.; Hou, J. H. Improving the Ordering and Photovoltaic Properties by Extending π -Conjugated Area of Electron-Donating Units in Polymers with D-A Structure. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 3383-3389.
- [93] Lu, H. Y.; Akgun, B.; Russell, T. P. Morphological Characterization of a Low-Bandgap Crystalline Polymer:PCBM Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 870-878.
- [94] Peet, J.; Brocker, E.; Xu, Y. H.; Bazan, G. C. Controlled Beta-Phase Formation in Poly(9,9-di-n-octylfluorene) by Processing with Alkyl Additives. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 1882-1885.
- [95] Wan, Q.; Guo, X.; Wang, Z. Y.; Li, W. B.; Guo, B.; Ma, W.; Zhang, M. J.; Li, Y. F. 10.8% Efficiency Polymer Solar Cells Based on PTB7-Th and PC71BM via Binary Solvent Additives Treatment. *Advanced Functional Materials* **2016**, *26*, 6635-6640.
- [96] Yoon, S.; Ha, J.; Sim, K. M.; Cho, W.; Chung, D. S. Systematic Optimization of Low Bandgap Polymer/[6,6]-Phenyl C₇₀ Butyric Acid Methyl Ester Blend Photodiode via Structural Engineering. *Organic Electronics* **2016**, *35*, 17-23.
- [97] Zhang, S. Q.; Ye, L.; Hou, J. H. Breaking the 10% Efficiency Barrier in Organic Photovoltaics: Morphology and Device Optimization of Well-Known PBDTTT Polymers. *Advanced Energy Materials* **2016**, *6*, 1502529.
- [98] Lo, C. K.; Reynolds, J. R. Structural and Morphological Effects of Alkyl Side Chains on Flanking Thiophenes of Diketopyrrolopyrrole Polymers for Organic Photovoltaic Devices. *Polymer* **2016**, *99*, 741-747.
- [99] Jao, M. H.; Liao, H. C.; Su, W. F. Achieving a High Fill Factor for Organic Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 5784-5801.
- [100] Hedley, G. J.; Ward, A. J.; Alekseev, A.; Howells, C. T.; Martins, E. R.; Serrano, L. A.; Cooke, G.; Ruseckas, A.; Samuel, I. D. W. Determining the Optimum Morphology in High-Performance Polymer-Fullerene Organic Photovoltaic Cells. *Nature Communications* **2013**, *4*, 2867.

- [101] Street, R. A. Electronic Structure and Properties of Organic Bulk-Heterojunction Interfaces. *Advanced Materials* **2016**, *28*, 3814-3830.
- [102] Che, X. Z.; Xiao, X.; Zimmerman, J. D.; Fan, D. J.; Forrest, S. R. High-Efficiency, Vacuum-Deposited, Small-Molecule Organic Tandem and Triple-Junction Photovoltaic Cells. *Advanced Energy Materials* **2014**, *4*, 1400568.
- [103] Hanisch, J.; Wahl, T.; Wessendorf, C. D.; Ahlswede, E. Efficient Polymer Tandem Modules and Solar Cells by Doctor Blading. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 4771-4775.
- [104] Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2001**, *11*, 15-26.
- [105] Heeger, A. J. 25th Anniversary Article: Bulk Heterojunction Solar Cells: Understanding the Mechanism of Operation. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 10-28.
- [106] Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. Efficient Photodiodes from Interpenetrating Polymer Networks. *Nature* **1995**, *376*, 498-500.
- [107] Ariu, M.; Sims, M.; Rahn, M. D.; Hill, J.; Fox, A. M.; Lidzey, D. G.; Oda, M.; Cabanillas-Gonzalez, J.; Bradley, D. D. C. Exciton Migration in Beta-Phase Poly(9,9-dioctylfluorene). *Physical Review B* **2003**, *67*, 195333.
- [108] Scharber, M. C.; Sariciftci, N. S. Efficiency of Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells. *Progress in Polymer Science* **2013**, *38*, 1929-1940.
- [109] Halls, J. J. M.; Pichler, K.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. Exciton Diffusion and Dissociation in a Poly(p-phenylenevinylene)/C₆₀ Heterojunction Photovoltaic Cell. *Applied Physics Letters* **1996**, *68*, 3120-3122.
- [110] Haugeneder, A.; Neges, M.; Kallinger, C.; Spirkl, W.; Lemmer, U.; Feldmann, J.; Scherf, U.; Harth, E.; Gugel, A.; Müllen, K. Exciton Diffusion and Dissociation in Conjugated Polymer Fullerene Blends and Heterostructures. *Physical Review B* **1999**, *59*, 15346-15351.
- [111] Schwarz, C.; Bässler, H.; Bauer, I.; Koenen, J. M.; Preis, E.; Scherf, U.; Köhler, A. Does Conjugation Help Exciton Dissociation? A Study on Poly(p-phenylene)s in Planar Heterojunctions with C₆₀ or TNF. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 922-925.
- [112] Zhang, S. Q.; Ye, L.; Hou, J. H. Breaking the 10% Efficiency Barrier in Organic Photovoltaics: Morphology and Device Optimization of Well-Known PBTTT Polymers. *Advanced Energy Materials* **2016**, *6*.
- [113] Lu, L. Y.; Zheng, T. Y.; Wu, Q. H.; Schneider, A. M.; Zhao, D. L.; Yu, L. P. Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 12666-12731.

- [114] Park, S. H.; Roy, A.; Beaupre, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. Bulk Heterojunction Solar Cells with Internal Quantum Efficiency Approaching 100%. *Nature Photonics* **2009**, *3*, 297-303.
- [115] Westacott, P.; Tumbleston, J. R.; Shoaee, S.; Fearn, S.; Bannock, J. H.; Gilchrist, J. B.; Heutz, S.; deMello, J.; Heeney, M.; Ade, H.; et al. On the Role of Intermixed Phases in Organic Photovoltaic Blends. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6*, 2756-2764.
- [116] Tress, W.; Leo, K.; Riede, M. Effect of Concentration Gradients in ZnPc:C₆₀ Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, *95*, 2981-2986.
- [117] Holzmueller, F.; Wilde, L.; Wolzl, F.; Koerner, C.; Vandewal, K.; Leo, K. Co-evaporant Induced Crystallization of Zinc Phthalocyanine:C₆₀ Blends for Solar Cells. *Organic Electronics* **2015**, *27*, 133-136.
- [118] Kovacic, P.; Assender, H. E.; Watt, A. A. R. Morphology Control in Co-Evaporated Bulk Heterojunction Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2013**, *117*, 22-28.
- [119] Collins, B. A.; Gann, E.; Guignard, L.; He, X.; McNeill, C. R.; Ade, H. Molecular Miscibility of Polymer-Fullerene Blends. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 3160-3166.
- [120] Sakai, J.; Taima, T.; Yamanari, T.; Saito, K. Annealing Effect in the Sexithiophene:C70 Small Molecule Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, *93*, 1149-1153.
- [121] Kim, M.; Park, S.; Ryu, D. Y.; Kim, K. Improving Thermal Stability of Organic Photovoltaics via Constructing Interdiffused Bilayer of Polymer/Fullerene. *Polymer* **2016**, *103*, 132-139.
- [122] Synooka, O.; Eberhardt, K. R.; Singh, C. R.; Hermann, F.; Ecke, G.; Ecker, B.; von Hauff, E.; Gobsch, G.; Hoppe, H. Influence of Thermal Annealing on PCDTBT: PCBM Composition Profiles. *Advanced Energy Materials* **2014**, *4*, 1300981.
- [123] Campbell, A. R.; Hodgkiss, J. M.; Westenhoff, S.; Howard, I. A.; Marsh, R. A.; McNeill, C. R.; Friend, R. H.; Greenham, N. C. Low-Temperature Control of Nanoscale Morphology for High Performance Polymer Photovoltaics. *Nano Letters* **2008**, *8*, 3942-3947.
- [124] Wei, H. X.; Li, Y. Q.; Chen, X. Y.; Lee, C. S.; Tang, J. X. Annealing-Induced Phase Separation in Small-Molecular Bulk Heterojunctions. *Organic Electronics* **2014**, *15*, 2810-2816.
- [125] Ma, W. L.; Yang, C. Y.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 1617-1622.
- [126] Qu, D. L.; Guo, R. D.; Yue, S. Z.; Wu, Y. K.; Yan, P. R.; Cheng, G. Planar Heterojunction Organic Photovoltaic Cells Based on Tetramethyl Substituted Copper(II)

- Phthalocyanine Treated with Thermal Annealing. *Journal of Physics D-Applied Physics* **2014**, *47*, 415104.
- [127] Treat, N. D.; Mates, T. E.; Hawker, C. J.; Kramer, E. J.; Chabiny, M. L. Temperature Dependence of the Diffusion Coefficient of PCBM in Poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules* **2013**, *46*, 1002-1007.
- [128] Treat, N. D.; Brady, M. A.; Smith, G.; Toney, M. F.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J.; Chabiny, M. L. Interdiffusion of PCBM and P3HT Reveals Miscibility in a Photovoltaically Active Blend. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 82-89.
- [129] Chen, D.; Liu, F.; Wang, C.; Nakahara, A.; Russell, T. P. Bulk Heterojunction Photovoltaic Active Layers via Bilayer Interdiffusion. *Nano Letters* **2011**, *11*, 2071-2078.
- [130] Müller, T. *Diffusion und Strukturbildung von C₆₀-Fullerenen in Vielschichtsystemen Organischer Halbleitermaterialien*. Masterarbeit **2016**, Universität Bayreuth.
- [131] Fischer, F. *Untersuchung des Einflusses von Kettenkonformationen und der Filmmorphologie von Organischen Halbleitern auf die Diffusion von C₆₀-Molekülen mittels Lumineszenzspektroskopie*. Masterarbeit **2014**, Universität Bayreuth.
- [132] Meschede, D. *Gerthsen Physik - Die Ganze Physik zum 21. Jahrhundert - 23. Auflage* **2005**.
- [133] Smoluchowski, M. V. Über Brownsche Molekularbewegung unter Einwirkung äußerer Kräfte und deren Zusammenhang mit der Verallgemeinerten Diffusionsgleichung. *Annalen der Physik* **1916**, *353*, 1103-1112.
- [134] Chandrasekhar, S. Stochastic Problems in Physics and Astronomy. *Reviews of Modern Physics* **1943**, *15*, 1-89.
- [135] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C₆₀ - Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
- [136] Chen, S. H.; Chou, H. L.; Su, A. C.; Chen, S. A. Molecular Packing in Crystalline Poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene). *Macromolecules* **2004**, *37*, 6833-6838.
- [137] George, S. C.; Thomas, S. Transport Phenomena through Polymeric Systems. *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 985-1017.
- [138] Hu, W. *Polymer Physics. A Molecular Approach*. Wien, Springer Verlag, **2013**.
- [139] Berens, A. R.; Hopfenberg, H. B. Diffusion of Organic Vapors at Low Concentrations in Glassy PVC, Polystyrene, and PMMA. *Journal of Membrane Science* **1982**, *10*, 283-303.
- [140] Song, P.; Li, Y. Z.; Ma, F. C.; Pullerits, T.; Sun, M. T. Photoinduced Electron Transfer in Organic Solar Cells. *Chemical Record* **2016**, *16*, 734-753.

- [141] Knauer, P. *Crosslinkable Low Bandgap Polymers for Organic Solar Cells*. Dissertation **2016**, Universität Bayreuth.
- [142] Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G. P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 3597-3602.
- [143] Laquai, F.; Andrienko, D.; Mauer, R.; Blom, P. W. M. Charge Carrier Transport and Photogeneration in P3HT:PCBM Photovoltaic Blends. *Macromolecular Rapid Communications* **2015**, *36*, 1001-1025.
- [144] Marrocchi, A.; Lanari, D.; Facchetti, A.; Vaccaro, L. Poly(3-hexylthiophene): Synthetic Methodologies and Properties in Bulk Heterojunction Solar Cells. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 8457-8474.
- [145] Mehmood, U.; Al-Ahmed, A.; Hussein, I. A. Review on Recent Advances in Polythiophene Based Photovoltaic Devices. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2016**, *57*, 550-561.
- [146] Jung, J. W.; Jo, J. W.; Jung, E. H.; Jo, W. H. Recent Progress in High Efficiency Polymer Solar Cells by Rational Design and Energy Level Tuning of Low Bandgap Copolymers with Various Electron-Withdrawing Units. *Organic Electronics* **2016**, *31*, 149-170.
- [147] Liu, C.; Wang, K.; Gong, X.; Heeger, A. J. Low Bandgap Semiconducting Polymers for Polymeric Photovoltaics. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 4825-4846.
- [148] Kang, H.; Kim, G.; Kim, J.; Kwon, S.; Kim, H.; Lee, K. Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells: Five Core Technologies for Their Commercialization. *Advanced Materials* **2016**, *28*, 7821-7861.
- [149] Zhang, Q. T.; Tour, J. M. Alternating Donor/Acceptor Repeat Units in Polythiophenes. Intramolecular Charge Transfer for Reducing Band Gaps in Fully Substituted Conjugated Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 5355-5362.
- [150] Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. A Low-Bandgap Poly(2,7-carbazole) Derivative for Use in High-Performance Solar Cells. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2295-2300.
- [151] Cheng, Y. J.; Yang, S. H.; Hsu, C. S. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5868-5923.
- [152] Zhang, Z. G.; Wang, J. Z. Structures and Properties of Conjugated Donor-Acceptor Copolymers for Solar Cell Applications. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 4178-4187.
- [153] Anant, P.; Mangold, H.; Lucas, N. T.; Laquai, F.; Jacob, J. Synthesis and Characterization of Donor-Acceptor Type 4,4'-bis(2,1,3-benzothiadiazole)-based Copolymers. *Polymer* **2011**, *52*, 4442-4450.

3. Überblick über die Publikationen

Die vorliegende Doktorarbeit beschäftigt sich mit der Ladungsträger-Dissoziation, Rekombination und der Fulleren-Diffusion in organischen Donor-Akzeptor Solarzellen aus Lowbandgap-Polymeren als Donor und Fullerenen als Akzeptor. Die Schwerpunkte während der Promotion lagen bei der Herstellung und Konzeptionierung bekannter und neuer organischer Solarzellen, der Charakterisierung durch geeignete elektrische und spektroskopische Messmethoden und der Interpretation der Daten. Der Fokus lag dabei auf etablierten Lowbandgap-Polymeren der PCDTBT-Familie, neuartigen PCDTBT-Derivaten aus der Zusammenarbeit mit der Makromolekularen Chemie I, PCPDTBT, PFDTBT und ähnlichen Lowbandgap-Polymeren. PCDTBT als bekannter Polymer-Donor liefert in Kombination mit C₆₀ oder PCBM eine hohe Effizienz. Wie in Kapitel 2 bereits angesprochen, wurde PCDTBT bei der Suche nach immer effizienteren Materialien von der Chemie entwickelt und zum Teil nach dem „Screening-Prinzip“ entdeckt. Die genauen Ursachen für die hohe Effizienz, die physikalischen Prozesse, die bei der Ladungsträger-Trennung in der Solarzelle ablaufen, sowie morphologische Fragen, welche die Grenzfläche von Donor und Akzeptor betreffen, sind zum Teil noch ungeklärt. Für eine gezielte Weiterentwicklung der organischen Photovoltaik ist jedoch die Beantwortung dieser Fragen erforderlich, was im Gesamtzusammenhang das Ziel dieser Dissertation und jeder einzelnen Publikation darstellt.

Wie in Abbildung 8 schematisiert, setzt sich diese kumulative Dissertation aus sechs Manuskripten zusammen und kann allgemein in zwei Teilbereiche untergliedert werden. Der erste Teilbereich beschäftigt sich mit grundlegenden physikalischen Untersuchungen der Ladungsträger-Dissoziation und Rekombination auf „molekularer“ Ebene. Dabei werden grundlegende Trennungs- und Rekombinationsmechanismen beleuchtet. Im Vordergrund stehen (i) die intrinsische Trennung im Donor bzw. Akzeptor, (ii) die extrinsische Trennung an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche sowie (iii) die Ladungsträger-Rekombination als wichtiger Verlustprozess in organischen Solarzellen. Betrachtet wird dabei der Einfluss der Quantenenergie des Anregungslichts auf die Delokalisation und Dissoziation von angeregten Zuständen auf dem Donor und dem Akzeptor oder von CT-Zuständen an der Grenzfläche. Auch der Einfluss der Lichtintensität sowie der Donor-Schichtdicke wird dabei berücksichtigt. Im zweiten Teilbereich werden Prozesse untersucht, welche die Grenzflächen-Morphologie von Donor und Akzeptor und damit auch die Trennungs- und Rekombinationsmechanismen beeinflussen. In dieser, im Vergleich zum ersten Teilbereich, „makroskopischen“ Studie wird die Fulleren-Diffusion bzw. Kristallisation in einer Matrix aus organischen Halbleitern betrachtet, was bei der Grenzflächen-Bildung und -Änderung in organischen Zweischicht- und Blend-Solarzellen eine entscheidende Rolle spielt. Die Grenzfläche ist, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, eines der wichtigsten Elemente für eine hohe Effizienz und bildet daher neben den elementaren Ladungsträger-Dissoziations- und Rekombinationsprozessen auf molekularer Ebene das zweite Standbein organischer Photovoltaik, das es zu untersuchen gilt.

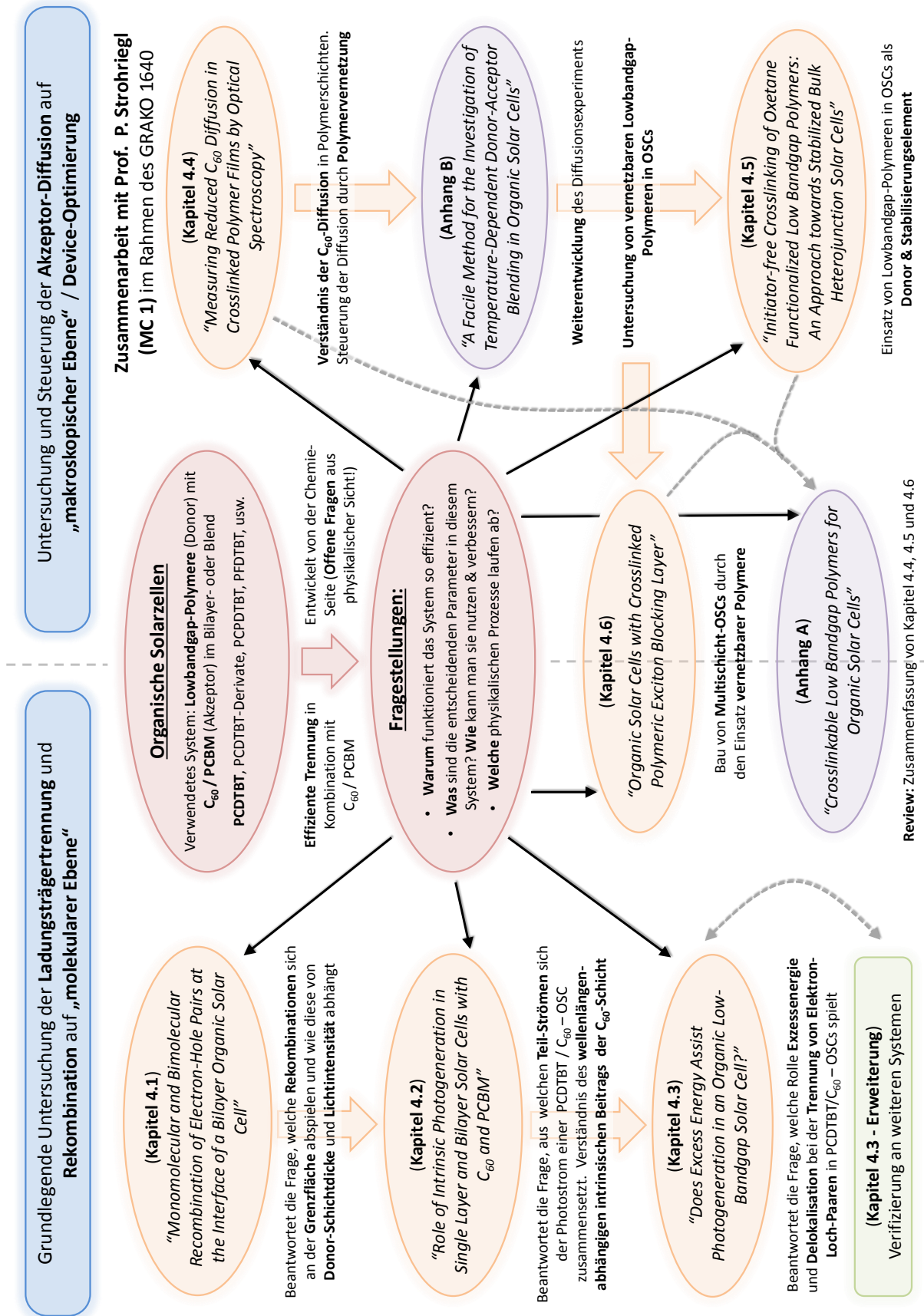


Abbildung 8: Schematische Übersicht der Publikationen in Kapitel 4 und deren Zusammenhänge.

Auf die einzelnen Publikationen beider Bereiche soll im Folgenden in zwei Schritten eingegangen werden. Dabei erfolgt in Kapitel 3.1 für jede Publikation zuerst die Vorstellung der zentralen Fragestellung, eine Einordnung in den Gesamtzusammenhang dieser Doktorarbeit und der organischen Photovoltaik im Allgemeinen sowie eine kurze Beschreibung des Inhalts. Im Vordergrund stehen dabei die Verknüpfungen zwischen den einzelnen Publikationen, sowohl aus theoretischer, als auch aus experimenteller Sicht. Im Anschluss wird in Kapitel 3.2 jede Publikation im Detail vorgestellt. Dabei werden die physikalischen Kernaussagen zusammengefasst und die verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt.

3.1. Zentrale Fragestellung, Verknüpfung der Publikationen und Einordnung in den Gesamtzusammenhang

Für die hohe Effizienz einer organischen Solarzelle sind gemäß Kapitel 2.2 nicht nur die Trennungsprozesse der Ladungsträger selbst, sondern auch verschiedene Rekombinationsmechanismen ein wichtiger Faktor. Auch getrennte Ladungen können nur dann zum Photostrom beitragen, wenn Elektron und Loch an den entsprechenden Elektroden extrahiert werden können. Auf dem Weg zu den Elektroden besteht jedoch die Möglichkeit, dass die Ladungsträger entweder mit ihrem eigenen Partner oder mit einem anderen Partner rekombinieren. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, spricht man im ersten Fall von monomolekularer Rekombination, auch bekannt als geminale Rekombination, und im zweiten von bimolekularer Rekombination, die in diesem Zusammenhang als nicht-geminale Rekombination bezeichnet wird. In beiden Fällen stehen die Ladungsträger nach der Rekombination nicht mehr zur Verfügung und können damit keinen Beitrag zum Photostrom der Solarzelle leisten. Aus diesem Grund ist es wichtig die Rekombinationsmechanismen zu verstehen, um sie idealerweise zu verhindern oder wenigstens zu reduzieren und damit eine höhere Effizienz in organischen Solarzellen zu ermöglichen. Die in Kapitel 4.1 präsentierte Publikation beantwortet die Frage, wie die Ladungsträger-Rekombination den Füllfaktor von Zweischicht-Solarzellen aus Lowbandgap-Polymeren und Fullerenen beeinflusst. Dabei wird der Wettbewerb zwischen der geminalen Rekombination, der nicht-geminalen Rekombination und der Ladungsträger-Extraktion an den Elektroden in Abhängigkeit der Donor-Schichtdicke, der Lichtintensität und der Ladungsträger-Mobilität untersucht. Die Messung der Solarzelle bei geringer Lichtintensität führt dabei zu einer geringen Dichte an Elektron-Loch-Paaren und ermöglicht damit, lediglich die geminale Rekombination zu betrachten. In der Publikation wird gezeigt, dass durch Rückdiffusion der Ladungsträger eine Rekombination auch nach Verlassen des Coulombradius noch möglich ist. Der Einfluss der GR wird, wie in Kapitel 2.2 erwähnt, in der Literatur oft vernachlässigt und ist im Detail nicht verstanden. Kapitel 4.1 schafft ein erweitertes Bild der Rekombinationsarten in Zweischicht-Solarzellen und schließt diese Lücke.

In weiterführenden theoretischen Studien, die auf diesem Wissen aufbauen, wurde durch Monte-Carlo-Simulationen gezeigt, dass die Rekombination auch von der Delokalisierung der Ladungsträger, der Dimensionalität des Ladungstransports und dem Verhältnis der Ladungsträger-Mobilitäten von Donor und Akzeptor abhängt. Neben der Rekombination an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche ist die Dissoziation der Ladungsträger der wichtigste Parameter in organischen Solarzellen. Es stellt sich heraus, dass die Delokalisierung nicht nur für die Rekombination, sondern auch für die Trennung von Ladungsträgern eine wichtige Rolle spielt, weswegen sie im weiteren Verlauf dieser Doktorarbeit genauer beleuchtet wird. Betrachtet wurden dabei sowohl der Donor, der Akzeptor, als auch die Donor-Akzeptor-Grenzfläche, um ein vollständiges Bild für organische Solarzellen aus Lowbandgap-Polymeren und Fullerenen zu schaffen.

Als Akzeptor in Zweischicht-Solarzellen wird häufig C_{60} in aufgedampfter Form verwendet, während in Blend-Solarzellen, die aus Lösung aufgebracht werden, PCBM zum Einsatz kommt. Fullerene wurden auch in dieser Arbeit als Akzeptor eingesetzt. Die in Kapitel 4.2 präsentierte Publikation zeigt, dass gegenüber den meisten anderen Akzeptor-Materialien in Fulleren-Schichten bereits ohne Donor-Akzeptor-Grenzfläche Ladungen mit einer nicht vernachlässigbaren Effizienz generiert werden, was als intrinsische Ladungsträger-Dissoziation bezeichnet wird und bereits von Molekülkristallen wie Anthracen bekannt ist (siehe Kapitel 2.2). Die in Kapitel 4.2 präsentierte Publikation setzt sich mit dieser intrinsischen Ladungsträger-Dissoziation in Filmen aus C_{60} bzw. PCBM auseinander. Unter anderem soll gezeigt werden, welchen Einfluss die Delokalisation auf die intrinsische Erzeugung von Ladungsträgern in Fulleren-Schichten hat und wie intrinsische Trennungsmechanismen die Gesamteffizienz von Zweischicht-Solarzellen beeinflussen. Im Vordergrund steht die Frage, ob dabei eine Korrelation zur Anregungsenergie des eingestrahlten Lichts besteht. Aus der Publikation geht hervor, dass die Delokalisation der Ladungsträger eine wichtige Rolle bei der Dissoziation spielt und eine klare Korrelation zur Anregungsenergie des eingestrahlten Lichts besteht. In Fulleren-Schichten können je nach Anregungsenergie entweder stark gebundene Frenkel-Exzitonen oder schwächer gebundene CT-Zustände erzeugt werden. Die Publikation belegt, dass diese CT-Zustände, im Gegensatz zu lokalisierten Frenkel-Exzitonen, aufgrund ihrer Delokalisation leichter getrennt werden können. Das Resultat ist eine starke Abhängigkeit der intrinsischen Ladungsträgererzeugung von der Anregungsenergie. Der gesamte Photostrom einer Donor-Akzeptor-Solarzelle unter Beleuchtung resultiert also wie oft angenommen nicht nur von der Donor-Akzeptor-Grenzfläche, sondern addiert sich aus dem an der Grenzfläche generierten Photostrom und dem intrinsischen Photostrom der C_{60} Schicht bzw. der PCBM-Domänen in Blend-Solarzellen. Der intrinsische Beitrag der in dieser Arbeit verwendeten Donor-Materialien ist zwar vorhanden, aber vernachlässigbar, wie in Kapitel 4.2 und 4.3 nachgewiesen wird. Studiert man den Mechanismus der Ladungsträger-Dissoziation durch die Messung und Analyse der feldabhängigen externen Quanteneffizienz (EQE), einer wichtigen Methode innerhalb dieser Arbeit, muss berücksichtigt werden, dass sich beide Trennungsprozesse in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge überlagern können.

Hinweise auf diese Überlagerung liefern auch die Ergebnisse von Kapitel 4.1. Für ein klares Verständnis und eine fehlerfreie Studie der Ladungsträgererzeugung in Lowbandgap-Polymer-Fulleren-Solarzellen müssen jedoch beide Trennungsmechanismen einzeln auflösbar sein, um die feldabhängige EQE richtig zu interpretieren. Den Schlüssel zur Umsetzung dieses Ziels stellen die Ergebnisse von Kapitel 4.2 dar. Die Ergebnisse ermöglichen eine saubere Studie der Ladungsträger-Dissoziation in Abhängigkeit der Delokalisation und der Anregungsenergie, wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch deutlich wird.

Wie aus der Publikation in Kapitel 4.3 hervorgeht, kann nicht nur im Akzeptor, sondern auch im Donor eine intrinsische Trennung stattfinden. Komplementär zu den Ergebnissen der Fulleren-Studie präsentiert Kapitel 4.3 intrinsische Messungen an Lowbandgap-Polymeren. Dabei soll die Frage beantwortet werden, welchen Einfluss Lowbandgap-Polymere selbst auf die Gesamteffizienz von Zweischicht- oder Blend-Solarzellen haben. Gegenüber vielen anderen Polymerklassen besitzen Lowbandgap-Polymere selbst einen Donor-Akzeptor-Charakter, der eine intrinsische Generation von Ladungsträgern unterstützt. Es wird gezeigt, dass in diesem System analog zu Kapitel 4.2 die Anregung in höherenergetische Zustände mit einer stärkeren Delokalisation und folglich einer effizienteren Ladungsträger-Dissoziation einhergeht. Neben dieser Gemeinsamkeit unterscheiden sich, im Vergleich zu Fulleren-Schichten, jedoch sowohl der intrinsische Trennungsmechanismus, als auch die Abhängigkeit des intrinsischen Photostroms von der Anregungsenergie. Des Weiteren ist der intrinsische Photostrom einer Lowbandgap-Polymerschicht um eine Größenordnung kleiner als der einer C_{60} -Schicht, was durch die Ergebnisse in Kapitel 4.3 belegt wird. Der intrinsische Beitrag der Polymerschicht zum gesamten Photostrom einer Lowbandgap-Fulleren-Solarzelle ist daher vernachlässigbar und muss bei feldabhängigen Untersuchungen, anders als bei C_{60} , nicht explizit berücksichtigt werden. Durch Betrachtung der intrinsischen Trennung in Lowbandgap-Polymeren konnte außerdem gezeigt werden, dass diese erst in Kombination mit einem Akzeptor ihr volles Potential ausschöpfen können. Während C_{60} , wie in Kapitel 4.2 gezeigt, auch ohne Heterojunction CT-Zustände bilden und trennen kann, ist dies in einem amorphen Lowbandgap-Polymerfilm gemäß Kapitel 4.3 nicht effizient möglich. Für die effiziente Trennung von Anregungen auf der Polymerkette ist ein Akzeptor nötig, mit dessen Hilfe ein CT-Zustand gebildet und auch dissoziiert werden kann. Allgemein führt dieser Sachverhalt dazu, dass Lowbandgap-Polymere meist in Blend-Solarzellen eingesetzt werden. Die maximale Durchmischung von Donor und Akzeptor in der Blend-Morphologie führt durch die große Donor-Akzeptor-Grenzfläche zu einer effizienten Bildung von CT-Zuständen.

Neben den intrinsischen Trennungsmechanismen in der Donor- bzw. Akzeptor-Schicht spielt in einer Lowbandgap-Polymer-Fulleren-Solarzelle aus den genannten Gründen die Trennung an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche (Heterojunction) die wichtigste Rolle für die Effizienz. Wie bereits beschrieben, bilden sich an der Grenzfläche CT-Zustände aus, bei denen das Elektron des angeregten Polymers auf ein C_{60} -Molekül übergeht und sich mit dem Loch, das

auf der Polymerkette zurückbleibt, noch in einem intermolekularen gebundenen Zustand befindet (siehe Kapitel 2.2). Die Trennung dieses ladungsseparierten CT-Zustandes gilt es zu erforschen, zu verstehen und zu verbessern. Eine Möglichkeit für eine erleichterte Trennung von Elektron und Loch besteht darin, dass die Exzess-Photonenenergie, die beim Übertrag des Elektrons vom angeregten Donor zum Akzeptor dissipiert wird, in ein stärker delokalisiertes, schwächer gebundenes Elektron-Loch-Paar resultiert. Die Frage, ob dabei eine erhöhte Anregungsenergie, die zu höherenergetischen, leichter trennbaren CT-Zuständen führen kann, eine effizienzsteigernde Wirkung aufweist, zählt als zentrale Fragestellung im Bereich der organischen Photovoltaik und wird kontrovers diskutiert. Diese zentrale Frage wird mit der Publikation in Kapitel 4.3 für ein System aus Lowbandgap-Polymeren und C_{60} in Zweischicht-Solarzellen beantwortet. Für diese Studie wurden bewusst die beiden Lowbandgap-Polymere PCDTBT und PCPDTBT verwendet. Ihr Absorptionsspektrum weist zwei klar voneinander getrennte Absorptionspeaks bei hoher und niedriger Anregungsenergie auf und bietet damit die praktische Möglichkeit, unter Verwendung ein und derselben Solarzelle den Einfluss hoher und niedriger Anregungsenergien auf die externe bzw. interne Quanteneffizienz zu studieren. Der experimentelle Befund in Kapitel 4.3 belegt durch feldabhängige Messung der EQE, dass sowohl für PCDTBT, als auch für PCPDTBT als Donormaterial durch Anregung in den hochenergetischen Absorptionspeaks die Ladungsträger-Trennung erleichtert wird. Dies konnte durch die Sättigung des Photostroms bei kleineren elektrischen Feldern belegt werden. Eine geringere Sättigungsfeldstärke wiederum ist meist mit einem größeren Elektron-Loch-Abstand zu interpretieren, was letztlich für eine erleichterte Trennung verantwortlich ist. Die vibronische Exzessenergie zeigt dabei keine Auswirkungen auf die Sättigung des Photostroms. In einer Erweiterung zur Publikation in Kapitel 4.3 konnte die Abhängigkeit der Sättigungsfeldstärke von der Anregungsenergie durch weitere, auf die physikalische Fragestellung zugeschnittene Messungen reproduziert und untermauert werden. Durch die Wahl einer dünnen Akzeptor-Schicht aus C_{60} in einer PCDTBT-Zweischicht-Solarzelle konnten hier intrinsische Einflüsse des C_{60} unterdrückt werden, was eine genauere Bestimmung der Sättigungsfeldstärke in Abhängigkeit der Anregungsenergie möglich machte. Der experimentelle Befund konnte in Kapitel 4.3 außerdem durch computerbasierte Simulationen bestätigt werden. Durch die graphische Visualisierung der Elektron- und Loch-Dichten konnten Aussagen über die Delokalisation und den Einfluss der Exzessenergie getroffen werden. Vergleicht man einen Komplex aus Polymer und PCBM bei niedrigen und hohen Anregungsenergien, zeigt sich für „heiße“ Anregungen des Polymers (hohe Anregungsenergie) nicht nur eine Delokalisation über die ganze Polymerkette, sondern auch eine Delokalisation, die sich über das benachbarte Fulleren erstreckt (siehe dazu Kapitel 4.3). Durch diese Rechnungen konnte belegt werden, dass die Anregung höherenergetischer elektronischer Donor-Zustände klare Auswirkungen auf die Größe des zu dissoziierenden Elektron-Loch-Paares hat und dass dabei auch der Akzeptor eine wichtige Rolle spielt.

Das Bild der intrinsischen Ladungsträger-Trennung, in dem durch Delokalisation die Trennung der Ladungsträger erleichtert wird, kann damit auch auf die Trennung an der

Donor-Akzeptor-Grenzfläche übertragen werden. Trotz unterschiedlicher Trennungsmechanismen innerhalb des Donors, des Akzeptors und an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche lässt sich die Delokalisation der Ladungsträger und die Anregung in höhere energetische Zustände als globale Größe festhalten, welche eine effiziente Ladungsträger-Dissoziation begünstigt. Hinsichtlich der Anregung in höherenergetische Zustände ist der Einfluss in Solarzellen aus Lowbandgap-Polymeren jedoch klein. Wie mit der Publikation in Kapitel 4.3 gezeigt, befindet sich der Photostrom bereits ohne extern angelegte Spannung größtenteils in Sättigung, was durch einen, in diesen Materialsystemen schwach gebundenen CT-Zustand erklärt wird. Die Anregung des Donors in „heiße“ Zustände führt zwar über die Delokalisation zu einer weiteren Erleichterung der Dissoziation, jedoch können auch CT-Zustände, die ihren Ursprung in „kalten“ Zuständen haben, leicht getrennt werden. Dies wird damit begründet, dass bereits das interne elektrische Feld („Built-in-Field“) einer Lowbandgap-Polymer-Fulleren-Solarzelle genügt, um das gebundene Elektron aus dem Coulombpotential des Lochs zu lösen und zu dissoziieren. Dies beantwortet letztlich die zu Beginn dieses Kapitels gestellte Frage, warum Lowbandgap-Polymere als Donor in organischen Solarzellen in Kombination mit Fullerenen so gut funktionieren.

Nach dieser Untersuchung der elementaren Dissoziations- und Rekombinationsprozesse werden in den Abschnitten 4.4, 4.5 und 4.6 die Publikationen vorgestellt, die der Struktur- und Grenzflächenbildung in Donor-Akzeptor-Solarzellen nachgingen. Wie in Kapitel 2.3 behandelt, spielt die Diffusion von Fullerenen der Akzeptorschicht in die darunter liegende Donorschicht aus Polymeren eine entscheidende Rolle für die Effizienz einer Donor-Akzeptor-Solarzelle. So kommen bei organischen Zweischicht-Solarzellen häufig Annealing-Schritte zur Effizienzsteigerung zum Einsatz, bei denen durch thermische Aktivierung bewusst eine Eindiffusion von C_{60} zur Vergrößerung der Donor-Akzeptor Grenzfläche induziert wird. Die „Kunst im Annealen“ organischer Zweischicht-Solarzellen aus experimenteller Sicht liegt nun darin, die Annealing-Parameter so zu wählen, dass die Eindiffusion von C_{60} zu einer optimalen Donor-Akzeptor-Grenzfläche führt. Wie in Kapitel 2.3 vorgestellt, versteht man unter einer optimalen Donor-Akzeptor-Grenzfläche den Kompromiss aus Grenzflächen-Maximierung und Erhalt der Perkolationspfade für einen effizienten Abtransport der Ladungsträger. Diese Grenzflächenstruktur stellt einen Hybrid aus einer Blend- und einer planaren Zweischicht-Solarzelle dar. Für die Umsetzung bedarf es einer geschickten Kombination von Annealing-Temperatur und Annealing-Zeit, die meistens auf experimentellen, effizienz-basierten Erfahrungswerten beruht und sich in den seltensten Fällen auf das Diffusionsverhalten von C_{60} bezieht. Aus diesem Grund stellt sich die zentrale Frage, wie die Diffusion von Fullerenen untersucht und kontrolliert werden kann. Die Publikation in Kapitel 4.4 präsentiert erstmals einen neuartigen spektroskopischen Aufbau, der eine quantitative Studie der Diffusion von C_{60} -Molekülen durch eine Polymerschicht ermöglicht. Das Prinzip beruht dabei auf einem spektroskopischen Ansatz und einer Probengeometrie mit Dreischichtaufbau. Die Basis des Experiments bildet eine dünne fluoreszierende Sensorschicht aus MEHPPV, auf die eine Transportschicht aus dem zu untersuchenden Polymer aufgebracht wird. Diese Probe wird durch Verwendung einer Aufdampfmaske halbseitig mit C_{60} bedampft. Im Experiment wird

nun von beiden Probenhälften die Photolumineszenz der Sensorschicht gemessen und miteinander verglichen. Durch Erhöhung der Temperatur werden auf der mit C_{60} bedampften Seite zunehmend C_{60} -Moleküle in die Transportschicht injiziert, welche durch die Transportschicht bis hin zur Sensorschicht diffundieren. Die Ankunft der C_{60} -Moleküle an der Sensorschicht ist durch das Einsetzen eines Quenchings der Sensorschicht-Photolumineszenz auf dieser Seite begleitet. Verrechnet man diese Ankunftszeit mit der Dicke der Transportschicht, kann der Diffusionskoeffizient der C_{60} -Moleküle in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt werden. Genauere experimentelle Details dieser Messmethode sind Kapitel 4.4 und der Zusammenfassung in Kapitel 3.2 zu entnehmen.

Unter Verwendung dieser neuen Messmethode soll die Frage beantwortet werden, wie die Polymervernetzung das Diffusionsverhalten von C_{60} beeinflusst. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe vernetzbarer Polyfluorene synthetisiert, die an den Seitenketten funktionelle Acrylatgruppen tragen. Durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht und Verwendung eines Initiators gehen die Acrylatgruppen unterschiedlicher Polymerketten oder Kettensegmente eine chemische Bindung ein, was zu einem stabilen Netzwerk führt. Die Dichte dieses Netzwerkes, welche im weiteren Verlauf als Vernetzungsgrad bezeichnet wird, wurde über den Anteil der Acrylatgruppen im jeweiligen Polymer gesteuert und variiert. Im Vordergrund stand dabei die Frage, ob durch die Vernetzung der Seitenketten eines Polymers die Diffusion von C_{60} gebremst werden kann und wie der Diffusionskoeffizient vom Vernetzungsgrad des Polymers abhängt. Durch die Ergebnisse in Kapitel 4.4 konnte gezeigt werden, dass ein Acrylatgruppen-Anteil von 100% den Diffusionskoeffizienten von C_{60} bei einer Temperatur von 140°C im Vergleich zur unvernetzten Referenz um drei Größenordnungen absenkt. Eine Unterdrückung der C_{60} -Diffusion durch Polymervernetzung ist folglich möglich und konnte durch diese Publikation experimentell nachgewiesen werden.

Dieses Ergebnis spielt vor allem für Blendsolarzellen eine wichtige Rolle. Wie im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch präzisiert wird, führt die Diffusion von Fullerenen, in diesem Fall PCBM, zu einer Aggregation und damit zur Bildung größerer PCBM-Domänen im Blend. Dies wiederum hat eine Entmischung des Blend-Systems zur Folge. Eine Entmischung führt zur Abnahme der Donor-Akzeptor-Grenzfläche und damit zu einer sinkenden Effizienz. Während in Zweischicht-Solarzellen die Diffusion von C_{60} eine effizienzsteigernde Wirkung aufweist, führt die Diffusion in Blend-Systemen folglich zu einer Abnahme der Effizienz. Diese Thematik wird insbesondere dann wichtig, wenn Blend-Solarzellen einer dauerhaft erhöhten Temperatur ausgesetzt sind, beispielsweise durch Lichteinstrahlung beim späteren Einsatz auf dem Dach oder an Hausfassaden. Für die Anwendbarkeit der effizienten Blend-Morphologie stellt folglich ein funktionierendes Konzept zur Stabilisierung eine wichtige Voraussetzung dar. Die in Kapitel 4.4 präsentierte Absenkung des Diffusionskoeffizienten um drei Größenordnungen motiviert den Ansatz, die Stabilisierung des Blend-Systems durch Polymervernetzung vorzunehmen. Die Umsetzung dieses Ansatzes wird in der weiterführenden Publikation in Kapitel 4.5 präsentiert.

Durch die Ergebnisse in Kapitel 4.4 und die Möglichkeit, temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten unterschiedlicher Materialien zu bestimmen, soll in Zukunft die Suche nach geeigneten Annealing-Schritten für organische Zweischicht-Solarzellen leichter und präziser gemacht werden. Auch die Frage, wie durch Polymervernetzung und geeignete Vernetzungsgrade die Diffusion von C₆₀ oder PCBM unterdrückt werden kann, wurde durch die Ergebnisse in Kapitel 4.4 beantwortet und liefert in Blend-Solarzellen eine interessante Anwendung.

Die neuartige Messmethode zur Bestimmung von C₆₀-Diffusionskoeffizienten in einer Polymermatrix stößt jedoch in ihrer Anwendbarkeit und Übertragbarkeit auf andere Materialsysteme an Grenzen, die in Kapitel 4.4 aufgezeigt werden. Das Diffusions-Experiment beruht auf der Photolumineszenz der Sensorschicht, welche gemäß Kapitel 4.4 immer gegenüber der Photolumineszenz der Transportschicht rotverschoben sein muss. Nur so kann bei der Messung der Photolumineszenz sichergestellt werden, dass allein das Signal des Sensors detektiert wird und keine Überlagerung mit dem Transportschicht-Signal das Ergebnis verfälscht. Aus diesem Grund ist es schwierig, beispielsweise Lowbandgap-Polymere wie PCDTBT auf ihr Diffusionsverhalten zu untersuchen, weil diese selbst eine Photolumineszenz besitzen, die bei ca. 1.77 eV (700 nm) liegt (siehe Kapitel 2.4). In diesem Fall wäre ein Sensormaterial nötig, das in einem noch niedrigeren Energiebereich eine ausreichend starke Photolumineszenz besitzt, welche auch experimentell messbar ist. Gleichzeitig müsste dieses Sensormaterial unlöslich sein, um durch das Aufbringen der Transportschicht nicht wieder abgelöst zu werden. Diese hohen Anforderungen erschweren es, ein passendes Materialsystem für die Sensorschicht eines erweiterten Diffusions-Experiments zu finden. Im Allgemeinen bereitet das schichtweise Aufbringen zweier aus Lösung gespincoateter Filme große Probleme. Die Unlöslichkeit der in Kapitel 4.4 verwendeten Sensorschicht aus MEHPPV wurde durch einen speziellen Annealing-Schritt bewerkstelligt. Hierbei handelt es sich jedoch um einen speziellen Sonderfall, der nicht auf andere Materialsysteme übertragen werden konnte. Die Suche nach einer Lösung für den Bau von Mehrschicht-Systemen auf Polymer-Basis bildet eine weitere zentrale Fragestellung innerhalb dieser Doktorarbeit, welche im Rahmen von Kapitel 4.6 im weiteren Verlauf noch beantwortet und erläutert wird.

Bedingt durch Schwierigkeiten ein passendes Sensormaterial zu finden, wurde ein neues Konzept zur Messung der Fulleren-Diffusion entwickelt. Dieses löst nicht nur die bestehenden experimentellen Probleme, sondern ist im Vergleich zum bestehenden Diffusions-Experiment in Kapitel 4.4 leicht auf eine Vielzahl von Polymerklassen, wie auch Lowbandgap-Polymere, zu übertragen, solange diese eine ausreichende Photolumineszenz besitzen. Auch die einfachere Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Anwendung in Zweischicht-Solarzellen stellt sich als wichtige Verbesserung heraus. Diese Weiterentwicklung des Diffusions-Experiments wird in Form eines außerhalb dieser Doktorarbeit stehenden Publikationsentwurfes in Anhang B präsentiert. Die Grundidee basiert darauf, die Transportschicht zugleich als Sensorschicht zu verwenden, was das Dreischicht-System auf

ein einfaches Zweischicht-System reduziert. Messgröße ist die Photolumineszenz der Transportschicht, wobei auch hier die Probenseite ohne C_{60} als Referenz verwendet wird. Eine Erhöhung der Temperatur führt zur Eindiffusion von C_{60} -Molekülen in die Polymer-schicht, was durch Quenching von einer Abnahme der Photolumineszenz begleitet ist. Je nach Temperatur oder zu untersuchendem Polymer hat dieser Abfall eine individuelle Abhängigkeit von der Annealingzeit. Auf Basis dieser Abhängigkeit kann durch ein Fit-Verfahren der Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Bei diesem neuen Verfahren ist entscheidend, dass nicht die Diffusion einzelner C_{60} -Moleküle, sondern die gesamte Durchmischung an der Grenzfläche zwischen Polymer und C_{60} abgebildet wird. Für eine Übertragung der Ergebnisse auf Zweischicht-Solarzellen zur gezielten Erzeugung geeigneter Grenzflächen-Morphologien sind solche Untersuchungen, die außerdem auf vergleichbaren Schichtdicken beruhen, von deutlich höherer Relevanz.

Die richtige Morphologie stellt auch in Blend-Solarzellen einen der wichtigsten Faktoren dar, weswegen im Bereich organischer Photovoltaik die Erzeugung komplexer Blend-Strukturen oft von einer langen Optimierung begleitet ist. Problematisch ist jedoch, dass sich diese komplexe Morphologie meist in keinem thermodynamischen Gleichgewicht befindet und damit in ihrer Form instabil ist. Wie bereits beschrieben wurde, kann die PCBM-Diffusion zu einer Aggregation von PCBM führen, was eine Entmischung der aktiven Blend-Schicht und damit eine Abnahme der Effizienz zur Folge hat. Die Langzeitstabilität von Blend-Solarzellen ist daher ein kritisches und wichtiges Thema, welches es zu erforschen gilt. Wie bereits erwähnt wird ein Lösungsansatz für dieses Problem mit der Publikation in Kapitel 4.5 vorgestellt, welche die Morphologie-Stabilisierung von Blend-Solarzellen durch Polymer- vernetzung präsentiert und daher die Ergebnisse von Kapitel 4.4 in organischen Solarzellen direkt anwendet. Die Umsetzung erfolgte durch die Synthese und Charakterisierung eines neuen vernetzbaren Lowbandgap-Polymers (PFDTBTOx) und der Untersuchung in Blend-Solarzellen in Kombination mit PCBM. Die Untersuchung der Langzeitstabilität der Blend-Solarzellen erfolgte durch „Accelerated Aging“-Experimente, welche eine Dauerbelastung simulieren, was im Folgenden kurz erläutert wird. Während die Diffusion für eine Studie bei Raumtemperatur zu langsam ablaufen würde, kann durch gezieltes Annealing der Diffusions- und Aggregations-Prozess von PCBM beschleunigt werden. In Kapitel 4.5 wurde eine Annealing-Temperatur von 100°C gewählt, was die PCBM-Diffusion deutlich beschleunigt, aber keine thermische Zersetzung der aktiven Materialien mit sich bringt. Des Weiteren führen zu hohe Annealing-Temperaturen meist zu einer unrealistischen Simulation des Alterungseffekts. Durch diese „Accelerated Aging“-Experimente bei einer Temperatur von 100°C (siehe Kapitel 4.5) konnte die Langzeitstabilität der Solarzellensubstrate und deren Blend-Morphologie durch den Vergleich mit unvernetzten Referenzproben erforscht und erfolgreich nachgewiesen werden. Als vernetzbare funktionelle Gruppe an der Seitenkette des Polymers wurde, anstatt der in Kapitel 4.4 verwendeten Acrylatgruppe, eine Oxetan-Gruppe verwendet, weil diese über einen kationischen Mechanismus reagiert und damit auch in Gegenwart von Elektronen-Akzeptoren, wie beispielsweise PCBM, ablaufen kann. In Kapitel 4.5 konnte dabei erstmalig eine initiatorfreie, rein thermische Vernetzung

von Oxetan-Gruppen gezeigt und auch in Blend-Solarzellen zur Morphologie-Stabilisierung angewendet werden. Im Kontext organischer Photovoltaik ist eine initiatorfreie Vernetzung sehr attraktiv, da typischerweise bei initiatorgetriebenen Vernetzungsreaktionen Zersetzungsprodukte in der aktiven Schicht der Solarzelle zurückbleiben, was sich negativ auf die Effizienz organischer Solarzellen auswirkt. Es konnte nachgewiesen werden, dass rein thermisch vernetzte Solarzellen nach 100 Stunden bei 100°C die höchste Effizienz und beste Stabilität besitzen, wenn man sie mit Initiator-vernetzten Referenz-Solarzellen vergleicht. Die nicht vernetzten Referenz-Solarzellen zeigten keinerlei Langzeitstabilität und einen starken Abfall der Effizienz, was die Wichtigkeit der Blend-Stabilisierung weiter unterstreicht. Die gefundene thermische Vernetzung stellt daher eine praktikable Lösung für effiziente und langzeitstabile Solarzellen dar. Da die Vernetzung über die funktionellen Oxetan-Gruppen an den Seitenketten des Polymerrückgrats abläuft, bietet sich außerdem die Möglichkeit, den beschriebenen Vernetzungs-Mechanismus auf andere, effizientere Lowbandgap-Polymere zu übertragen.

Die Vernetzung von Polymerketten wurde nicht nur zur Unterdrückung der Fulleren-Diffusion und damit zur Stabilisierung von Blend-Systemen, sondern in Kapitel 4.6 auch zur Erzeugung unlöslicher Polymerfilme genutzt. Liegt ein ausreichender Vernetzungsgrad vor, führt die Vernetzung der funktionellen Gruppen an den Seitenketten dazu, dass ein unlösliches Netzwerk aus Polymerketten entsteht. Durch die Unlöslichkeit des Polymerfilms nach dem Vernetzungsschritt konnten in der vorliegenden Publikation weitere Polymerfilme aus Lösung aufgebracht werden, was den Bau von Multischicht-Systemen möglich machte. Der Bau von Systemen aus mehreren unterschiedlichen Polymer-Schichten wurde wie beschrieben bereits beim Diffusions-Experiment in Kapitel 4.4 wichtig, was die Wichtigkeit dieser Thematik klar macht.

Das Konzept von Multischicht-Systemen, bei denen jede Schicht eine maßgeschneiderte Funktion erfüllt, ist in der organischen Photovoltaik bereits etabliert und liefert hohe Effizienzen. Dabei kommen jedoch kleine Moleküle zum Einsatz, die in mehreren Schichten aufgedampft werden können. Aufgrund ihrer Größe kann dieses Konzept auf Polymerketten nicht übertragen werden. Die Polymervernetzung bietet nun die Möglichkeit, ein Multischicht-System auch auf Polymerbasis aufzubauen. Die Publikation in Kapitel 4.6 realisiert diese Idee und präsentiert erste Ergebnisse für eine auf Lowbandgap-Polymeren basierenden Solarzelle mit drei funktionellen Schichten. Dies stellt einen ersten Schritt in Richtung komplexer lösungsprozessierter Multischicht-Systeme dar. Die Publikation beruht auf dem Vergleich von Zweischicht-Solarzellen mit Dreischicht-Solarzellen und beschäftigt sich mit der Frage, wie der Einbau einer zusätzlichen funktionellen Schicht eine effizienzsteigernde Wirkung erzielen kann. So konnte durch das Einbringen einer dünnen vernetzten PFTPDAc-Schicht zwischen der ITO-Elektrode und dem Donor PCDTBT (siehe experimenteller Teil in Kapitel 4.6) das Exzitonen-Quenching an der ITO-Elektrode verhindert werden. Das Quenching der in der aktiven Schicht der Solarzelle erzeugten Exzitonen durch unterschiedliche Trennungs- und Rekombinationsmechanismen an der

Elektrode stellt einen Verlustkanal in Zweischicht-Solarzellen dar. Durch Schließung dieses Verlustkanals für PCDTBT-Exzitonen können durch Exzitonendiffusion an die Donor-Akzeptor-Grenzfläche mehr Ladungsträger generiert und damit die Effizienz der Solarzelle gesteigert werden. Die Frage, welchen Einfluss Verlustkanäle wie auch die Rekombination von Ladungsträgern auf den Füllfaktor und damit auf den Wirkungsgrad einer organischen Solarzelle haben, wurde zu Beginn dieses Kapitels behandelt. Kapitel 4.6 knüpft daher wieder an den ersten Teilbereich dieser Doktorarbeit an und schafft die Brücke zwischen den auf molekularer Ebene ablaufenden Trennungs- und Rekombinationsprozessen und strukturellen Verbesserungen der Solarzellenstruktur unter Einsatz der Polymervernetzung.

3.2. Inhalt und Kernaussagen der Publikationen

In den folgenden Unterabschnitten werden die einzelnen Publikationen im Detail vorgestellt und deren physikalischen Kernaussagen herausgearbeitet und zusammengefasst. Sowohl Inhalt, als auch Abbildungen orientieren sich dabei an den Publikationen, die in Kapitel 4.1 bis 4.6 abgedruckt sind.

Monomolecular and Bimolecular Recombination of Electron-Hole Pairs at the Interface of a Bilayer Organic Solar Cell

(Kapitel 4.1)

Diese Publikation beschäftigt sich mit der Rekombination von Ladungsträgern an der Donor-Akzeptor Grenzfläche einer Zweischicht-Solarzelle. Es wird im Detail der Wettbewerb zwischen geminaler und nicht-geminaler Rekombination und der Ladungsträger-Extraktion an den Elektroden untersucht und der Einfluss auf eine Zweischicht-Solarzelle bei Variation der Donor-Schichtdicke und der eingestrahlten Lichtintensität betrachtet. Allgemein wird der Einfluss der GR, bei welcher Elektron und Loch vom selben Exziton stammen, im Kontext organischer Photovoltaik häufig vernachlässigt. Die vorliegende Publikation schließt diese Lücke und gibt Aufschluss über die grundlegenden Rekombinationsprozesse an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche.

Die Untersuchungen beruhen auf intensitäts- und schichtdickenabhängigen Messungen organischer Zweischicht-Solarzellen. In der aktiven Schicht der Solarzellen wurde das Lowbandgap-Polymer PCDTBT_{stat} (siehe experimenteller Teil in Kapitel 4.1) als Donormaterial eingesetzt und C₆₀ als Akzeptor. Während die Akzeptor-Schichtdicke in allen Experimenten konstant auf 30 nm festgelegt wurde, variiert die Donor-Schichtdicke zwischen 14 nm und 66 nm. Durch den Einsatz von OD-Filtern konnte zusätzlich die Intensität der eingestrahlten Leistung zwischen 0.02 – 100 mW/cm² variiert werden. Aus den gemessenen UI-Kennlinien wurde der FF berechnet, anhand dessen Aussagen über die Rekombinationen an der Grenzfläche getroffen werden können. Die FF in Abhängigkeit von der Lichtintensität und der Donor-Schichtdicke sind in Abbildung 9 dargestellt und erklärt. Auch der Verlauf der Kennlinie und insbesondere das Auftreten eines S-Shape werden in dieser Publikation als Indikatoren für Rekombination an der Grenzfläche herangezogen.

Für Solarzellen mit einer dünnen Donor-Schichtdicke (14 nm) konnte ein hoher FF von ca. 70% erzielt werden. Mit wachsender Donor-Schichtdicke nimmt der FF jedoch ab (siehe Abbildung 9). Es konnte gezeigt werden, dass bei einer Erhöhung der Donor-Schichtdicke auch bei geringen Lichtintensitäten der FF von anfänglich 67% auf 50% abfällt und dort mit sinkender Lichtintensität sättigt (Abbildung 9a).

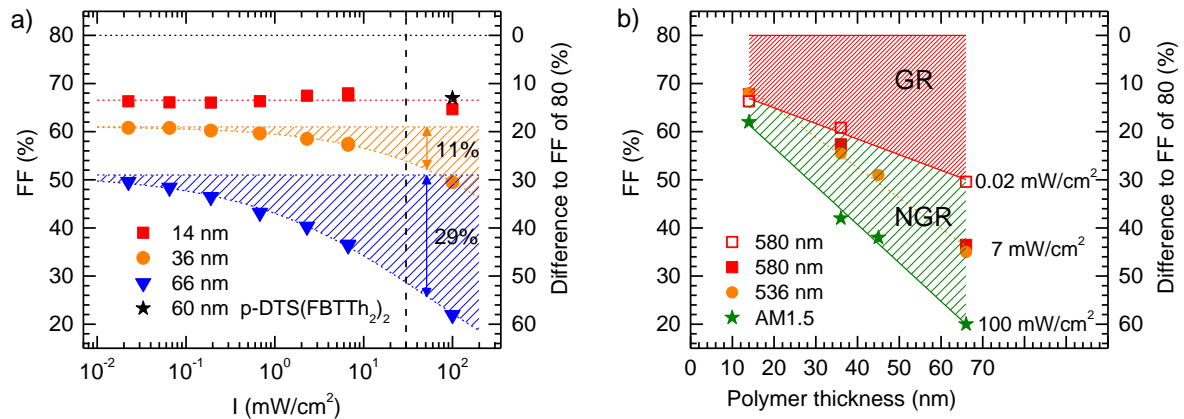


Abbildung 9: (a) Aus den zugehörigen UI-Kennlinien berechnete Füllfaktoren für eine Polymerdicke von 14 nm, 36 nm und 66 nm für unterschiedliche Lichtintensitäten bei einer Anregungswellenlänge von 580 nm. Der unter Sonnenlichtbedingungen (AM1.5) gemessene Füllfaktor wird auf der rechten Seite der gestrichelten Linie gezeigt. Zum Vergleich wird auch der Füllfaktor einer identischen Zweischicht-Solarzelle mit einer 60 nm dicken Donor-Schicht aus dem Oligomer $p\text{-DTS}(\text{FBTTh}_2)_2$ gezeigt (schwarzer Stern). Auf der rechten y-Achse wird die Differenz zum ideal angenommenen Füllfaktor von 80% gezeigt. Die farbigen horizontalen Linien zeigen den asymptotischen Wert des Füllfaktors für unendlich kleine Lichtintensitäten für die Daten jeder Schichtdicke, berechnet durch Fit und Extrapolation der Daten. Die Differenz zwischen den horizontalen Linien und der 80% Marke wird den Verlusten durch die GR zugeordnet und die Differenz zwischen den horizontalen Linien und den Datenpunkten (gestrichelter Bereich) wird den Verlusten durch die NGR zugeordnet. Die vertikalen Pfeile und die zugehörigen Zahlen zeigen die Verluste der NGR unter AM1.5 Bedingungen (Die Pfeile wurden aus abbildungstechnischen Gründen leicht von 100 mW/cm^2 verschoben, beziehen sich jedoch auf diesen Wert). (b) Füllfaktor für unterschiedliche Lichtintensitäten als Funktion der Polymer-Schichtdicke. Die Füllfaktor-Differenz zwischen den Daten bei 0.02 mW/cm^2 zu der 80% Marke (rot gestrichelter Bereich) wird den Verlusten durch die GR zugeordnet und die Differenz zwischen den Daten-Punkten bei 0.02 mW/cm^2 und den Datenpunkten für höhere Lichtintensitäten, wie beispielsweise 100 mW/cm^2 wird der NGR zugeordnet. Abbildung und Text nach Kapitel 4.1.

Durch Monte Carlo Simulationen wurden noch kleinere Lichtintensitäten zugänglich gemacht, womit der experimentelle Befund bestätigt werden konnte. Die Zunahme des FF mit sinkender Donor-Schichtdicke bei geringer Lichtintensität identifiziert die GR an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche. Löcher, die bereits aus dem Coulombradius entkommen konnten, können durch Diffusion mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit an die Grenzfläche zurückkehren, wo sie mit ihrem zugehörigen Elektron rekombinieren können. Innerhalb dieser Publikation wird dieser Prozess als sekundäre GR bezeichnet. Die Rekombination eines Elektron-Loch-Paares, bei dem das Loch den Coulombradius nicht verlassen hat, wird in diesem Zusammenhang als primäre GR bezeichnet. Begegnet das Loch während seiner Diffusion durch die Donor-Schicht jedoch der Elektrode, kann es aus der aktiven Schicht extrahiert werden. Nach der Extraktion ist eine Diffusion zurück zur Grenzfläche nicht mehr möglich und die Wahrscheinlichkeit für eine GR verschwindet. Aus diesem Grund spielt der

Abstand der Elektrode von der Grenzfläche beim Wettbewerb aus geminaler Rekombination und Extraktion eine entscheidende Rolle.

Weiterhin kann gezeigt werden, dass auch die Loch-Mobilität beim Wettbewerb aus GR und Extraktion eine wichtige Größe ist. Demnach sollte mit steigender Loch-Mobilität, die Wahrscheinlichkeit der Loch-Extraktion erhöht werden und damit auch bei höheren Schichtdicken ein hoher Füllfaktor möglich sein. Die Annahme konnte experimentell durch Ersetzung des Donor-Polymers PCDTBT_{stat} durch das Oligomer p-TDS(FBTTh₂)₂ mit vergleichbarer Schichtdicke bestätigt werden. Das kleine Molekül p-TDS(FBTTh₂)₂ besitzt eine um den Faktor 100 höhere Loch-Mobilität, was durch CELIV-Messungen (siehe experimenteller Teil in Kapitel 4.1) gezeigt wurde. Der Füllfaktor einer p-TDS(FBTTh₂)₂ Solarzelle mit einer Donor-Schichtdicke von 60 nm beträgt selbst bei hohen Lichtintensitäten von 100 mW/cm² (AM1.5) einen höheren FF als eine PCDTBT_{stat} Solarzelle bei geringer Lichtintensität und geringer Donor-Schichtdicke (siehe Abbildung 9a). Damit konnte bei geringen Lichtintensitäten gezeigt werden, dass die GR unmittelbar von der Mobilität abhängt. Die Größe, welche beide Parameter verknüpft, ist dabei die Diffusivität des Lochs.

Betrachtet man wieder die Zweischicht-Solarzelle mit dem Lowbandgap-Polymer PCDTBT_{stat} als Donor, zeigt sich mit steigender Lichtintensität bis hin zu 100 mW/cm² vor allem bei den dickeren Proben ein S-Shape bei der UI-Kennlinie, was in einen deutlich kleineren Füllfaktor resultiert (siehe Abbildung 9a). Dieses Verhalten wird mit dem Auftreten von bimolekularer (nicht geminaler) Rekombination an der Grenzfläche interpretiert. Durch höhere Lichtintensitäten und die damit höhere Dichte an Elektronen und Löchern in der Akzeptor- bzw. Donor-Schicht wächst durch die Diffusion der Ladungsträger die Wahrscheinlichkeit für Rekombinationen an der Grenzfläche. Die Stärke des vorherrschenden elektrischen Feldes in der Solarzelle ist dabei ein wichtiger Faktor. Wie in Kapitel 4.1 genauer erläutert, ist die NGR folglich im Bereich der Leerlaufspannung (kleines internes Feld) der dominierende Prozess, da hier die Ladungsträgerdichte an der Grenzfläche maximal ist und Ladungsträger-Diffusion zu verstärkter Rekombination führt. Die NGR tritt also neben der oben beschriebenen GR bei höheren Lichtintensitäten auf. In Abbildung 9a wird dieser Bereich in orangener und roter Schraffur und in Abbildung 9b in grüner Schraffur dargestellt. Allgemein hängt die Effizienz einer organischen Solarzelle unter Bestrahlung mit Sonnenlicht (AM1.5) vom Wettbewerb aus NGR und Ladungsträger-Extraktion ab. Die daraus resultierende Schichtdickenabhängigkeit der NGR wird in Abbildung 9b gezeigt.

Das Zusammenspiel aus GR bzw. NGR und der Ladungsträger-Extraktion in Abhängigkeit von der eingestrahlten Lichtintensität und der Donor-Schichtdicke wird in Abbildung 10 gemäß Kapitel 4.1 zusammengefasst. Bei geringer Lichtintensität kann das Loch innerhalb des Coulombradius des zugehörigen Elektrons durch Diffusion einen „Random Walk“ ausführen und schließlich mit dem Elektron geminal rekombinieren bevor es die Elektrode erreicht. In diesem Fall spricht man von primärer GR (1). Verlässt das Loch den Coulombradius, kann es durch Diffusion dennoch zurück zur Grenzfläche und damit zurück in den Coulombradius

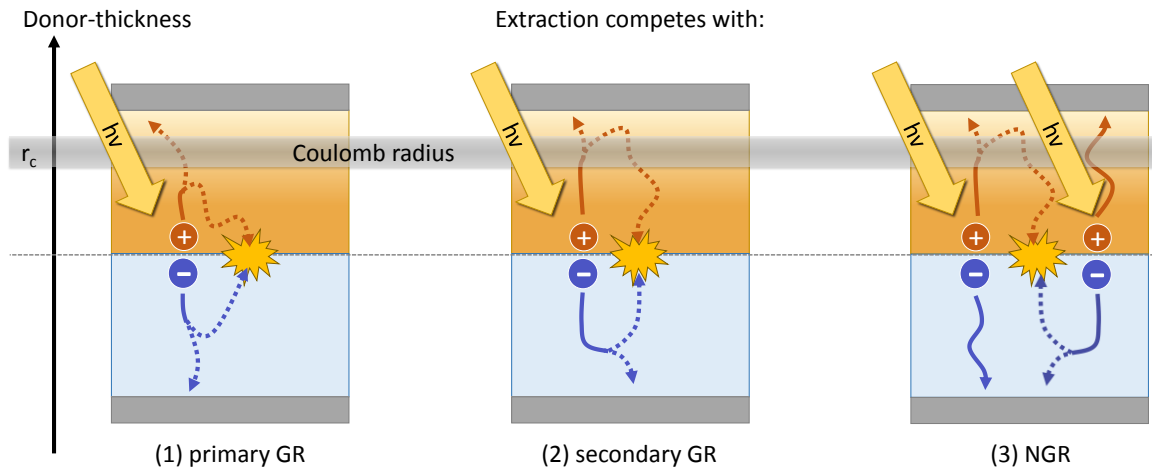


Abbildung 10: Schematische Illustration des Wettbewerbs zwischen Ladungsträgerextraktion an den Elektroden und Ladungsträger-Rekombination an der Donor-Akzeptor Grenzfläche für den monomolekularen Prozess der GR und für den bimolekularen Prozess der NGR. r_c bezeichnet den Coulombradius (Langevin-Radius). Abbildung und Text nach Kapitel 4.1.

wandern, solange es nicht die Elektrode erreicht und extrahiert wird. In diesem Fall spricht man von sekundärer GR (2), welche in Zweischicht-Solarzellen bei geringer Lichtintensität eine wichtige Rolle spielt. Zentral in dieser Betrachtung ist die optionale Rückdiffusion in den Coulombradius, welche bewirkt, dass auch bereits freie Ladungen noch geminal rekombinieren können. Sowohl primäre, als auch sekundäre GR sind monomolekulare Prozesse, da Loch und Elektron vom selben Exziton stammen. Bei hohen Lichtintensitäten kommt es, bedingt durch höhere Ladungsträger-Dichten zusätzlich zur NGR, einem bimolekularen Prozess, bei dem Loch und Elektron unterschiedlicher angeregter Zustände rekombinieren. Sowohl, GR als auch NGR weisen dabei eine Abhängigkeit von der Donor-Schichtdicke auf. Bei Betrachtung dieses Schemas wird klar, dass jeder Prozess, der die Ladungsträger-Mobilität und damit die Extraktionsrate erhöht, sowohl Verluste durch NGR, als auch durch GR minimiert.

Diese Publikation schafft ein klares Bild über die an der Grenzfläche einer Zweischicht-Solarzelle ablaufenden Rekombinationsprozesse. Die dabei bestehenden Zusammenhänge zwischen Lichtintensität, Donor-Schichtdicke und Ladungsträger-Mobilität werden auf molekularer Ebene verknüpft, verstanden und zu einem allgemeingültigen Bild zusammengefasst. Dieses lässt sich leicht auf andere Materialsysteme übertragen. Das Verständnis dieser Prozesse ist für die Steigerung der Effizienz organischer Solarzellen entscheidend. Die Ergebnisse zeigen, dass bereits die Messung einfacher UI-Kennlinien mit variabler Schichtdicke und variabler Lichtintensität eine einfache Methode darstellt, um das Zusammenspiel aus Rekombination und Extraktion aufzulösen, da in Zweischicht-Solarzellen beide Prozesse räumlich getrennt ablaufen.

Role of Intrinsic Photogeneration in Single Layer and Bilayer Solar Cells with C₆₀ and PCBM

(Kapitel 4.2)

Diese Publikation beschäftigt sich mit der intrinsischen Ladungsträger-Dissoziation in Filmen aus C₆₀ bzw. PCBM. Die Messung der EQE von Einzelschicht-Solarzellen aus C₆₀ bzw. PCBM über ein breites Spektrum von Anregungsenergien und elektrischen Feldstärken sowie der anschließenden Modellierung mit dem Onsager-Formalismus ermöglicht erstmalig einen tiefen Einblick in den Prozess der intrinsischen Ladungsträger-Dissoziation in C₆₀ bzw. PCBM. Es wird gezeigt wie in Abhängigkeit von der Anregungsenergie CT-Zustände im C₆₀-Bulk gebildet und getrennt werden können. Im Vordergrund steht dabei das Zusammenspiel aus Delokalisation und Dissoziation der Ladungsträger. Zusätzlich kann der wellenlängenabhängige Einfluss der intrinsischen Ladungsträger-Dissoziation in aufgedampften C₆₀-Filmen auf die feldabhängige EQE von Zweischicht-Solarzellen in dieser Publikation verstanden und geklärt werden. Im Hinblick auf PCDTBT/C₆₀ Solarzellen kann damit die zentrale Frage beantwortet werden, aus welchen Trennungsmechanismen und zugehörigen Teilströmen der gesamte Photostrom in Abhängigkeit von der Energie des eingestrahlt Lichts zusammengesetzt ist. Dieses Wissen wird für alle weiteren Publikationen wichtig.

Durch Messung der EQE in Abhängigkeit von der Anregungsenergie konnte gezeigt werden, dass die intrinsische Ladungsträger-Generation in C₆₀ bzw. PCBM bei einer Energie von ca. 2.25 eV einsetzt. Dieser Beitrag wird der Bildung und Trennung eines Charge-Transfer-Zustandes innerhalb der C₆₀ bzw. PCBM Schicht zugeordnet, der sich 0.4 eV über dem ersten angeregten Singulett (S₁) befindet und autoionisiert, bevor er gemäß dem Onsager-Modell in den S₁ zurückfällt (siehe Abbildung 11a). Resultat ist die Generation eines Photostroms, der mit wachsender Anregungsenergie steigt (siehe Abbildung 11b). Für Anregungsenergien unterhalb der Kante bei 2.25 eV, bei der die intrinsische Ladungsträger-Generation einsetzt, liegt der angeregte Zustand (Exziton) als fest gebundenes Frenkel-Exziton vor, was die verschwindende EQE in diesem Bereich erklärt. Es wird angenommen, dass das Frenkel-Exziton auf einem C₆₀-Molekül lokalisiert ist, während oberhalb der Kante der CT-Zustand über benachbarte C₆₀-Moleküle delokalisiert (siehe Abbildung 11b).

Betrachtet man eine Zweischicht-Solarzelle mit einem Lowbandgap-Polymer als Donor und einer aufgedampften C₆₀-Schicht als Akzeptor, resultiert der Photostrom bei einer Anregung unterhalb von 2.25 eV lediglich von der Donor-Akzeptor-Grenzfläche. Eine feldabhängige Betrachtung des Trennungsmechanismus innerhalb dieses Energiebereichs kann folglich ohne Berücksichtigung intrinsischer Beiträge durchgeführt werden. In dieser Publikation konnte sowohl für das Lowbandgap-Polymer PCDTBT_{co}, als auch für das kleine Molekül Ph-TDPP-Ph (siehe Kapitel 4.2) gezeigt werden, dass im betrachteten Energiebereich eine völlig horizontale Sättigung des Photostroms bei hohen Feldstärken vorliegt, wie es gemäß der Theorie zur Trennung an Donor-Akzeptor-Grenzflächen erwartet wird (siehe Abbildung 12). Oberhalb der Energiekante bei 2.25 eV ermöglicht die Bildung des schwach

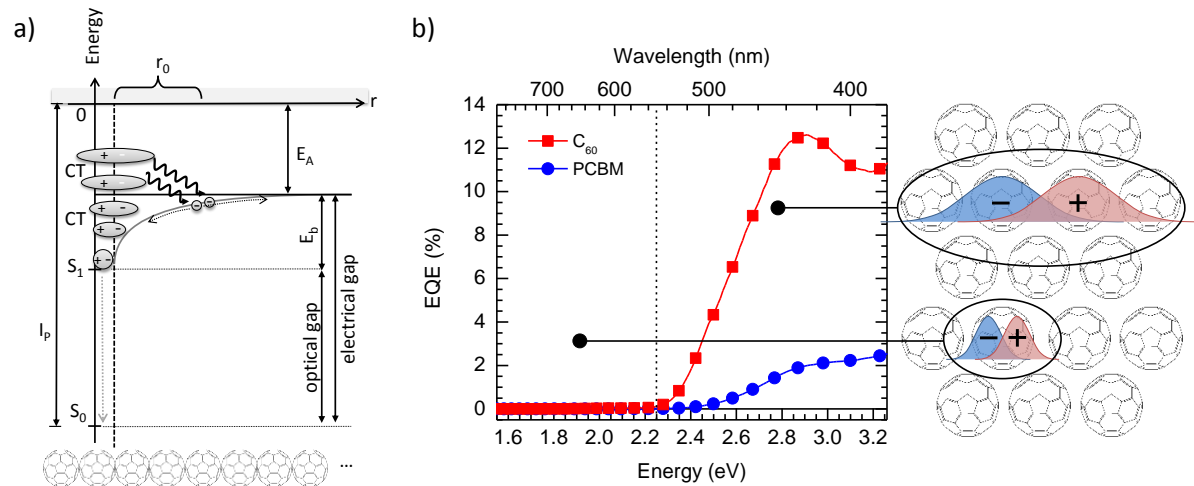


Abbildung 11: (a) Schematische Illustration des Elektron-Loch-Trennungsprozesses in einer Bulkphase aus Fullerenen. I_p und E_A bezeichnen das Ionisationspotential und die Elektronenaffinität der Fullerene, r_0 ist der Abstand zwischen den Massenzentren der Elektron- und Loch-Wellenfunktion nach der Thermalisation. Die Thermalisation tritt nur bei CT-Zuständen auf, die mit Energien, die größer als die elektrische Bandlücke sind, angeregt werden. (b) Externe Quanteneffizienz (EQE) in Abhängigkeit der Energie für C_{60} und PCBM. Die gestrichelte Linie bei 2.25 eV bildet die Grenze zwischen dem Bereich stark gebundener Frenkel-Exzitonen und schwach gebundener CT-Zustände. Für beide Bereiche wird eine schematische Illustration der Elektron- und Lochwellenfunktion im Fulleren-Bulk dargestellt. Abbildung und Text nach Kapitel 4.2.

gebundenen CT-Zustandes die intrinsische Trennung von Ladungsträgern, was zum Einsetzen eines nicht vernachlässigbaren Photostroms führt. Bei Anregung einer Polymer-Fulleren-Solarzelle in diesem Energiebereich resultiert der Photostrom unter Beleuchtung sowohl von der Donor-Akzeptor-Grenzfläche, als auch vom intrinsischen Beitrag der Fulleren-Schicht. Eine genaue feldabhängige Betrachtung des Trennungsmechanismus von Polymer und C_{60} innerhalb dieses Energiebereichs ist aufgrund dieser Überlagerung nur bedingt möglich.

Welcher Anteil von photogenerierten Ladungen bei einer gegebenen Photonenenergie des eingestrahlten Lichts tatsächlich getrennt werden kann, hängt von der Kopplung der gebildeten CT-Zustände an ladungstransportierende Zustände ab. Es konnte gezeigt werden, dass neben der Photonenenergie des Anregungslichts auch die Morphologie der Fulleren-Schicht eine entscheidende Rolle bei dieser Kopplung spielt. Dazu wurden unterschiedlich behandelte C_{60} und PCBM-Filme auf ihre intrinsische Ladungsträger-Dissoziation untersucht. C_{60} wurde direkt nach der Aufdampfung, nach einem Jahr Liegezeit in einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox und nach Annealing untersucht. Das aus Lösung gespincoatete PCBM wurde „as-cast“ und ebenfalls nach einem Annealing-Schritt untersucht (siehe Kapitel 4.2 für experimentelle Details). Während die unterschiedlich behandelten aufgedampften C_{60} -Proben vergleichbare Photoströme ergeben, zeigt PCBM einen um Faktor 3 kleineren

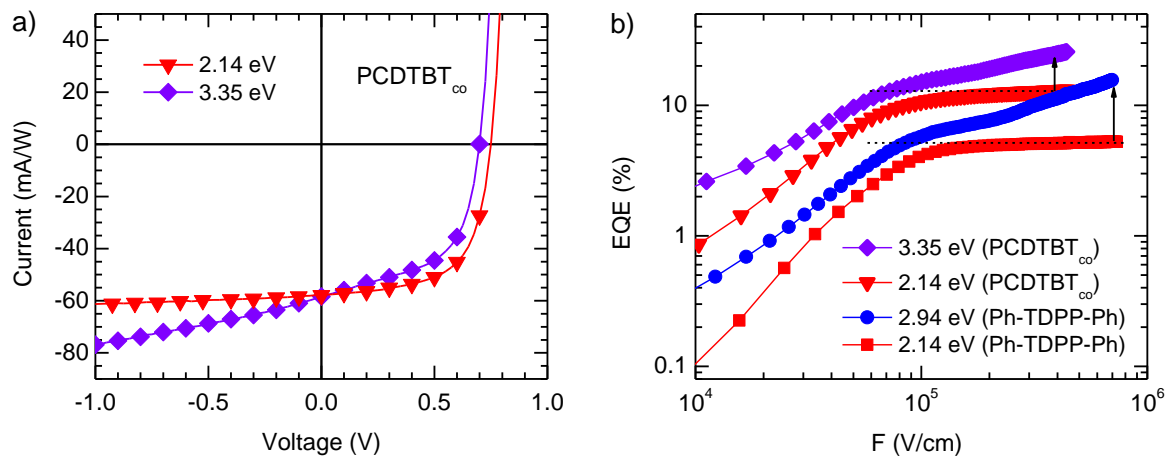


Abbildung 12: (a) Strom-Spannungs-Kennlinien einer Zweischicht-Solarzelle mit der Device-Struktur (ITO/MoO₃/PCDTBT_{C₆₀}(14nm)/C₆₀(30nm)/Al) bei einer Anregungsenergie von 2.14 eV und 3.35 eV. (b) Feldabhängige EQE für die Daten aus (a) und für eine Zweischicht-Solarzelle mit der Device-Struktur (ITO/MoO₃/Ph-TDPP-Ph(25nm)/C₆₀(30nm)/Al) bei einer Anregungsenergie von 2.14 eV und 2.94 eV. Die schwarzen Pfeile verdeutlichen den intrinsischen Beitrag der C₆₀-Schicht bei einer Anregungsenergie von 3.35 eV bzw. 2.14 eV. Abbildung und Text nach Kapitel 4.2.

Photostrom (siehe Abbildung 11b). Damit konnte gezeigt werden, dass die Kopplung der CT-Zustände an ladungstransportierende Zustände in amorphen PCBM-Filmen kleiner ist als im aufgedampften C₆₀. Unterschiedliche Behandlungen der aufgedampften C₆₀-Schichten beeinflussen diese Kopplung nur wenig.

Gemäß der Theorie in Kapitel 2.2 handelt es sich bei einer C₆₀-Schicht um ein typisches Ein-Komponenten-System, welches durch den Onsager-Formalismus beschrieben werden kann. Durch den Fit der feldabhängigen internen Quanteneffizienz (IQE) mit dem Onsager-Formalismus im Bereich hoher Feldstärken (siehe Kapitel 4.2) konnte außerdem die Coulomb-Bindungsenergie der CT-Zustände, der daraus resultierende Elektron-Loch-Abstand und die maximale IQE im Grenzfall hoher Felder bestimmt werden, was ein quantitatives Verständnis der intrinsischen Ladungsträger-Dissoziation in C₆₀ bzw. PCBM ermöglicht. Zwischen 2.25 eV und der elektrischen Bandlücke bei 2.45 eV erzeugen optische Anregungen, wie bereits beschrieben, CT-Zustände im Fulleren-Bulk. Ihre Bindungsenergie nimmt mit der Photonenenergie des Anregungslichts von 220 meV bis 100 meV ab, während der mittlere Elektron-Loch-Abstand r_0 der CT-Zustände von 1.6 nm auf 2.4 nm anwächst. Schätzt man den Durchmesser eines einzelnen C₆₀ bzw. PCBM Moleküls mit ca. 1 nm ab, bestärkt der aus dem Onsager-Formalismus berechnete Elektron-Loch-Abstand die in Abbildung 11 illustrierte Delokalisation des CT-Zustandes über mehrere Fulleren-Moleküle hinweg. Für Anregungsenergien unterhalb der Kante bei 2.25 eV verliert der Onsager-Formalismus seine Anwendbarkeit auf die feldabhängige EQE, wie in Kapitel 4.2 im Detail diskutiert wird. Die Coulombbindungsenergie, der daraus resultierende Elektron-Loch-Abstand und die maximale interne Quanteneffizienz im Grenzfall hoher Felder können

folglich für den Bereich stark gebundener Frenkel-Exzitonen gemäß dem Onsager-Modell nicht angegeben werden. Im Kontext einer PCDTBT_{co}/C₆₀-Solarzelle betrachtet, spielen diese Größen auch keine wichtige Rolle, da innerhalb dieses Energiebereichs, wie bereits beschrieben, die Trennung an der PCDTBT-C₆₀-Grenzfläche die Feldabhängigkeit dominiert.

Wie in Abbildung 11a schematisiert, kann die Trennung von CT-Zuständen oberhalb der Energiekante von 2.25 eV wie folgt zusammengefasst werden. Durch thermische Anregung der CT-Zustände können diese ionisiert werden und an Ladungstransportierende Zustände koppeln. In diesem Fall gilt der Zusammenhang $E_g = h\nu + E_{coul}$. Für optische Anregungen, die die Energie der elektrischen Bandlücke überschreiten, thermalisieren die zugehörigen CT-Zustände zu einem mittleren Elektron-Loch-Abstand r_0 , der mit steigender Anregungsenergie ebenfalls zunimmt. Die Bindungsenergie dieser CT-Zustände, die bei ca. 100 meV liegt, nimmt jedoch nur geringfügig mit der Photonenenergie des Anregungslichtes ab. Diese thermalisierten CT-Zustände können ebenfalls durch thermisch aktivierte Kopplung an ladungstransportierende Zustände dissoziieren. Die maximale interne Quanteneffizienz hängt im Grenzfall hoher Felder von der Stärke der Kopplung von CT-Zuständen an ladungstransportierende Zustände ab. Wie beschrieben konnte gezeigt werden, dass diese Kopplung für aufgedampftes C₆₀ stärker ist, als für aus Lösung aufgebrachtes PCBM und damit auch morphologieabhängig ist.

Does Excess Energy Assist Photogeneration in an Organic Low-Bandgap Solar Cell?

(Kapitel 4.3)

Diese Publikation beschäftigt sich mit der zentralen Frage, ob die Exzess-Photonenenergie die Trennung von Elektron und Loch an der Grenzfläche einer Donor-Akzeptor Solarzelle aus Lowbandgap-Polymeren und C₆₀ begünstigt und welchen Einfluss dieser Mechanismus auf die Effizienz der Solarzelle hat.

Die Untersuchungen beruhen auf feldabhängigen Messungen der EQE von Zweischicht-Solarzellen mit PCDTBT und PCPDTBT als Donor (30 nm) und aufgedampftem C₆₀ (30 nm) als Akzeptor. Es wurde gezielt die Zweischicht- anstatt der Blend-Solarzellenstruktur verwendet, um die Trennung an einer planaren Grenzfläche zu untersuchen und dadurch bimolekulare Rekombinationen klein zu halten. Durch eine doppellogarithmische Auftragung der EQE gegen das berechnete Feld in der Solarzelle gemäß $F = -(V - V_{oc})/d$ kann die Sättigung des Photostroms visualisiert werden. Durch das in Kapitel 4.3 im Detail beschriebene Tangentenverfahren konnte aus dieser Darstellung für ein breites Spektrum an gemessenen Anregungsenergien die Sättigungsfeldstärke extrahiert werden, welche in Abbildung 13 für beide Donor-Polymere dargestellt wird. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl für PCPDTBT als auch PCDTBT als Donormaterial bei Erreichen des hochenergetischen Absorptionspeaks die Sättigungsfeldstärke abnimmt und dort näherungsweise

konstant bleibt. Eine abnehmende Sättigungsfeldstärke wird mit einem größeren Elektron-Loch-Abstand und der daraus resultierenden erleichterten Elektron-Loch-Dissoziation gleichgesetzt, da ein kleineres externes Feld nötig ist, um die Trennung des CT-Zustandes zu ermöglichen. Dies liefert einen Hinweis, dass überschüssige Energie beim Anregungsprozess einen Einfluss auf die Trennung von Elektron und Loch hat, was die bestehende Theorie bestätigt. Des Weiteren belegen die Messdaten durch den näherungsweise konstanten Wert der Sättigungsfeldstärke innerhalb des hochenergetischen Absorptionspeaks, dass die zusätzliche elektronische und nicht vibronische Energie im Franck-Condon-Bild einen Einfluss auf die Ladungsträger-Dissoziation hat. Da PCPDTBT und PCDTBT bezüglich der energetischen Lage ihrer Absorptionspeaks gegeneinander verschoben sind, konnte durch die Messung beider Donor-Materialien in Kombination mit C_{60} eine Korrelation zwischen dem Abfall der Sättigungsfeldstärke und dem Abfall der C_{60} Absorption ausgeschlossen werden. Die Begründung liegt dabei auf der Verschiebung des charakteristischen Abfalls der Sättigungsfeldstärke mit der Verschiebung der Polymerabsorption, welche in Abbildung 13 ersichtlich wird.

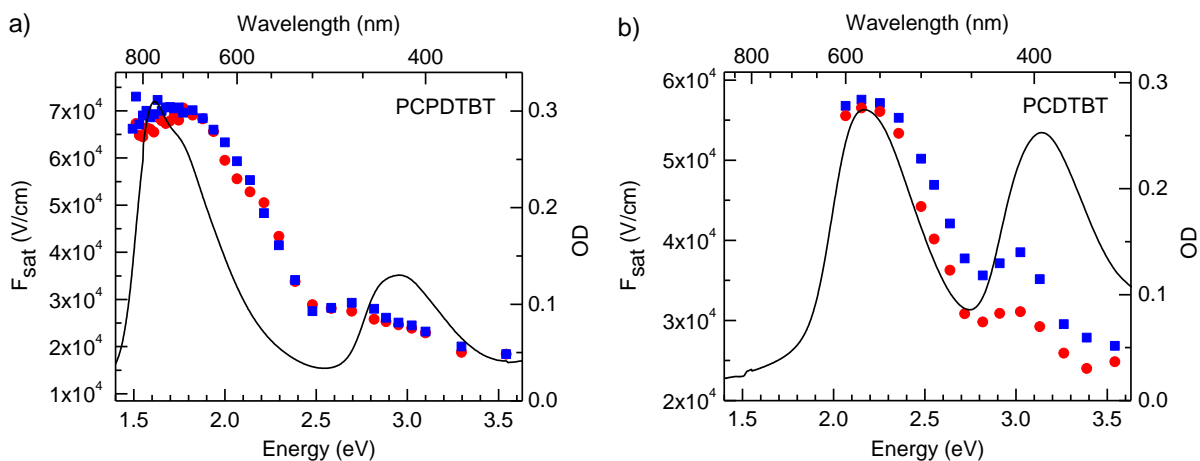


Abbildung 13: Sättigungsfeldstärke F_{sat} als Funktion der Photonenergie in Donor-Akzeptor-Solarzellen mit C_{60} als Akzeptor für a) PCPDTBT und b) PCDTBT. Die schwarze Linie zeigt die Donor-Absorption. Abbildung und Text nach Kapitel 4.3.

Zur Untermauerung der Ergebnisse wurde ähnlich zu den Untersuchungen in Kapitel 4.2 die intrinsische Ladungsträger-Dissoziation in PCDTBT und PCPDTBT Einschicht-Solarzellen untersucht. Es wurde die EQE in Abhängigkeit der Anregungsenergie und des elektrischen Feldes gemessen und mittels der optischen Dichte der beiden Donor Polymere die interne Quanteneffizienz berechnet. Die Feldabhängigkeit zeigt im messbaren Bereich gegenüber der Zweischicht-Solarzelle keine Sättigung, was dem Fehlen einer Donor-Akzeptor-Grenzfläche zugeordnet wird. Es konnte abgeschätzt werden, dass dadurch der Elektron-Loch-Abstand um einen Faktor 4 kleiner ist, als bei Verwendung einer Donor-Akzeptor-Grenzfläche mit C_{60} als Akzeptor. Die IQE in Abhängigkeit der Energie ist für den

niederenergetischen Absorptionspeak von PCDTBT bzw. PCPDTBT niedrig, steigt jedoch beim Erreichen des hochenergetischen Peaks um ein Vielfaches an. Die erhöhte IQE korreliert mit der Delokalisation im Donor und einem vergrößerten Elektron-Loch-Abstand und erklärt damit die erleichterte Trennung. Damit konnte gezeigt werden, dass der Anstieg der IQE erst ab einer Exzessenergie von ca. 0.5 eV oberhalb des $S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 Übergangs beginnt. Dieses Verhalten deckt sich mit der konstanten Sättigungsfeldstärke der Zweischicht-Solarzelle in diesem Bereich und unterstreicht, dass alleine die elektronische und nicht die vibronische Exzessenergie eine Rolle bei der Dissoziation eines Elektron-Loch-Paares spielt.

Der experimentelle Befund konnte in der vorliegenden Publikation durch computerbasierte Simulationen bestätigt werden. Zu diesem Zweck wurden „many-body Green's function Bethe-Salpeter“ (BSE) Rechnungen für PCDTBT in Kontakt mit einem PCBM Molekül und für isoliertes PCDTBT durchgeführt. Aus rechnerischen Gründen wurde dabei das Polymer durch zwei verknüpfte Monomer-Einheiten genähert. Betrachtet wurden dabei niedrige und hohe Anregungsenergien. Durch die graphische Visualisierung der Elektron- und Lochdichten konnten Aussagen über die Delokalisation und getroffen werden. Vergleicht man den Komplex aus Polymer und PCBM mit dem isolierten Polymer bei niedrigen und hohen Anregungsenergien, zeigt sich für „heiße“ Anregungen des Polymers (hohe Anregungsenergie) nicht nur eine Delokalisation über die ganze Polymerkette, sondern auch eine Delokalisation, die sich über das benachbarte Fulleren erstreckt (siehe dazu Kapitel 4.3). Durch die Rechnungen konnte daher belegt werden, dass die Anregung höherenergetischer elektronischer Donor-Zustände klare Auswirkungen auf die Größe des zu dissoziierenden Elektron-Loch-Paares hat, und dass dabei auch der Akzeptor eine wichtige Rolle spielt.

Zusammengefasst wird folgendes Bild für den Einfluss der Exzessenergie auf die Ladungsträger-Dissoziation in organischen Lowbandgap-Polymer-Fulleren-Solarzellen präsentiert. Durch den experimentellen Befund konnte das Bild der „heißen“ Exzitonen-Dissoziation erweitert werden, bei welchem durch erhöhte Quantenenergie des Anregungslichtes das angeregte Elektron vom zugehörigen Donor weiter entfernt und damit leichter dissoziiert werden kann. So konnte gezeigt werden, dass dabei die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktion des nach der Photonenabsorption erzeugten angeregten Zustandes einen wichtigen Faktor für den weiteren Trennungsprozess darstellt. Nach der Anregung in höherenergetische Zustände befinden sich Elektron und Loch temporär in einem delokalisierten Zustand und können leichter voneinander getrennt werden. Des Weiteren konnte belegt werden, dass der Einfluss dieses grundlegenden Prozesses auf die Effizienz von Lowbandgap-Polymer-Fulleren Solarzellen klein ist. Wie gezeigt, befindet sich der Photostrom bereits ohne extern angelegte Spannung größtenteils in Sättigung, was durch einen in diesen Materialsystemen sehr schwach gebundenen CT-Zustand erklärt wird. Untermauert durch die gemessenen geringen Sättigungsfeldstärken genügt bereits das interne elektrische Feld der Solarzelle („Built-in-Field“), um dieses schwach gebundene Elektron-Loch-Paar aus ihrem Coulombpotential zu lösen und damit zu dissoziieren. Die

Anregung des Donors in höherenergetische Zustände kann durch eine höhere Delokalisation die Trennung dieses Elektron-Loch-Paares zwar weiter erleichtern, jedoch unterscheidet sich der Beitrag zum Photostrom nicht von dem anderer CT-Zustände, die ihren Ursprung in einer niederenergetischen Donor-Anregung haben und durch das interne elektrische Feld der Solarzelle ohnehin getrennt werden. Der Einfluss der Anregungsenergie auf die Effizienz einer Lowbandgap-Fulleren-Solarzelle ist damit vernachlässigbar. Relevant wird der Einfluss der Exzessenergie nur für kleine oder verschwindende Feldstärken, wie es beispielsweise in spektroskopischen Proben ohne Elektroden der Fall ist. Der Einfluss der Exzessenergie auf die Ladungsträger-Trennung konnte damit in Abhängigkeit des elektrischen Feldes nachgewiesen und der Einfluss auf die Effizienz von Zweischicht-Solarzellen quantitativ geklärt werden.

Extension: Further Investigations to “Does Excess Energy Assist Photogeneration in an Organic Low-Bandgap Solar Cell?”

(Kapitel 4.3 - Erweiterung)

Dieses Manuskript dient der Erweiterung und Untermauerung der experimentellen Daten von Kapitel 4.3. Sie präsentiert die wichtigsten Ergebnisse einer Reihe weiterer Untersuchungen im Anschluss an die Publikation, welche sich mit der Bestimmung der Sättigungsfeldstärke in Abhängigkeit der Anregungsenergie in organischen Zweischicht-Solarzellen beschäftigt. Eine genauere Untersuchung der Sättigungsfeldstärke war nötig, da aufgrund eines ungeklärten, von der Anregungsenergie abhängigen S-Shape-Verhaltens der Strom-Spannungskennlinien in Kapitel 4.3 (gezeigt in der Supporting Information) ein fehlerhafter Einfluss auf die Sättigungsfeldstärke denkbar ist. Das Wissen, welches in den zeitlich später entstandenen Publikationen „*Monomolecular and Bimolecular Recombination of Electron-Hole Pairs at the Interface of a Bilayer Organic Solar Cell*“ (Kapitel 4.1) und „*Role of Intrinsic Photogeneration in Single Layer and Bilayer Solar Cells with C₆₀ and PCBM*“ (Kapitel 4.2) erworben wurde und zur Zeit der Publikation (Kapitel 4.3) noch nicht zur Verfügung stand, ermöglicht eine fundierte und neuartige Methode die Sättigungsfeldstärke sauber zu bestimmen. Durch die Anwendung dieses Wissen konnte die in Kapitel 4.3 beobachtete Abhängigkeit der Sättigungsfeldstärke von der Anregungsenergie reproduziert und bestätigt werden.

Für eine saubere Bestimmung der Sättigungsfeldstärke der feldabhängigen EQE ist es wichtig, dass alleine die Trennung an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche betrachtet wird und intrinsische Beiträge von Donor bzw. Akzeptor zum Photostrom im Idealfall ausgeblendet werden können. Während die Quanteneffizienz der intrinsischen Trennung im Polymer vernachlässigbar ist und sie, wie in der Erweiterung von Kapitel 4.3 gezeigt, keinen Einfluss auf die Sättigungsfeldstärke hat, beeinflusst die Quanteneffizienz der C₆₀-Schicht die Feldabhängigkeit der EQE merklich. Aus diesem Grund wurde eine Lösung gesucht die

intrinsische Ladungsträger-Generation in der C_{60} -Schicht zu verhindern. Die experimentelle Umsetzung erfolgte durch Zweischicht-Solarzellen mit PCDTBT als Donor (analog zu Kapitel 4.3) und dünnen C_{60} Schichten von 6 nm als Akzeptor (anstatt der bisher verwendeten 30 nm). Wie in der Erweiterung von Kapitel 4.3 im Detail behandelt, führt die Aufdampfung dünner C_{60} -Schichten eher zu einer Dotierung der Polymer-Oberfläche als zur flächigen Bildung einer reinen C_{60} -Schicht. Der in Kapitel 4.2 beschriebene energieabhängige intrinsische Beitrag der C_{60} -Schicht zum Photostrom konnte auf diese Weise unterdrückt werden. Die Ursache liegt gemäß Kapitel 4.2 in der Tatsache, dass die intrinsische Ladungsträger-Generation im C_{60} ein Bulk-Effekt ist und folglich bei sehr dünnen Schichten verschwindet. Der Photostrom besteht folglich lediglich aus dem Beitrag der Donor-Akzeptor-Grenzfläche, was sich in einer horizontalen Sättigung widerspiegelt (siehe Erweiterung Kapitel 4.3). Der bei dickeren C_{60} -Schichten beobachtete Unterschied in der Steigung der Sättigung für Anregungen oberhalb und unterhalb der CT-Kante (siehe Kapitel 4.2) kann damit gezielt verhindert werden. Die Verwendung dünner C_{60} -Schichten ermöglicht damit für alle Anregungsenergien eine homogene Sättigung des Photostroms und damit eine saubere Bestimmung der Sättigungsfeldstärke. Des Weiteren zeigen die Solarzellen Strom-Spannungs-Kennlinien ohne S-Shape-Verhalten und eine näherungsweise konstante Leerlaufspannung für alle Anregungsenergien. Letzteres spielt für den Vergleich der feldabhängigen EQE unterschiedlicher Anregungsenergien eine wichtige Rolle. Wird bei der Berechnung des Feldes für die Strom-Spannungs-Kennlinien aller Anregungsenergien näherungsweise dieselbe Leerlaufspannung verwendet, liegt für alle feldabhängigen Kurven dieselbe „Nullfeld“-Position vor. Verschiebungen der Sättigungsfeldstärke mit der Anregungsenergie gewinnen damit deutlich an Aussagekraft. Auch dieser Sachverhalt trägt dazu bei, dass bei Solarzellen mit dünner C_{60} -Schicht eine verbesserte und genauere Bestimmung der Sättigungsfeldstärke möglich war.

Durch diese auf die physikalische Fragestellung zugeschnittenen Zweischicht-Solarzellen aus PCDTBT und dünnen C_{60} -Schichten konnten letztlich die experimentellen Ergebnisse von Kapitel 4.3 reproduziert werden und die Verschiebung der Sättigungsfeldstärke bei der Anregung in nieder- oder hochenergetische Anregungspeaks belegt werden.

Measuring Reduced C_{60} Diffusion in Crosslinked Polymer Films by Optical Spectroscopy

(Kapitel 4.4)

In dieser Publikation wird die Diffusion von C_{60} durch eine Polymerschicht untersucht. Wie zu Beginn dieses Kapitels bereits erwähnt, spielt die Eindiffusion von Fullerenen (Akzeptor) in die darunter liegende Polymerschicht (Donor) an Donor-Akzeptor-Grenzflächen in organischen Zweischicht-Solarzellen eine entscheidende Rolle für die Effizienz.

Für eine aussagekräftige Messung der C_{60} -Diffusion durch Polymerschichten wurde eine neuartige spektroskopische Methode entwickelt. Die Entwicklung war nötig, da die Extraktion von Diffusionsdaten aus der Effizienzänderung von annealten Zweischicht-Solarzellen stark fehlerbehaftet ist. Bei einer organischen Solarzelle handelt es sich um ein komplexes Vielschichtsystem, bei dem durch Annealing viele Parameter gleichzeitig geändert werden. Eine Interpretation der Effizienzsteigerung, die allein auf der Vergrößerung der Donor-Akzeptor-Grenzfläche durch die Eindiffusion von C_{60} in die Donor-Schicht beruht, liefert daher keine aussagekräftigen Ergebnisse, da neben der Eindiffusion auch andere temperaturaktivierte effizienzsteigernde Prozesse ablaufen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll. Durch eine vereinfachte Probengeometrie und einen spektroskopischen Ansatz konnten diese Probleme umgangen werden, um die C_{60} -Diffusion direkt abbilden zu können. Den Ansatz lieferte die allgemein bekannte „Time-of-flight“ (TOF)-Technik, die ursprünglich zur Bestimmung der Transitzeit von Ladungsträgern durch eine zwischen zwei Elektroden eingebettete organische Transportschicht diente. Im vorliegenden Versuchsaufbau, welcher in Abbildung 14a vereinfacht dargestellt ist, wurde die Injektionselektrode des TOF-Experimentes durch ein Reservoir von aufgedampftem C_{60} , und die Extraktionselektrode durch eine dünne Schicht aus fluoreszierendem MEH-PPV ersetzt. Zwischen C_{60} und MEH-PPV befindet sich die zu untersuchende Polymerschicht, die sogenannte Transportschicht. Wenn nun durch eine Erhöhung der Temperatur C_{60} -Moleküle in die Transportschicht „injiziert“ werden, diffundieren sie durch die Transportschicht, bis sie die Sensorschicht aus fluoreszierendem MEH-PPV erreichen und die Fluoreszenz zu einem gewissen Teil löschen. Dieser Löschprozess ist effizient, da der Akzeptor C_{60} in Kombination mit dem Donor MEH-PPV zu einem Übertrag des angeregten Elektrons der optischen Anregung des MEH-PPV Chromophors führt. Der Abfall der Sensorschicht-Fluoreszenz zu einem bestimmten Zeitpunkt ist damit ein Maß für die mittlere Transitzeit, welche ein C_{60} -Molekül zum Durchqueren der Transportschicht benötigt (siehe Abbildung 14c). Unter Berücksichtigung der Dicke der Transportschicht, ermöglicht dies die Berechnung eines mittleren temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten für ein bestimmtes Transportmaterial. Für ein aussagekräftiges Ergebnis ist dabei zu beachten, dass das eingestrahlte Anregungslicht nur die Sensorschicht und nicht die Transportschicht anregt. Um die Methode zur Bestimmung von C_{60} -Diffusionskoeffizienten zu präzisieren, besteht die Probengeometrie, wie in Abbildung 14a erklärt, neben der Messeinheit auch aus einer Referenzeinheit, auf der kein C_{60} aufgedampft wird. Technisch wird diese Probengeometrie durch eine Maskierung während der C_{60} -Aufdampfung auf den flächig gespincoateten Polymerfilm ermöglicht (experimentelle Details sind Kapitel 4.4 zu entnehmen). Durch die Referenzeinheit, auf deren Photolumineszenz das Signal der Messeinheit gemäß Abbildung 14c korrigiert wird, können temperaturabhängige Einflüsse auf die Photolumineszenz unterdrückt werden, um lediglich den Einfluss der C_{60} -Eindiffusion zu untersuchen.

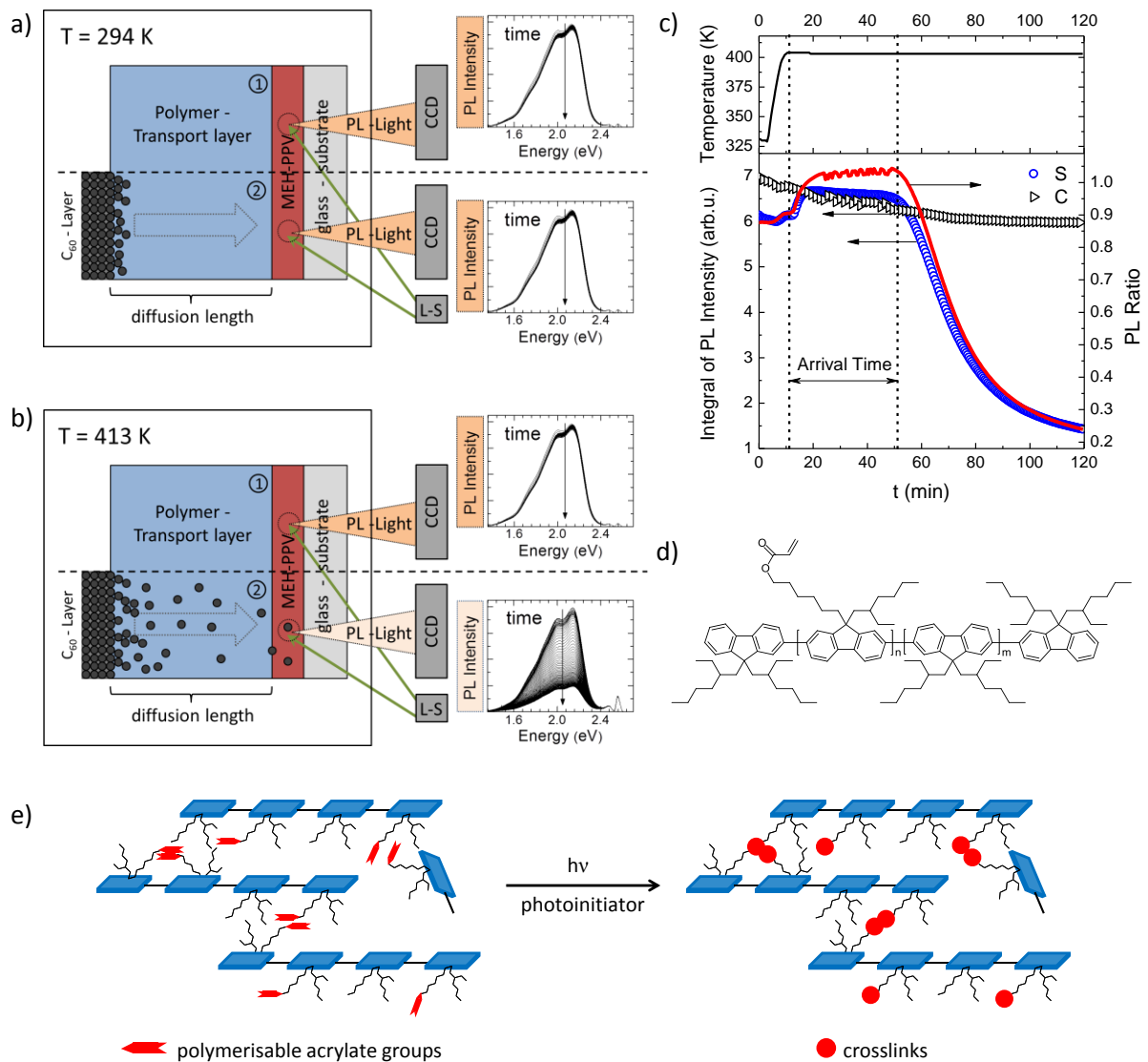


Abbildung 14: Illustration des Diffusionsexperiments. (a) In der Referenzeinheit der Probe (1) und der Messeinheit (2) wird die Fluoreszenz der MEH-PPV Sensorschicht, angeregt durch einen Diodenlaser (485 nm) mit Shutter-System (L-S), jeweils getrennt voneinander mit einer CCD-Kamera aufgezeichnet. Bei Raumtemperatur ist die Fluoreszenz-Intensität relativ zur Referenzeinheit konstant mit der Zeit. (b,c) Nach Erhitzen der Probe auf eine variable Betriebstemperatur, in einem Zeitintervall von 5-10 min, beginnen die C₆₀-Moleküle zu diffundieren. Während in der Referenzeinheit der Probe die Sensor-Fluoreszenz nur leicht sinkt (schwarze Dreiecke), zeigt sich für die Messeinheit der Probe ein Einbruch der Fluoreszenz bei einer definierten Zeit (blaue Kreise). Dieser Knick der Fluoreszenzkurve wird als Ankunftszeit der C₆₀-Moleküle an der Sensorschicht bezeichnet. Die rote, durchgezogene Linie beschreibt die zeitliche Entwicklung der Sensor-Fluoreszenz in der Messeinheit der Probe normiert auf die Fluoreszenz der Referenzeinheit. (d) Chemische Struktur von PF2/6-A-n:m, einem Polyfluoren, welches n vernetzbare Acrylat-Wiederholeinheiten aufweist. (e) Veranschaulichung des Vernetzungsprozesses über die funktionalen Acrylat-Wiederholeinheiten. Abbildung und Text nach Kapitel 4.4.

Des Weiteren konnte der Mechanismus der C_{60} -Diffusion und der Detektion durch eine MEH-PPV-Schicht in Abhängigkeit der Schichtdicke der Transportschicht im Detail verstanden werden. In der verwendeten Probengeometrie kann zwischen dem injektionslimitierten und diffusionslimitierten Bereich unterschieden werden. Für Transportschichten aus PF2/6 bis ca. 1000 nm Schichtdicke wird unabhängig von der Schichtdicke dieselbe C_{60} Ankunftszeit am MEH-PPV Sensor gemessen. Durch Fit und Analyse des Photolumineszenz-Abfalls des Sensors konnte gezeigt werden, dass die einheitliche Ankunftszeit im injektionslimitierten Bereich durch die Eindiffusion von C_{60} in die MEH-PPV Sensorschicht festgelegt wird. Die Zeitdauer für diesen Prozess liegt bei ca. 13 Minuten, was aus dem Fit bestimmt werden konnte. Für PF2/6 Transportschichten mit einer Schichtdicke von mehreren Mikrometern ist die Ankunftszeit diffusionslimitiert. In diesem Schichtdickenbereich der Transportschicht ist die C_{60} -Ankunftszeit sehr viel größer als die Zeitdauer für die Dotierung des MEH-PPV Sensors. Da im diffusionslimitierten Bereich folglich eine klare Korrelation zwischen Schichtdicke der Transportschicht und C_{60} -Ankunftszeit besteht, kann der Diffusionskoeffizient sauber berechnet werden.

Neben der neuartigen Messmethode zur Bestimmung von C_{60} -Diffusionskoeffizienten in einer Polymermatrix konnte in dieser Publikation gezeigt werden, wie durch Polymervernetzung die C_{60} -Diffusion drastisch eingeschränkt werden kann. Um die Diffusion von C_{60} durch ein Transportmaterial zu reduzieren, ist es nötig, die Mobilität der Polymerketten zu verkleinern. Dazu wurde eine definierte Menge an Acrylatgruppen an die Seitenketten eines Polyfluorens addiert (siehe Abbildung 14d), welche mit anderen Acrylatgruppen durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht unter Initiatoreinsatz reagieren können, wodurch sich ein stabiles Netzwerk ausbildet (siehe Abbildung 14e). Der Anteil der eingebauten Acrylatgruppen entscheidet dabei über die Dichte bzw. Engmaschigkeit des sich ausbildenden Netzes. Es wurde gezeigt, dass mit steigendem Acrylatgruppen-Anteil, die Ankunftszeit der C_{60} -Moleküle an der Sensorschicht stark zunimmt, was in einen deutlich kleineren Diffusionskoeffizienten resultiert. Die Diffusion in vernetzten Materialien ist ausschließlich diffusionslimitiert, bis hin zu kleinen Transportschichtdicken von 300 bis 100 nm. Dies macht eine saubere Berechnung der Diffusionskoeffizienten in vernetzten PF2/6 für einen sehr breiten Bereich von Transportschichtdicken möglich. Durch Verwendung des Polyfluorens PF2/6-100:0, welches ausschließlich aus Fluoreneinheiten mit Acrylatgruppe in der Seitenkette besteht, konnte der Diffusionskoeffizient bei einer Temperatur von 140°C um drei Größenordnungen gegenüber dem unvernetzten Vergleich-Polymer PF2/6-0:100 reduziert werden. Eine Unterdrückung der C_{60} -Diffusion durch Polymervernetzung ist folglich möglich und konnte durch diese Publikation experimentell belegt werden.

Initiator Free Crosslinking of Oxetane Functionalized Low Bandgap Polymers: An Approach Towards Stabilized Bulk Heterojunction Solar Cells

(Kapitel 4.5)

Diese Publikation beschäftigt sich mit der Morphologie-Stabilisierung von Blend-Solarzellen durch Polymernetzung. Wie bereits erwähnt, befindet sich die komplexe Morphologie meist in keinem thermodynamischen Gleichgewicht. PCBM-Diffusion kann zu einer PCBM-Aggregation führen, welche eine Entmischung des Blend-Systems und damit eine Reduzierung der Grenzfläche mit sich bringt. Durch Vernetzung des Polymers konnte diese Entmischung verhindert und eine Langzeitstabilität erzielt werden. Die Untersuchungen dieser Publikation beruhen auf „Accelerated Aging“-Experimenten bei 100°C für bis zu hundert Stunden Annealingzeit. Unter anderem soll eine neuartige initiatorfreie Vernetzungsmethode zur Blend-Stabilisierung und deren Vorteile vorgestellt werden.

Für den Einsatz in Solarzellen wurde das bestehende Lowbandgap-Polymer PFDTBT mit Löslichkeitsverbessernden Seitenketten und funktionellen vernetzbaren Gruppen an den Seitenketten modifiziert und mit unterschiedlichem Anteil an vernetzbaren Gruppen synthetisiert (siehe Kapitel 4.5). Der statistische Anteil von PFDTBT-Monomeren, die jeweils eine vernetzbare Gruppe an den beiden Seitenketten tragen, zu solchen, die keine vernetzbaren Gruppen tragen, wurde zwischen 0% und 100% in Form von sieben unterschiedlichen Polymeren variiert. Als vernetzbare funktionelle Gruppe an den Seitenketten des Polymers wurde eine Oxetan-Einheit verwendet. Diese vernetzt über den kationischen CROP-Mechanismus („Cationic Ring-Opening Polymerisation“) und bietet damit im Blend die Möglichkeit, auch in Gegenwart von starken Elektronen-Akzeptoren wie PCBM abzulaufen. Durch Löslichkeitsuntersuchungen konnte der Vernetzungsgrad überprüft werden. Dabei wurde die optische Dichte eines durch Spin-Coating hergestellten Films vor und nach einem Lösungsmittelbad verglichen und damit ein Parameter für den Vernetzungsgrad eingeführt. Ein Vernetzungsgrad von 100% bedeutet, dass jede Polymerkette der Probe Teil eines unlöslichen Netzwerks geworden ist. Der Ablauf der CROP-Reaktion wird durch den Einsatz von Initiatoren eingeleitet. Im Rahmen dieser Publikation wurde Trifluoressigsäure-Dampf verwendet, dem die Proben für ca. 15 Minuten bei 80°C ausgesetzt wurden. Trifluoressigsäure bietet gegenüber anderen Initiatoren viele Vorteile, die in Kapitel 4.5 im Detail beschrieben werden. Des Weiteren konnte in der vorliegenden Publikation erstmalig eine initiatorfreie, rein thermische Vernetzung von Oxetan-Gruppen nachgewiesen werden. Nach 10 Stunden bei 100°C wurde für PFDTBT_{Ox}-Proben ohne Initiator ein Vernetzungsgrad von 30% erzielt. Für längere Annealingzeiten bis 100 Stunden konnte der Vernetzungsgrad auf 80% erhöht werden. Die unvernetzbar Referenz Probe aus PFDTBT, welches keine vernetzbaren Gruppen enthält, zeigt auch nach 100 Stunden keinerlei thermische Vernetzung. Folglich konnten die Beobachtungen bei PFDTBT_{Ox} einer thermisch aktivierten Vernetzung der Oxetan-Gruppen zugeordnet werden. Im Kontext organischer Photovoltaik ist eine initiatorfreie Vernetzung sehr attraktiv, da

typischerweise bei initiatorgetriebenen Vernetzungsreaktionen Zersetzungsprodukte in der aktiven Schicht der Solarzelle zurückbleiben, was sich negativ auf die Effizienz organischer Solarzellen auswirkt. Der beschriebene Vernetzungsmechanismus funktioniert auch in Gegenwart von PCBM, was die Anwendung der thermischen Vernetzung in Blend-Solarzellen möglich macht. Durch Polarisationsmikroskopie konnten die Auswirkungen der Vernetzung in PFDTBTOx:PCBM(1:2)-Blends sichtbar gemacht werden. Dazu wurden 1:2-Blends mit PFDTBTOx hergestellt und sowohl durch Initiatoreinsatz, als auch durch 100 Stunden auf der Heizplatte bei 100°C thermisch vernetzt. Als Referenz diente ein PFDTBT:PCBM(1:2)-Blend, der ebenfalls für 100 Stunden bei 100°C erhitzt wurde. Im Rahmen des Auflösungsvermögens des Mikroskops konnten für alle drei Blend-Typen zu Beginn keine PCBM-Aggregate beobachtet werden. Nach 100 Stunden bei 100°C können im PFDTBT:PCBM(1:2)-Blend deutliche PCBM-Aggregate mit einer Länge von bis zu 10 µm nachgewiesen werden, während in den vernetzten PFDTBTOx:PCBM(1:2)-Blends keine Aggregate beobachtet werden. Auch im Fall des rein thermisch vernetzten PFDTBTOx:PCBM(1:2)-Blends bilden sich nur vereinzelt PCBM-Aggregate, was eine erfolgreiche initiatorfreie Blend-Stabilisierung durch das vernetzbare Polymer PFDTBTOx belegt (Alle Aufnahmen des Polarisationsmikroskops werden in Kapitel 4.5 gezeigt).

Die Stabilisierung von Blend-Systemen durch Polymernetzung wurde in organischen Solarzellen angewendet. Dabei wurde sowohl die Vernetzung durch Trifluoressigsäure-Dampf, als auch durch den Ansatz der thermischen Vernetzung durchgeführt. Ziel war dabei eine Langzeitstabilität der Solarzellen-Effizienz. Die Untersuchungen beruhen auf „Accelerated Aging“-Experimenten bei einer Temperatur von 100°C für bis zu 100 Stunden. Bei den Solarzellenexperimenten wurde das vernetzbare PFDTBTOx mit zwei Oxetan-Gruppen in jeder Wiederholeinheit verwendet, um eine möglichst hohe Vernetzungsdichte zu erzielen. Das unvernetzbar PFDTBT wurde in der Referenz-Solarzelle verarbeitet. Das Polymer:PCBM Verhältnis betrug für alle Experimente 1:2. Um eine Vergleichbarkeit der drei Solarzellentypen (siehe Abbildung 15a) innerhalb dieses Experiments zu gewährleisten, wurden auch die unvernetzten Solarzellen bei 80°C erhitzt. Das „Accelerated Aging“-Experiment wurde durch einen Zyklus aus Solarzellen-Charakterisierung und Annealing auf der Heizplatte bei 100°C in Stickstoffatmosphäre umgesetzt (siehe Abbildung 15a). Nach der Messung der Starteffizienz wurden nach 15 Minuten, 60 Minuten, 8 Stunden, 30 Stunden und 100 Stunden die Strom-Spannungs-Kennlinien der jeweiligen Solarzelle gemessen. Abbildung 15b zeigt den zugehörigen Wirkungsgrad der gemessenen Kennlinien als Funktion der Annealingzeit und Abbildung 15c präsentiert eine auf den Startwert normierte Darstellung, um die relative Effizienzentwicklung zu verdeutlichen.

Gemäß Abbildung 15b konnte durch die „Accelerated Aging“-Experimente gezeigt werden, dass die Vernetzung der Oxetan-Gruppen des Polymers PFDTBTOx im Blend mit PCBM zu einer Stabilisierung der Blend-Morphologie und damit der Solarzellen-Effizienz führt. Während sich die Effizienz in den ersten 8 Stunden bei 100°C noch ändert, wird nach 30 Stunden bei 100°C eine Sättigung erreicht, die sich für das Polymer PFDTBTOx bei ca. 65%

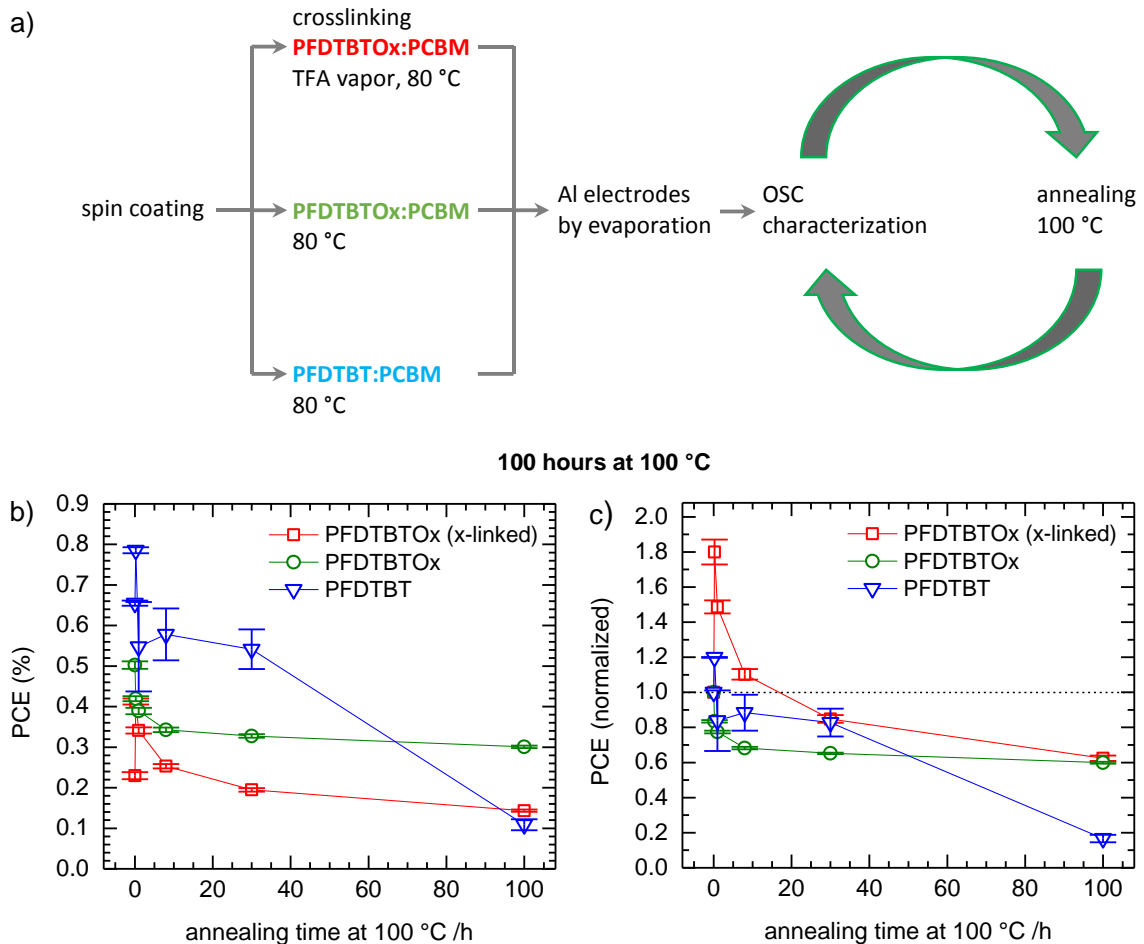


Abbildung 15: (a) „Accelerated Aging“-Experimente: Schematisierte Schritt-Reihenfolge bei der Herstellung und Charakterisierung der Solarzellen: Nach dem Spin-Coating wurden die Blend-Solarzellen einheitlich bei 80°C erhitzt und eine der beiden PFDTBTOx:PCBM-Proben mit Trifluoressigsäure-Dampf behandelt. Im letzten Schritt wurde die Aluminium-Elektrode aufgedampft. Im Anschluss wurden die Solarzellen gemessen, bei 100°C für eine bestimmte Zeitdauer auf einer Heizplatte in Stickstoffatmosphäre erhitzt, und danach erneut gemessen. Dieser Zyklus wurde für mehrere Annealingzeiten bis zu 100 Stunden in der Summe wiederholt. Für alle Solarzellen wurde ein Blend-Verhältnis (Polymer:PCBM) von 1:2 verwendet. (b) Entwicklung der PCE („Power Conversion Efficiency“) für das mit Trifluoressigsäure-Dampf vernetzte PFDTBTOx, das thermisch vernetzte PFDTBTOx und das nicht vernetzte PFDTBT in einem 1:2 Blend mit PCBM. (c) zeigt die relative PCE, die auf den Startwert normiert wurde. Für jedes System wurden vier Solarzellen gemessen. Die Fehlerbalken zeigen den Standard-Fehler, welchen man für vier Proben erhält. Die Verbindungslinien dienen der graphischen Veranschaulichung. Abbildung und Text nach Kapitel 4.5.

einpendelt (Abbildung 15c). Auch nach 100 Stunden bleibt die Effizienz konstant, was den Beweis für die Langzeitstabilität liefert. Deutlich wird der Stabilisierungseffekt im Vergleich zur unvernetzten Referenz-Solarzelle aus dem Polymer PFDTBT. Die Effizienz des PFDTBT:PCBM-Blends fällt nach einer Verbesserung in den ersten 15 Minuten nach ca. 30 Minuten wieder auf den Startwert zurück und zeigt im Anschluss eine schrittweise

Abnahme. Besonders deutlich wird die Abnahme nach 30 Stunden bei 100°C, wo die Effizienz nur noch wenige Prozent ihres ursprünglichen Startwerts beträgt. Vor allem für lange Annealingzeiten wird damit der Nutzen der Blend-Vernetzung deutlich. Zwar besitzt die unvernetzbar Blend-Solarzelle mit dem Polymer PFDTBT, das keine vernetzbaren Gruppen trägt, die höchste Start-Effizienz, jedoch ist im Hinblick auf die Langzeitstabilität organischer Photovoltaik alleine die Effizienz für lange Annealingzeiten ausschlaggebend.

Das wichtigste Ergebnis liefert die rein thermisch vernetzte PFDTBTOx Blend-Solarzelle, bei der keine Trifluoressigsäure zur Initialisierung der Vernetzungsreaktion verwendet wurde. Unter allen gemessenen Solarzellen zeigt diese nach 100 Stunden die höchste Effizienz und die beste Stabilität. Der Unterschied zwischen der thermischen Vernetzung und dem Einsatz von Initiator Trifluoressigsäure wird bei einem Vergleich der beiden PFDTBTOx:PCBM-Blend-Solarzellen besonders bei Betrachtung der Gesamteffizienz deutlich (Abbildung 15b). Dieses Ergebnis dient als wichtiger Beweis, dass in organischen Solarzellen durch eine initiatorfreie Vernetzung die Bildung von Zersetzungsprodukten des Initiators in der aktiven Schicht und die damit verbundene Verschlechterung der Solarzellen-Effizienz verhindert werden kann. Diese Zersetzungsprodukte können beispielsweise als „Elektronen-Falle“ agieren oder zum Quenching von Exzitonen führen, was in der Summe die niedrigere Effizienz zur Folge hat. Der Ansatz der initiatorfreien Vernetzung hat daher im Sinne der organischen Photovoltaik großes Potential in der Anwendbarkeit.

Zusammenfassend konnte in der vorliegenden Publikation nicht nur die Stabilisierung von Blend-Systemen durch das vernetzbare Polymer PFDTBTOx gezeigt und in organischen Solarzellen angewendet werden, sondern auch durch die neue Vernetzungsmethode der thermischen initiatorfreien Oxetan-Vernetzung weiterentwickelt werden. Da die Vernetzung über die funktionellen Oxetan-Gruppen an den Seitenketten des Polymerrückgrats abläuft, bietet sich außerdem die Möglichkeit, den beschriebenen Vernetzungs-Mechanismus auf andere effizientere Lowbandgap-Polymere zu übertragen.

Organic Solar Cells with Crosslinked Polymeric Exciton Blocking Layer

(Kapitel 4.6)

Diese Publikation beschäftigt sich mit der erfolgreichen Realisierung einer Dreischicht-Solarzelle unter Verwendung eines neuen, auf Acrylatgruppen basierenden, vernetzbaren Polymers (PFTPDAc). Die Polymervernetzung ermöglicht dabei, aus Lösung aufgebraachte Filme unlöslich zu machen und weitere Polymerfilme aufzubringen, ohne die darunter liegende Schicht abzulösen. Es konnte gezeigt werden, dass die Effizienz einer organischen Zweischicht-Solarzelle aus PCDTBT und C₆₀ durch Einbau einer zusätzlichen exzitonblockierenden PFTPDAc-Schicht zwischen die MoO₃-Elektrode und den PCDTBT-Donor erhöht werden kann. Nachgewiesen durch Photolumineszenz-Messungen, reduziert der

Einbau dieser Zwischenschicht das an der MoO₃-PCDTBT-Grenzfläche ablaufende Quenching von PCDTBT-Exzitonen. Dieses Ergebnis dient als erster Schritt, um das Konzept von aufgedampften Multischicht-Solarzellen aus kleinen Molekülen auf polymerbasierte Solarzellen zu übertragen.

Die Untersuchungen beruhen auf der Herstellung und Charakterisierung von Dreischicht-Solarzellen und dem Vergleich zu Referenz-Zellen, die dem gewöhnlichen Zweischichtaufbau entsprechen. Für die Dreischicht-Solarzellen kommt das Copolymer PFTPDAc zum Einsatz, welches aus Fluoren-Einheiten mit Acrylatgruppen an den Seitenketten und lochleitenden aromatischen Aminogruppen besteht. Der Vernetzungsmechanismus der Acrylatgruppen läuft über freie Radikale ab, welche durch einen Initiator und Bestrahlung mit sichtbarem Licht einer Xenon-Lampe erzeugt werden. In der Dreischicht-Solarzelle wurde auf das Glas/ITO/MoO₃-Grundsubstrat eine dünne 8 nm PFTPDAc-Schicht durch Spin-Coating aufgebracht und anschließend vernetzt. Durch die Unlöslichkeit der PFTPDAc-Schicht konnte im nächsten Schritt eine 20 nm dicke PCDTBT-Schicht aus Lösung aufgebracht werden. Die Solarzellenherstellung wurde durch die Aufdampfung von 30 nm C₆₀ und einer Aluminium-Elektrode abgeschlossen. Als Referenz wurden Zweischicht-Solarzellen ohne PFTPDAc-Zwischenschicht hergestellt. In der Solarzelle „Referenz 20“ wurde bei einem ansonsten identischen Device-Aufbau lediglich die PFTPDAc-Schicht weggelassen. In der Solarzelle „Referenz 30“ beträgt die PCDTBT-Schicht anstatt 20 nm 30 nm. Durch diese Referenz soll bei gleicher Schichtdicke und dem daraus resultierenden vergleichbaren elektrischen Feld bei einer angelegten Spannung in der aktiven Schicht ein direkter Vergleich der Dreischicht-Solarzelle mit der Referenz möglich gemacht werden. Der Aufbau der jeweiligen Solarzellen wird in Abbildung 16a, die jeweiligen Schichtdicken in Abbildung 16d gezeigt.

Durch Aufnahme des EQE-Spektrums (Abbildung 16b) und der monochromatischen Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie bei 580 nm (Abbildung 16c) konnte die Verbesserung durch die PFTPDAc-Schicht in der Dreischicht-Solarzelle im Vergleich zu beiden Referenz-Solarzellen sichtbar gemacht werden. Während die Leerlaufspannung der Dreischicht-Solarzelle und der beiden Referenz-Solarzellen ähnlich sind, weist die Dreischicht-Solarzelle einen um ca. 35% höheren Kurzschlussstrom auf. Resultat ist die Erhöhung des Wirkungsgrades von 2.7% auf 4%. Weiterhin wurden Messungen unter AM1.5 Sonnenlichtbedingungen unter Verwendung eines Sonnensimulators durchgeführt. Hier konnte gegenüber der Referenz 20 die Effizienz von 1.4% auf 1.8% erhöht werden. Abbildung 16b belegt, dass die Dreischicht-Solarzelle in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 650 nm eine höhere EQE aufweist. Vor allem im Bereich der PCDTBT-Absorption des niederenergetischen Peaks bei 580 nm konnte eine deutliche Effizienzsteigerung nachgewiesen werden. Ein intrinsischer Beitrag der PFTPDAc-Schicht zur EQE der Dreischicht-Solarzelle in diesem Wellenlängenbereich kann aufgrund mangelnder Absorption ausgeschlossen werden (Abbildung 16b). Auch ein Beitrag der PFTPDAc-PCDTBT-Grenzfläche bei 580 nm, welcher gemäß Abbildung 16a denkbar wäre, kann ausgeschlossen werden. Belegt wurde dies durch die verschwindende Effizienz von PFTPDAc:PCDTBT-(1:1)-

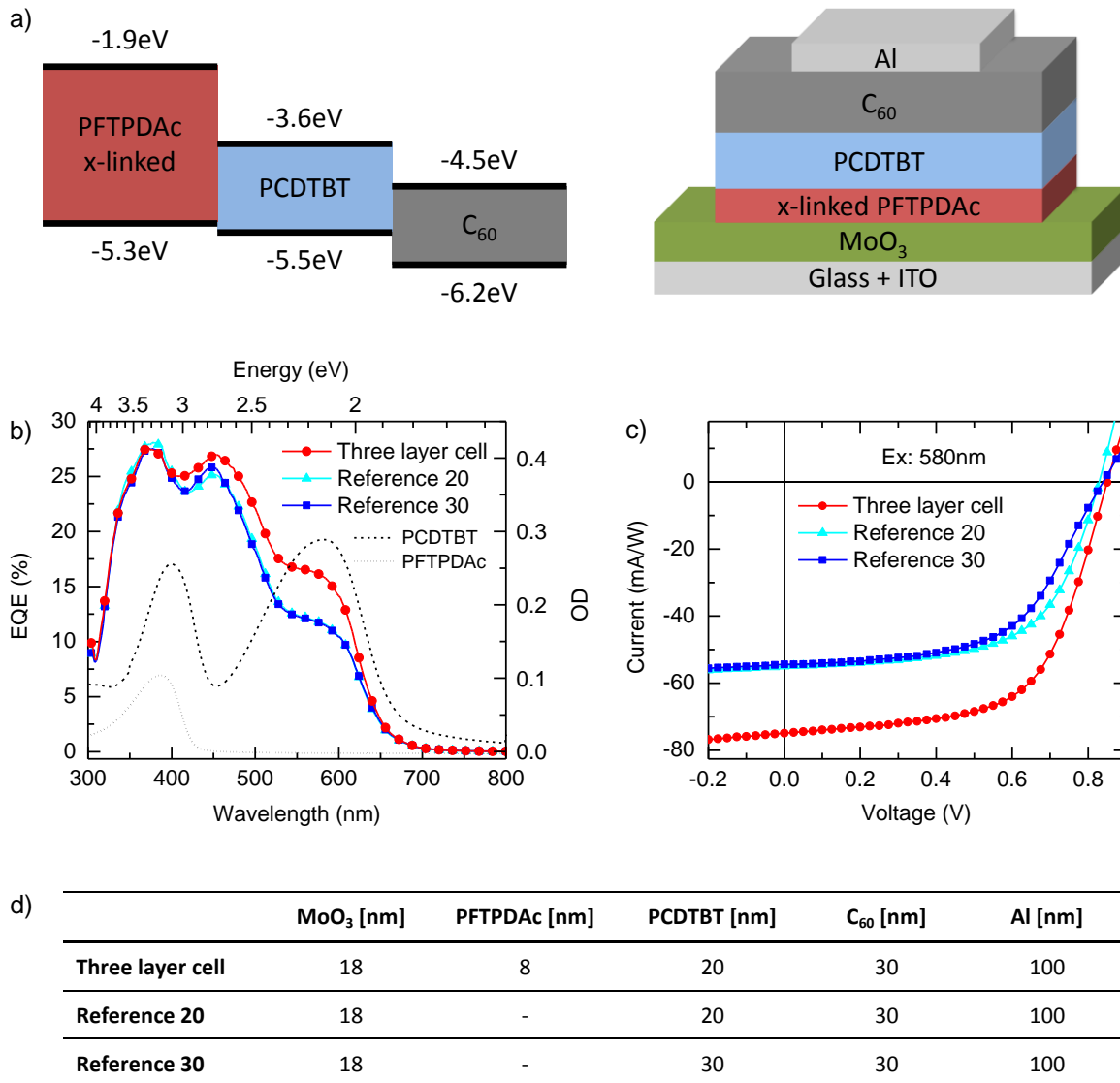


Abbildung 16: (a) Stufenförmige Energieniveaus der unterschiedlichen verwendeten Materialien (links) und Device-Struktur der Solarzelle (rechts). EQE-Spektrum (b) und Strom-Spannungs-Charakteristik bei monochromatischer Anregung bei 580 nm (c) für die Dreischicht-Solarzelle (rote Kreise), die Solarzelle Referenz 20 (hellblaue Dreiecke) und Referenz 30 (blaue Quadrate). Teilabbildung (a) zeigt außerdem die optische Dichte einer 8 nm dicken PFTPDAc-Schicht (gepunktete Linie) und einer 30 nm dicken PCDTBT-Schicht (gestrichelte Linie). (d) Schichtdicken der in den drei Solarzellentypen verwendeten Materialien. Abbildung und Text nach Kapitel 4.6.

Blend Solarzellen ohne Fulleren-Akzeptor, bei denen PFTPDAc als Donor und PCDTBT als Akzeptor fungiert. Die beobachtete erhöhte EQE der Dreischicht-Solarzelle wird also der Dreischicht-Geometrie an sich und nicht der einzelnen PFTPDAc-Schicht zugeordnet.

Durch weitere Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Effizienzsteigerung mit der Absorption des PCDTBT korreliert. Bei Anregung der Absorptionspeaks des PCDTBT liegt

eine maximale Dichte von Exzitonen in der PCDTBT-Schicht vor, weswegen das Quenching von Exzitonen in diesem Wellenlängenbereich besonders effizient abläuft. Ein Teil der PCDTBT-Exzitonen kann durch Exzitonen-Diffusion zur PCDTBT-C₆₀-Grenzfläche gelangen und dort dissoziieren, der andere Teil kann entweder in der Polymerschicht selbst oder mit größerer Wahrscheinlichkeit an der MoO₃-PCDTBT-Grenzfläche der Referenz-Solarzellen rekombinieren. Durch Einbau der PFTPDAc-Schicht zwischen die MoO₃-Elektrode und die PCDTBT-Schicht kann dieser Verlustkanal zum Teil geschlossen werden. Die Dreischicht-Solarzelle liefert daher eine höhere Effizienz als die Referenz-Solarzellen. Entscheidend für eine Effizienzsteigerung über einen breiten Wellenlängenbereich ist dabei die Dicke der PFTPDAc-Zwischenschicht. Es konnte gezeigt werden, dass auch 20 nm dicke PFTPDAc-Schichten das Exzitonen-Quenching reduzieren, jedoch eine höhere Schichtdicke die Transmission der PFTPDAc-Schicht verkleinert. Folglich kann weniger Licht in der PCDTBT-Schicht absorbiert werden, was wiederum die Effizienz der Solarzelle verringert. Dies führt vor allem im Bereich der PFTPDAc-Absorption bei 385 nm zu einer Abnahme der EQE im Vergleich zur Referenz. Die verwendeten 8 nm für die PFTPDAc-Zwischenschicht stellen daher einen Kompromiss aus Transmission und Reduzierung des Exziton-Quenchings dar.

Um das Exziton-Quenching an der MoO₃-PCDTBT-Grenzschicht experimentell zu belegen, wurden Photolumineszenz-Messungen an PCDTBT-Schichten durchgeführt. PCDTBT wurde dabei mit einer Schichtdicke von 20 nm sowohl auf Glas-MoO₃-Substrate, als auch auf Glas-MoO₃-PFTPDAc-Substrate analog zu den Solarzellen aufgebracht. Durch Absorptionsmessungen wurde geprüft, dass die optische Dichte der PCDTBT-Schichten und damit die Menge an erzeugten PCDTBT-Exzitonen bei einer Anregungswellenlänge von 580 nm in beiden Probenotypen identisch sind. Ohne die PFTPDAc-Zwischenschicht wurde eine um 30% reduzierte Photolumineszenz-Intensität beobachtet. Unter Berücksichtigung der in beiden Proben identischen optischen Dichte bei der Anregungswellenlänge wird die verringerte Photolumineszenz-Intensität dem Quenching an der MoO₃-Oberfläche zugeordnet. Zur weiteren Untermauerung der Ergebnisse wurden Lebenszeit-Messungen für PCDTBT auf Glas, auf PFTPDAc und auf MoO₃ durchgeführt (Details siehe Kapitel 4.6). Auf Glas und PFTPDAc wird eine Lebenszeit von 970 ps bzw. 940 ps gemessen, während für PCDTBT auf MoO₃ eine verringerte Lebenszeit von 800 ps festgestellt wird. Die verringerte Lebenszeit verdeutlicht den Exzitonen-Verlustkanal durch das Quenching an der MoO₃-Oberfläche und bestätigt die Interpretation der Solarzellenergebnisse. Es sei angemerkt, dass vor allem für dünne Donor-Schichten Quenching an den Elektroden eine wichtige Rolle spielt. Die Exzitonen-Diffusionslänge in Polymeren beträgt ungefähr 10 nm, was der halben Dicke der PCDTBT-Schicht entspricht. Für deutlich höhere Donor-Schichtdicken sollte der Einfluss des Exzitonen-Quenchings kleiner werden, da Exzitonen in der Nähe der Elektrode innerhalb ihrer Lebenszeit die Donor-Akzeptor-Grenzfläche nicht erreichen können. In diesem Grenzfall entkoppeln Exzitonen-Rekombination an der Elektrode und Dissoziation an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche. Typischerweise kommen in Multischicht-Systemen aber dünne Donor-Schichten zum Einsatz, was die Wichtigkeit von Exzitonen-Quenching an den Elektroden unterstreicht. Quenching an den Elektroden wird dabei nicht nur für MoO₃-

Schichten beobachtet, sondern stellt ein allgemeines Problem dar. In dieser Publikation konnte Exziton-Quenching auch unter Verwendung einer PEDOT:PSS-Schicht anstatt einer MoO_3 -Schicht nachgewiesen werden. Der Einsatz einer dünnen PFTPDAc-Exziton-Blockierschicht ist folglich von allgemeiner Wichtigkeit.

Zusammengefasst konnte in der vorliegenden Publikation durch Acrylatvernetzung des Copolymers PFTPDAc eine Dreischicht-Solarzelle hergestellt werden, welche gegenüber der Zweischicht-Referenz eine erhöhte EQE aufweist. Der Gewinn an Effizienz wurde der zusätzlichen PFTPDAc-Schicht zugeordnet, welche das Quenching von PCDTBT-Exzitonen an der MoO_3 -Elektrode blockiert. In Multischicht-Systemen aus aufgedampften kleinen Molekülen kommen ebenfalls Exziton-Blockierschichten zum Einsatz. Diese Publikation zeigt, dass dieses Konzept erfolgreich auf polymerbasierte Multischicht-Systeme übertragen werden kann. Natürlich kann das Konzept der polymerbasierten Multischicht-Solarzelle auch auf mehrere Schichten erweitert werden. Dabei kann jeder einzelnen Schicht eine spezielle Aufgabe zugeordnet, auf welche das entsprechende Polymer optimiert werden kann. Bei einem einfachen Zweischicht-System werden alle Anforderungen an das einzelne Donor- bzw. Akzeptor-Polymer gestellt, was chemisch meist schwer umsetzbar ist. Kapitel 4.6 stellt daher einen ersten Schritt in Richtung komplizierterer Multischicht-Systeme dar. Auch das Konzept der Tandemsolarzelle, bei welcher durch zwei oder mehr aufeinander liegende aktive Schichten das Spektrum des Sonnenlichts optimal ausgenutzt wird, lässt sich durch das Konzept der vernetzten Multischicht-Solarzelle verwirklichen. Im Hinblick auf eine kommerzielle Herstellung organischer Solarzellen sind Beschichtungen aus Lösung deutlich attraktiver als aufgedampfte Multischicht-Systeme, da sie im „Rolle-zu-Rolle“-Verfahren hergestellt werden können und damit deutlich kostengünstiger sind. Denkt man in großen Maßstäben, sind aus Lösung aufgebraute Solarzellen außerdem technisch einfacher umsetzbar, da für großflächige Beschichtungen mit kleinen Molekülen große Aufdampf-anlagen und komplizierte Vakuumsysteme nötig sind. Polymerbasierte Multischicht-Systeme sind daher ein vielversprechender Ansatz für den Bereich organische Photovoltaik.

3.3. Eigene Beiträge zu den Publikationen

Die vorliegende Dissertation setzt sich aus sechs Publikationen zusammen. Im Folgenden werden die eigenen Beiträge zu den einzelnen Publikationen aufgelistet.

Monomolecular and Bimolecular Recombination of Electron-Hole Pairs at the Interface of a Bilayer Organic Solar Cell

(Kapitel 4.1)

Diese Publikation ist in *Advanced Functional Materials* **2016**, *Early View* (DOI: 10.1002/adfm.201604906) unter dem obigen Titel veröffentlicht und in Kapitel 4.1 abgedruckt. Die Autoren dieser Publikation sind:

Tobias Hahn, Steffen Tscheuschner, Julian Kahle, Markus Reichenberger, Stavros Athanasopoulos, Christina Saller, Guillermo C. Bazan, Thuc-Quyen Nguyen, Peter Strohriegl, Heinz Bässler und Anna Köhler.

Diese Publikation beruht auf Messungen an organischen Solarzellen. Ich habe die Solarzellen hergestellt, gemessen, die Daten ausgewertet und in Zusammenarbeit mit den Coautoren interpretiert. Ich habe Teile des Manuskripts geschrieben.

Role of Intrinsic Photogeneration in Single Layer and Bilayer Solar Cells with C₆₀ and PCBM

(Kapitel 4.2)

Diese Publikation ist in *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 25083–25091 unter dem obigen Titel veröffentlicht und in Kapitel 4.2 abgedruckt. Die Autoren sind:

Tobias Hahn, Steffen Tscheuschner, Christina Saller, Peter Strohriegl, Boregowda Puttaraju, Tushita Mukhopadhyay, Satish Patil, Dieter Neher, Heinz Bässler und Anna Köhler

Diese Publikation beruht auf Messungen an organischen Solarzellen und dem Fit der Daten durch das Onsager-Modell. Ich habe die Solarzellen hergestellt, gemessen, die Daten ausgewertet und in Zusammenarbeit mit den Coautoren interpretiert. Der Onsager-Fit der Daten wurde von Steffen Tscheuschner durchgeführt. Steffen Tscheuschner und ich haben zu gleichen Teilen zur vorliegenden Publikation beigetragen.

Does Excess Energy Assist Photogeneration in an Organic Low-Bandgap Solar Cell?

(Kapitel 4.3)

Diese Publikation ist in *Advanced Functional Materials* **2015**, *25*, 1287–1295 unter dem obigen Titel veröffentlicht und in Kapitel 4.3 abgedruckt. Die Autoren sind:

Tobias Hahn, Johannes Geiger, Xavier Blase, Ivan Duchemin, Dorota Niedzialek, Steffen Tscheuschner, David Beljonne, Anna Köhler und Heinz Bässler

Diese Publikation beruht auf Messungen an organischen Solarzellen. Ich habe die Solarzellen gemeinsam mit dem Master-Studenten Johannes Geiger hergestellt, gemessen, die Daten ausgewertet und in Zusammenarbeit mit den Coautoren interpretiert. Ich habe Teile des Manuskripts geschrieben.

Im Nachgang zur Veröffentlichung habe ich weitere, die Ergebnisse der Publikation bestätigende Messungen vorgenommen und diese in einem Manuskript zusammengeschrieben. Diese sind als „Erweiterung“ unmittelbar nach der Veröffentlichung in Kapitel 4.3 abgedruckt.

Measuring Reduced C_{60} Diffusion in Crosslinked Polymer Films by Optical Spectroscopy

(Kapitel 4.4)

Diese Publikation ist in *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 6172–6177 unter dem obigen Titel veröffentlicht und in Kapitel 4.4 abgedruckt. Die Autoren sind:

Florian Fischer, Tobias Hahn, Heinz Bässler, Irene Bauer, Peter Strohriggl und Anna Köhler

Diese Publikation beruht auf meiner Idee und anfänglichen Konzeptionierung. Der Masterstudent Florian Fischer hat den Messaufbau nach meiner Anleitung erstellt und die Lumineszenzmessungen mit meiner Hilfe durchgeführt. Wir haben die Ergebnisse gemeinsam diskutiert und interpretiert. Ich habe Teile des Manuskripts geschrieben.

Initiator Free Crosslinking of Oxetane Functionalized Low Bandgap Polymers: An Approach Towards Stabilized Bulk Heterojunction Solar Cells

(Kapitel 4.5)

Diese Publikation ist in *The Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 10347-10357 unter dem obigen Titel veröffentlicht und in Kapitel 4.5 abgedruckt. Die Autoren sind:

Philipp Knauer, Tobias Hahn, Anna Köhler und Peter Strohriggl

Diese Publikation beruht auf der Synthese von Lowbandgap-Polymeren und auf Messungen an organischen Solarzellen. Die Solarzellen habe ich gemeinsam mit Philipp Knauer gefertigt. Ich habe die Solarzellen gemessen, die „Accelerated Aging“-Experimente durchgeführt, die Daten ausgewertet und in Zusammenarbeit mit den Coautoren interpretiert. Ich habe Teile des Manuskripts geschrieben.

Organic Solar Cells with Crosslinked Polymeric Exciton Blocking Layer

(Kapitel 4.6)

Diese Publikation ist in *Physica Status Solidi A* **2015**, 212, No. 10, 2162–2168 unter dem obigen Titel veröffentlicht und in Kapitel 4.6 abgedruckt. Die Autoren sind:

Tobias Hahn, Christina Saller, Marlene Weigl, Irene Bauer, Thomas Unger, Anna Köhler und Peter Strohrigl

Diese Publikation beruht auf der Herstellung von Dreischicht-Solarzellen und auf deren Messung und Charakterisierung. Ich habe sowohl die Herstellung als auch die Messung der Solarzellen vorgenommen. Ich habe die Daten ausgewertet und in Zusammenarbeit mit den Coautoren interpretiert. Ich habe große Teile des Manuskripts geschrieben.

4. Publikationen

Wie in Kapitel 3 vorgestellt, setzt sich diese Dissertation aus sechs Publikationen zusammen, die im Folgenden aufgelistet und im weiteren Verlauf dieses Kapitels abgedruckt sind.

Publikationen dieser Doktorarbeit

- 1) Tobias Hahn, Steffen Tscheuschner, Julian Kahle, Markus Reichenberger, Stavros Athanasopoulos, Christina Saller, Guillermo C. Bazan, Thuc-Quyen Nguyen, Peter Strohriegl, Heinz Bässler, Anna Köhler *

Monomolecular and Bimolecular Recombination of Electron-Hole Pairs at the Interface of a Bilayer Organic Solar Cell

Advanced Functional Materials **2016**, Early View (DOI: 10.1002/adfm.201604906)

- 2) Tobias Hahn & Steffen Tscheuschner, Christina Saller, Peter Strohriegl, Puttaraju Boregowda, Tushita Mukhopadhyay, Satish Patil, Dieter Neher, Heinz Bässler, Anna Köhler *

Role of Intrinsic Photogeneration in Single Layer and Bilayer Solar Cells with C₆₀ and PCBM

The Journal of Physical Chemistry C **2016**, 120, 25083–25091

- 3) Tobias Hahn, Johannes Geiger, Xavier Blase, Ivan Duchemin, Dorota Niedzialek, Steffen Tscheuschner, David Beljonne, Heinz Bässler, Anna Köhler *

Does Excess Energy Assist Photogeneration in an Organic Low-Bandgap Solar Cell?

Advanced Functional Materials **2015**, 25, 1287–1295

- 4) Florian Fischer, Tobias Hahn, Heinz Bässler, Irene Bauer, Peter Strohriegl, Anna Köhler *

Measuring Reduced C₆₀ Diffusion in Crosslinked Polymer Films by Optical Spectroscopy

Advanced Functional Materials **2014**, 24, 6172–6177

- 5) Philipp Knauer, Tobias Hahn, Anna Köhler, Peter Strohriegl *

Initiator Free Crosslinking of Oxetane Functionalized Low Bandgap Polymers: An Approach towards Stabilized Bulk Heterojunction Solar Cells

The Journal of Materials Chemistry C **2016**, 4, 10347-10357

- 6) Tobias Hahn, Christina Saller, Marlene Weigl, Irene Bauer, Thomas Unger, Anna Köhler, Peter Strohrriegl *

Organic Solar Cells with Crosslinked Polymeric Exciton Blocking Layer

Physica Status Solidi A **2015**, 212, No. 10, 2162–2168

Im Rahmen der Promotion entstanden weitere Publikationen, die im Folgenden aufgelistet sind. Aufgrund ihres direkten Bezugs zu dieser Dissertation sind die Publikationen (2) und (3) im Anhang A und B abgedruckt.

Weitere Publikationen

- 1) Christian Schwarz, Felix Milan, Tobias Hahn, Markus Reichenberger, Stephan Kümmel and Anna Köhler *

Ground State Bleaching at Donor–Acceptor Interfaces

Advanced Functional Materials **2014**, 24, 6439–6448

- 2) Peter Strohrriegl*, Christina Saller, Philipp Knauer, Anna Köhler, Tobias Hahn, Florian Fischer, Frank-Julian Kahle

Crosslinkable Low Bandgap Polymers for Organic Solar Cells

Proceedings of SPIE 9942, 2016, Organic Photovoltaics XVII, 994200

- 3) Christina Saller, Thomas Müller, Tobias Hahn, Steffen Tscheuschner, Heinz Bässler, Peter Strohrriegl, Anna Köhler *

A facile method for the investigation of temperature-dependent donor-acceptor blending in organic solar cells

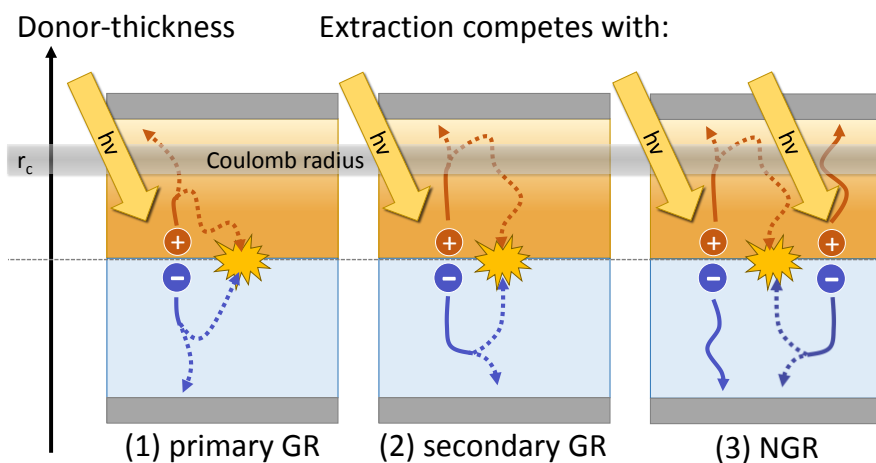
Zur baldigen Einreichung

- 4) Puttaraju Boregowda, Julian Kahle, Tushita Mukhopadhyay, Tobias Hahn, Alexander Rudnick, Steffen Tscheuschner, Anna Köhler, Satish Patil *

Synthesis and Chain-length Dependent Photophysical and Photovoltaic Properties of DPP-DPP based Oligomers

Zur baldigen Einreichung

4.1. Monomolecular and Bimolecular Recombination of Electron-Hole Pairs at the Interface of a Bilayer Organic Solar Cell



Tobias Hahn, Steffen Tscheuschner, Julian Kahle, Markus Reichenberger,
Stavros Athanasopoulos, Christina Saller, Guillermo C. Bazan, Thuc-Quyen Nguyen,
Peter Strohriegl, Heinz Bässler und Anna Köhler

Veröffentlicht in

Advanced Functional Materials **2016**, Early View

(DOI: 10.1002/adfm.201604906)

Nachdruck genehmigt durch Advanced Functional Materials

Copyright © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Monomolecular and Bimolecular Recombination of Electron–Hole Pairs at the Interface of a Bilayer Organic Solar Cell

Tobias Hahn, Steffen Tscheuschner, Frank-Julian Kahle, Markus Reichenberger, Stavros Athanasopoulos, Christina Saller, Guillermo C. Bazan, Thuc-Quyen Nguyen, Peter Stroehriegl, Heinz Bässler, and Anna Köhler*

While it has been argued that field-dependent geminate pair recombination (GR) is important, this process is often disregarded when analyzing the recombination kinetics in bulk heterojunction organic solar cells (OSCs). To differentiate between the contributions of GR and nongeminate recombination (NGR) the authors study bilayer OSCs using either a PCDTBT-type polymer layer with a thickness from 14 to 66 nm or a 60 nm thick p-DTS(FBTTh₂)₂ layer as donor material and C₆₀ as acceptor. The authors measure *JV*-characteristics as a function of intensity and charge-extraction-by-linearly-increasing-voltage-type hole mobilities. The experiments have been complemented by Monte Carlo simulations. The authors find that fill factor (FF) decreases with increasing donor layer thickness (*L_p*) even at the lowest light intensities where geminate recombination dominates. The authors interpret this in terms of thickness dependent back diffusion of holes toward their siblings at the donor–acceptor interface that are already beyond the Langevin capture sphere rather than to charge accumulation at the donor–acceptor interface. This effect is absent in the p-DTS(FBTTh₂)₂ diode in which the hole mobility is by two orders of magnitude higher. At higher light intensities, NGR occurs as evidenced by the evolution of s-shape of the *JV*-curves and the concomitant additional decrease of the FF with increasing layer thickness.

1. Introduction

The power conversion efficiency in organic solar cells (OSCs) depends in a complex way on several parameters, i.e., (i) the fraction of the solar spectrum that is absorbed in the cell, (ii) the probability that an absorbed photon creates a Coulomb-bound pair of charge carriers, (iii) the internal electric field needed to dissociate that electron–hole pair (eh-pair), (iv) the fraction of charge carriers that escapes bimolecular recombination before reaching the electrodes, and (v) the contact resistance that can impede charge extraction at the electrodes.^[1–3] A measure of the fraction of the photo-generated charges that are actually collected at the electrodes is the fill factor (FF).^[4–11] Its value thus directly reflects the mechanism of charge carrier generation, which is a controversially discussed issue in the organic photovoltaic (OPV) community. By definition, the FF gives an indication on the voltage dependence of

the photocurrent in the range between zero applied voltage and the open-circuit voltage.

Traditional models for the photogeneration of charges,^[12] and thus also for the photocurrent–voltage (*JV*) curves, have always taken into account that an electric field is needed to dissociate the interfacial eh-pair, be it in bulk heterojunction (BHJ)^[8,13] or in planar heterojunction (PHJ)^[14,15] solar cells. This implies that the inverse process, geminate recombination (GR), plays a role in controlling the shape of the *JV*-curves. The significant influence of electric field assisted dissociation and, conversely, geminate recombination has been well established experimentally for both PHJ cells^[16,17] and BHJ cells.^[18–20] In recent years, however, there has been an increasing number of reports demonstrating that device performance, and concomitantly the FF, is dominated by nongeminate recombination (NGR) processes such as Langevin or Shockley–Read–Hall-type recombination.^[21–26] Moreover, the appearance of an s-shaped kink in the *JV*-curves of PHJ cells has been associated with the prevalence of NGR, provided that injection or extraction barrier effects can be excluded.^[27,28] The NGR is considered to arise from charge accumulation at the heterojunction interface.^[24] What causes a significant

T. Hahn, S. Tscheuschner, F.-J. Kahle, M. Reichenberger,
Dr. S. Athanasopoulos, Prof. A. Köhler
Experimental Physics II
University of Bayreuth
95440 Bayreuth, Germany
E-mail: Anna.Koehler@uni-bayreuth.de



Dr. S. Athanasopoulos
Departamento de Física
Universidad Carlos III de Madrid
Avenida Universidad 30, 28911 Leganés, Madrid, Spain

C. Saller, Prof. P. Stroehriegl
Macromolecular Chemistry I
University of Bayreuth
95440 Bayreuth, Germany

Prof. G. C. Bazan, Prof. T.-Q. Nguyen
Department of Chemistry and Biochemistry
Center for Polymers and Organic Solids
University of California
Santa Barbara, CA 93106-9510, USA

Prof. P. Stroehriegl, Prof. H. Bässler, Prof. A. Köhler
Bayreuth Institute of Macromolecular Science (BIMF)
University of Bayreuth
95440 Bayreuth, Germany

DOI: 10.1002/adfm.201604906

contribution of either geminate or nongeminate recombination, and which factors determine the relative weight of both recombination pathways has been addressed by a few groups.^[19,29–34] These groups find distinct branching ratios between GR and NGR that change with film morphology, so that it can be influenced by appropriate processing conditions. Nevertheless, a microscopic understanding of what controls these recombination pathways is still lacking.

Here we have analyzed *JV*-curves of PHJ cells made with different donor layer thicknesses (L_p) from 14 to 66 nm covered by a 30 nm thick C_{60} layer as acceptor, sandwiched between ITO/MoO₃ and Al electrodes. The donor material PCZ_{0.3} is a statistical low bandgap copolymer of the PCDTBT family shown in **Figure 1**. For brevity, we shall refer to it as

PCDTBT_{stat}. The results are compared to PHJ cells employing the molecular donor p-DTS(FBTTh₂)₂. We show that the branching ratio between GR and NGR depends not only on operational parameters such as light intensity and electric field but also on device parameters such as film thickness. Using Monte Carlo (MC) simulations we illustrate how, close to the open-circuit condition, not only nongeminate recombination, but also the rate of geminate recombination depends on the competition between diffusive motion toward the collecting electrode and toward the sibling countercharge. The role of mobility and delocalization of charges is discussed. These results advance our microscopic understanding of the charge generation process which is the basis for the fabrication of efficient solar cells.

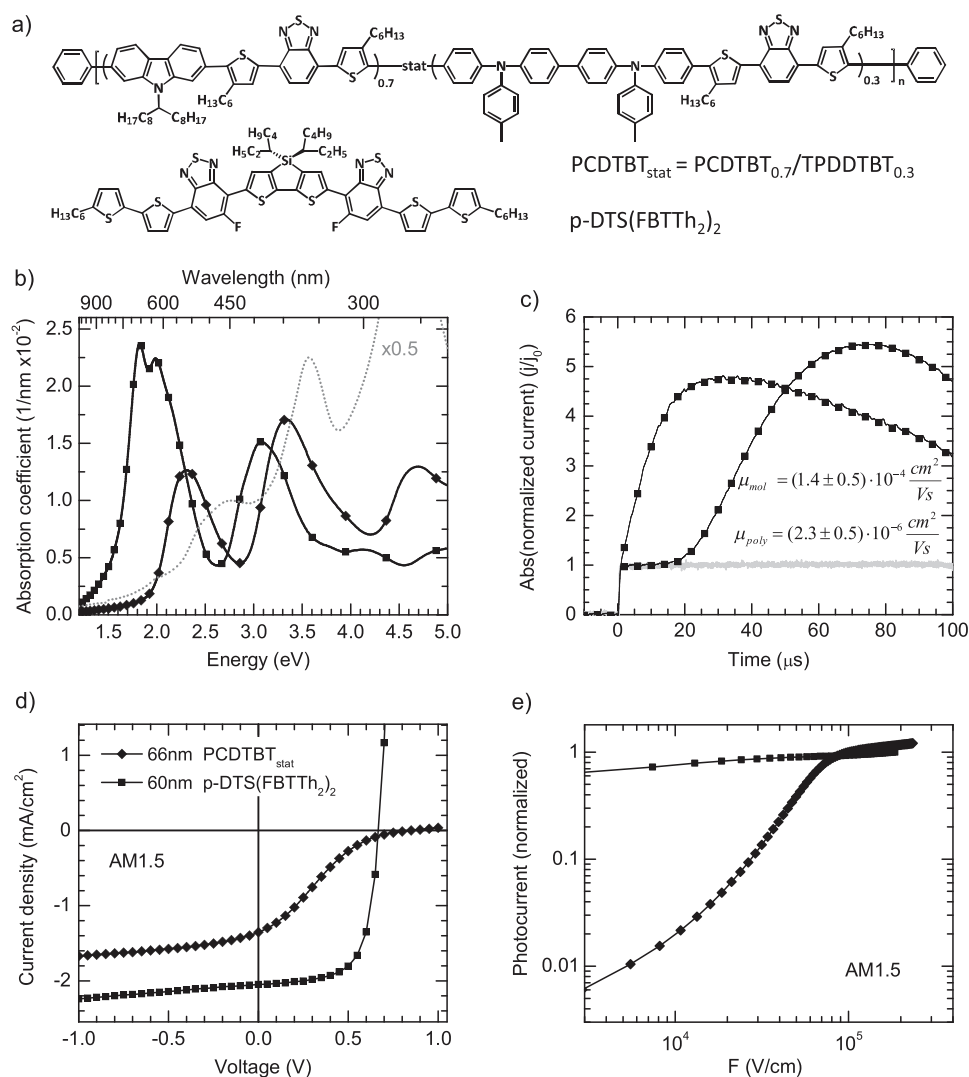


Figure 1. a) Chemical structure of the polymeric PCDTBT_{stat} and the oligomeric p-DTS(FBTTh₂)₂ donor materials and b) the absorption coefficients of PCDTBT_{stat} (gray diamonds), p-DTS(FBTTh₂)₂ (black squares) and C₆₀, measured from a 30 nm thick film. c) The current–response curves obtained in an MIS-CELIV measurement for PCDTBT_{stat} and for p-DTS(FBTTh₂)₂, as well as the response of the samples when no offset is applied (gray line). The extracted mobilities are given in the figure. d) The current as a function of applied voltage under AM1.5 sun light conditions for a bilayer cell with 66 nm of PCDTBT_{stat} donor and for an identical bilayer cell made with 60 nm of p-DTS(FBTTh₂)₂ as donor. e) The photocurrent obtained from (d) replotted as a function of internal field.

2. Results

Tress et al. suggested that mobility imbalance between electron and holes would be a major factor contributing to an s-shape in the JV -characteristics of PHJ cells.^[27] In order to probe this hypothesis and to illustrate its effect we measured the JV -characteristics of two bilayer diodes, each made with a 60–66 nm thick low bandgap donor layer covered by a 30 nm thick C_{60} acceptor layer sandwiched between an ITO/MoO₃ anode and an Al cathode. The chemical structures and absorption spectra of the donor materials, i.e., the molecule p-DTS(FBTTh₂)₂ and the polymer PCDTBT_{stat}, are shown in Figure 1a,b. Both materials form suitable heterojunctions with C_{60} , since C_{60} has HOMO and LUMO levels of -6.4 and -3.7 eV, while the corresponding values for the donors are -5.12 and -3.34 eV for the p-DTS(FBTTh₂)₂ and -5.2 and -2.9 eV for PCDTBT_{stat}.^[35–40] A key difference between the two materials is their hole mobility. We used the metal–insulator–semiconductor charge-extraction-by-linearly-increasing-voltage (MIS-CELIV) approach to determine specifically the hole mobility in each donor (Figure 1c). For p-DTS(FBTTh₂)₂, we obtain a value of $1.4 \pm 0.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, while only $2.3 \pm 0.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ are obtained for the hole mobility in PCDTBT_{stat}. The latter value is about three orders of magnitude lower than the electron mobility in C_{60} , which is in the range of 10^{-3} – $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[41] Indeed, under AM1.5 illumination (Figure 1d), the JV -characteristics of the bilayer diode with the PCDTBT_{stat} is s-shaped with a fill-factor of merely 22%, in contrast to the diode with p-DTS(FBTTh₂)₂, that has a fill-factor of 67%. This difference is also evident when replotting the JV -curves as field dependence of the photocurrent (Figure 1e), as described further below. While these data clearly confirm the notion that the magnitude of hole mobility has an important bearing of the diode performance, it is not fully understood how this relates to the underlying microscopic mechanism.

To address the microscopic reason, we consider the JV -curves of the bilayer as a function of the layer thickness of the donor for the PCDTBT_{stat} (Figure 2), in the dark as well as both for broadband excitation at AM1.5 (100 mW cm⁻²) and for monochromatic excitation. The thickness of the C_{60} acceptor layer was kept at 30 nm while the donor layer thickness was varied from 14 to 66 nm. The dark current characteristics for the diodes (Figure 2a) are a superposition of an ohmic leakage current that is symmetric about $V = 0$ V and an injection current that increases steeply with voltage above ≈ 0.6 V and with decreasing thickness of the donor layer. This strong voltage dependence of the forward current on the donor thickness is an indication that it is controlled by the space charge injected from the ohmic ITO/MoO₃ anode. Thus, the dark JV -curves are perfectly “well-behaved” and they are tractable in terms of drift-diffusion theory developed by Wetzelaer et al.^[42,43]

Under illumination, the highest short circuit current j_{SC} , 2.2 mA cm⁻², is obtained for the thinnest diode using broadband excitation at air mass 1.5 (AM1.5), shown in Figure 2b. Considering that in a bilayer OSC only excitations generated within a 5–10 nm exciton diffusion range to the bilayer contribute to the photocurrent, this is a remarkably high value. The short circuit current decreases slightly when the thickness L_p of the polymer layer increases, approaching a value of

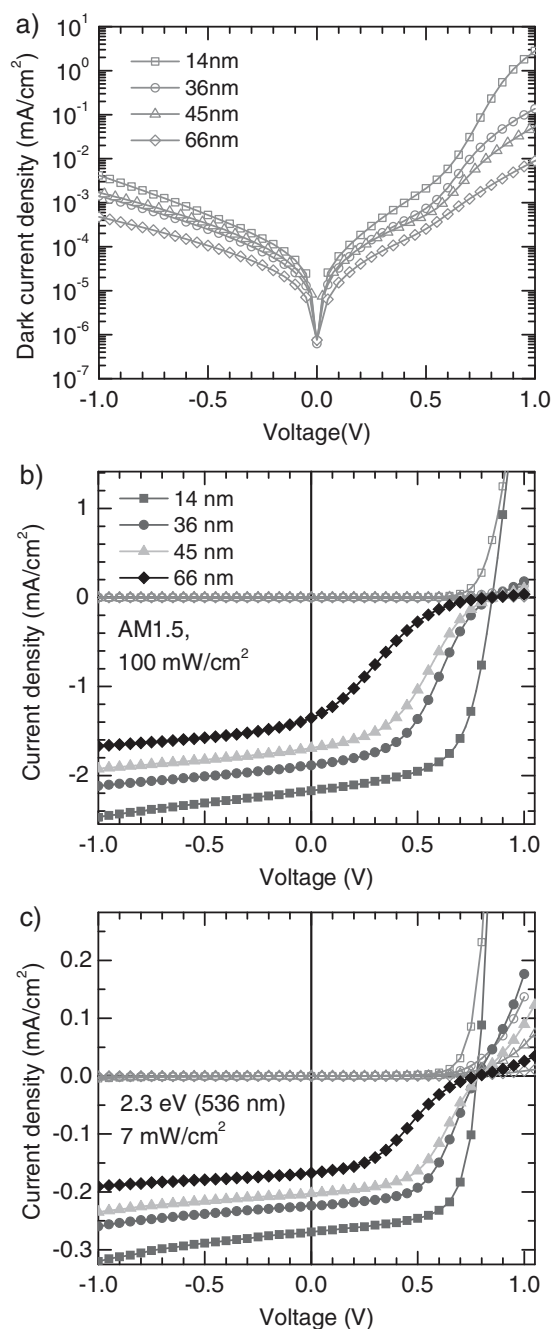


Figure 2. Current–voltage characteristics for different polymer layer thicknesses, i.e., 14 nm (squares), 36 nm (circles), 45 nm (triangles), 66 nm (diamonds), measured a) in the dark, b) under broadband excitation at AM1.5, and c) under monochromatic excitation at 536 nm (2.3 eV) at 7 mW cm⁻². The filled symbols show the total current under illumination and the open symbols the dark current for each polymer layer thickness.

1.5 mA cm⁻² for the diode with $L_p = 66$ nm. More importantly, with increasing thickness of the donor layer the JV -curves acquire an s-shape character. Since the only variable parameter of the diodes is the thickness of the donor layer it appears straightforward to associate the evolution of the s-shape character of the JV -curves upon increasing L_p with charge carrier

recombination rather than with injection or extraction barriers.^[28] These experimental results at AM1.5 are consistent with reports by Yu et al. for PHJ cells made with SubPc and C₆₀, for donor thicknesses from 10 to 40 nm,^[24] and with reports by Petersen et al., for PHJ cells using a merocyanine dye as donor and C₆₀ as acceptor.^[17] It seems that this recombination effect depends on hole mobility since the s-shape of the *JV*-curve is lost when the PCDTBT_{stat} is replaced by the p-DTS(FBTTh₂)₂ that has an almost 100 times higher hole mobility (Figure 1d). A similar thickness-dependence of the s-shape also appears upon monochromatic excitation of 7 mW cm⁻² of predominantly the donor at the maximum of its first absorption band (536 nm, about 2.3 eV), though it sets in at higher voltages.

Similar results are obtained for excitation at 580 nm (2.1 eV, see Figure S2 in the Supporting Information). Since the C₆₀ still absorbs weakly at 2.3 eV, yet it does not absorb at 2.1 eV (see Figure 1), all subsequent monochromatic measurements were carried out at 2.1 eV. The radiant flux of 2.1 eV photons impinging on the sample is 6.7 mW cm⁻².

A straightforward way to check whether or not the evolution of the s-shape PCDTBT_{stat}/C₆₀ diodes is indeed caused by charge carrier recombination is to measure the dependence of the photocurrent as a function of light intensity. Figure 3a shows that the short circuit photocurrents, measured at a photon energy of 2.1 eV (580 nm), are perfectly linear with incident light intensity up to 30 mW cm⁻² and even up to 100 mW cm⁻² broadband

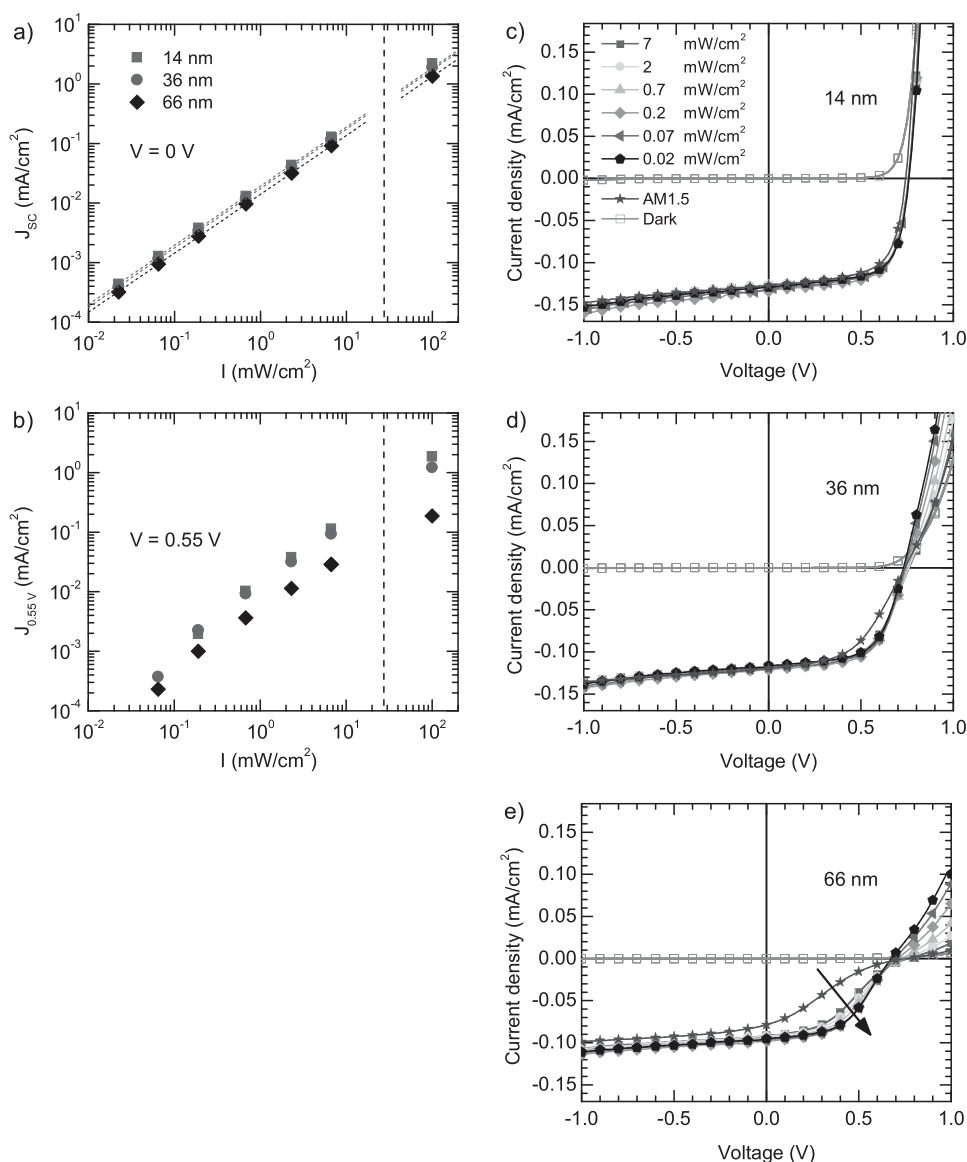


Figure 3. The total current as a function of illumination intensity, measured a) under short-circuit conditions ($V = 0$ V) and b) at $V = 0.55$ V. Values up to 30 mW cm⁻² are for monochromatic illumination at 580 nm (2.1 eV), and values at 100 mW cm⁻² are for broadband excitation at AM1.5. The dotted lines indicate a linear fit of the data points below 30 mW cm⁻². For a c) 14 nm, d) 36 nm, and e) 66 nm thick polymer layer current–voltage characteristics are shown for different light intensities at 580 nm and AM1.5 illumination. The *JV*-characteristics are normalized as described in the text.

excitation (AM1.5), suggesting that virtually no carriers are lost by bimolecular recombination. In contrast, when measuring the photocurrent closer to the open-circuit voltage, e.g., at 0.55 V (Figure 3b), we observe a deviation from linearity that implies that bimolecular processes are now dominant.

We can use the observed linear dependence of j_{SC} to normalize our JV -curves to j_{SC} , such as to compare their shapes. In Figure 3c–e, we thus assess how the light intensity affects the photocurrents as a function of voltage for different film thicknesses. Usually, comparing the JV -curves of solar cells under different high intensity illuminations is straightforward since in each case the dark current characteristic is negligible. A negligible contribution of the dark current is also tacitly assumed when calculating the fill factor, usually defined as the product of current and voltage at the maximum power point divided by the product of short-circuit current and open-circuit voltage.^[1] However, this assumption is no longer valid when the light intensity decreases by up to three orders of magnitude because the dark current stays constant while the photocurrent decreases until the photocurrent eventually becomes comparable or even smaller than the dark current. In order to avoid any artifacts associated with the dark current we subtracted the dark current from the total current, thus obtaining the photocurrent. This photocurrent was then normalized to the light intensity $I_0 = 6.7 \text{ mW cm}^{-2}$ and the dark current was added again. Thus, the normalized current is given by

$$j_{\text{normalized}}(V) = \left[j_{\text{photo}}(V) \cdot \frac{I_0}{I} \right] + j_{\text{dark}} \quad (1)$$

where j_{photo} is the photocurrent obtained under illumination with intensity I , j_{dark} is the dark current, and I_0 is our reference intensity $I_0 = 6.7 \text{ mW cm}^{-2}$. Note that if instead we had normalized the JV -curves of the total current, we would also have implicitly multiplied the dark current by the normalization factor $\frac{I_0}{I}$, thus introducing an artefact, and this is avoided by subtracting the dark current prior to the normalization and then adding it again afterwards.

Figure 3c–e compares the JV -curves obtained for different light intensities, normalized as just described to illumination with $I_0 = 6.7 \text{ mW cm}^{-2}$, for different film thicknesses. We focus on the voltage range between $V = 0 \text{ V}$ and $V = V_{OC}$. It is evident that, as V approaches V_{OC} , the JV -characteristics become more intensity dependent as the donor thickness increases. For diodes with 14 nm, the JV -curve normalized to light intensity are indistinguishable, indicating that bimolecular effects cannot be important. For $L_p = 36 \text{ nm}$ diodes, some deviation is seen upon increasing the intensity (Figure 3d) and, for $L_p = 66 \text{ nm}$, an s-shape develops (Figure 3e). The effect is more pronounced when the data measured under AM1.5 illumination are included. Figure 3 confirms that in the thicker diode bimolecular recombination becomes a loss process for photo-carriers while this is not the case in the thinnest diode.

From Figure 3, we can read out the fill factor as a function of light intensity, shown in Figure 4. We find that for the $L_p = 14 \text{ nm}$ diode, the FF remains constant at about 67% as the illumination intensity changes by four orders of magnitude. For the $L_p = 36 \text{ nm}$ diode, the FF decreases from 61% to 50%

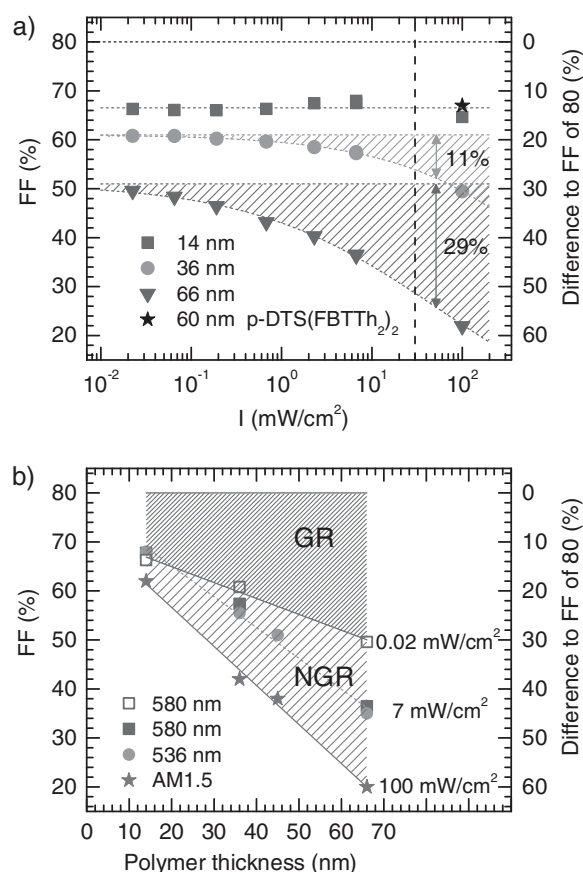


Figure 4. a) Fill factor for a polymer thickness of 14, 36, and 66 nm for different light intensities at an excitation wavelength of 580 nm. Dotted lines serve as guide to the eye. The fill factor obtained with AM1.5 illumination is also shown (on the right side of the dashed vertical line). The FF was calculated using the JV -curves shown in Figure 3. The fill factor for an identical bilayer cell made with 60 nm of the oligomer p-DTS(FBTTh₂)₂ is also shown (black star). On the right axis, the difference to an assumed ideal fill factor of 80% is indicated. The colored horizontal lines indicate the asymptotic value of the data at each thickness for infinitely low illumination, obtained by extrapolation of a fit to the data. The difference between the horizontal lines and 80% is attributed to losses due to geminate recombination, and the difference between the horizontal lines and the data points (shaded area) is attributed to losses by nongeminate recombination. The vertical arrows and associated numbers indicate the NGR losses at AM1.5 (the arrows are slightly offset from 100 mW cm^{-2} for clarity of display). b) Fill factors for different light intensities as a function of polymer layer thickness. The difference in FF between the data obtained at 0.02 mW cm^{-2} to 80% (densely shaded area) is attributed to losses by geminate recombination, and the difference between the data at 0.02 mW cm^{-2} and the data obtained at higher intensities such as 100 mW cm^{-2} is attributed to nongeminate recombination.

while in the 66 nm diode FF drops from 51% to 22% under AM1.5 (Figure 4a). For reference, we also include the FF of the 60 nm p-DTS(FBTTh₂)₂/C₆₀ diode, which is 67%, i.e., the same as in the 14 nm PCDTBT_{stat}/C₆₀ diode at any intensity.

Figure 4a allows to differentiate between the contributions of geminate and nongeminate recombination to the overall reduction in fill factor. Let us assume that, for an ideal cell in the Shockley–Queisser limit, the maximum obtainable fill factor is

80%, in agreement with simulations of Bartesaghi et al.^[5] The difference to the FF actually observed in the limit of the lowest illumination intensity can be assigned to predominantly geminate recombination. In Figure 4a, this value is indicated by a dashed line for each film thickness. The difference to this value that arises with increasing illumination intensity, however, can be attributed to nongeminate recombination losses, indicated by the shaded areas in Figure 4a. Evidently, the FF is reduced by predominantly GR for the thinnest donor layer, while the losses due to GR and NGR are equal at AM1.5 for the thickest layer investigated.

How the fill factor decreases with the thickness of the donor layer is illustrated in Figure 4b. The contributions from GR and from NGR are indicated by the red and green areas. While the FF value for the thin sample is, within the experimental error, independent of intensity, with increasing film thickness a slope arises not only for broadband illumination at AM1.5 but also for monochromatic illumination at 0.02 mW cm^{-2} , suggesting a thickness dependence of geminate recombination.

For the subsequent analysis it is useful to convert the JV -plots into plots of the photocurrent as a function of the internal electric field. We calculated the internal field F according to $F = (V_{\text{build-in}} - V)/(L_p + L_{\text{C60}})$, where L_p and L_{C60} are the thicknesses of the polymer donor layer and the C_{60} layer, V is the voltage applied to the diode and $V_{\text{build-in}}$ is the voltage at which the photocurrent equals zero. In Figure 5a, we compare the field dependence of the photocurrents for different thicknesses of the donor layer taken under low light intensity and under AM1.5. The arrows indicate the field strengths corresponding to the short-circuit conditions for the OSCs with $L_p = 14 \text{ nm}$ and $L_p = 66 \text{ nm}$, i.e., corresponding to $V = 0 \text{ V}$. While the photocurrent is independent of electric field and illumination intensities for high internal fields, ($V < 0 \text{ V}$), there is a strong field dependence of the photocurrent for low internal fields, even at very low illumination intensity, which reflects the field dependence of the dissociation of eh-pairs at the interface.^[18] For reference, an internal field of 10^4 V cm^{-1} translates into a difference of less than 0.1 V to $V_{\text{build-in}}$.

This field dependence increases with light intensity and with increasing thickness of the polymer donor layer. The difference between the field dependent photocurrent for low and for high intensity, normalized to the current at AM1.5, is displayed in Figure 5b, from which the strong thickness dependence is particularly evident. Essentially, in Figure 5b, the current is corrected for the field dependence due to the geminate recombination, so that the data reflect the strong field and thickness dependence of the nongeminate recombination pathway. This difference between the photocurrent at high and low illumination intensities vanishes above saturation field F_{sat} of the photocurrent. This is the field at which all primarily generated eh-pairs are dissociated and are extracted by the electrodes. For $F < F_{\text{sat}}$ an increasing fraction of eh-pairs execute a diffusive motion inside the coulombic capture sphere. They are thus able to return to their siblings. As their concentration increases due to more intense illumination, they find recombination partners that are not their siblings. Figure 5b shows that this nongeminate recombination is particularly field dependent for thick donor layers.

To further probe the effect of film thickness on the dissociation of CT states, we carried out Monte Carlo simulations. In

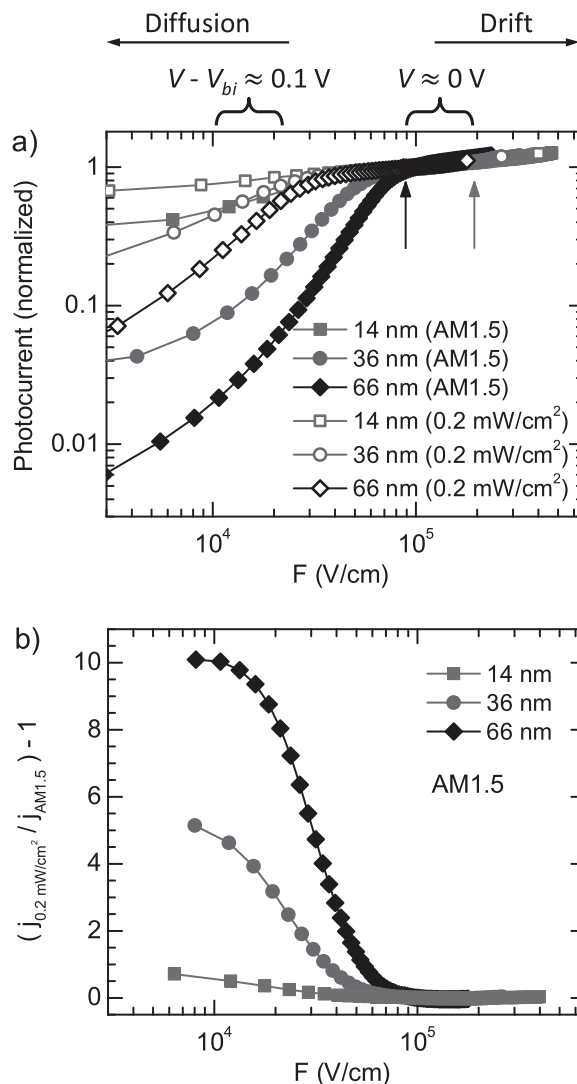


Figure 5. a) Photocurrent as a function of internal field $F = (V_{\text{build-in}} - V)/(L_p + L_{\text{C60}})$ for different polymer layer thicknesses, i.e., 14 nm (squares), 36 nm (circles), 45 nm (triangles), 66 nm (diamonds), taken under 580 nm illumination with an intensity of 0.2 mW cm^{-2} (open symbols) and under AM1.5 illumination (filled symbols). The field is calculated using $V_{\text{build-in}} = 0.85 \text{ V}$ for all thicknesses at AM1.5 and $V_{\text{build-in}} = 0.76, 0.74, \text{ and } 0.71 \text{ V}$ for $L_p = 14, 36, \text{ and } 66 \text{ nm}$ for 580 nm excitation, respectively. The arrows indicate the field strengths corresponding to the internal field under short-circuit conditions for the OSCs with $L_p = 14 \text{ nm}$ (right arrow) and $L_p = 66 \text{ nm}$ (left arrow). b) Difference between photocurrent at 0.2 mW cm^{-2} and at AM1.5, normalized to the photocurrent at AM1.5, $(j_{0.2 \text{ mW/cm}^2} - j_{\text{AM1.5}})/j_{\text{AM1.5}}$, as a function of internal field for different film thicknesses.

order to simplify the simulation we considered a bilayer OSC composed of an array of point sites with variable thickness of the donor layer, assuming that the electron remains stationary in the acceptor layer. As detailed in the methodology, the quantum yield $\phi(F)$ for electron-hole separation was calculated by averaging over 10^6 individual trials. In each trial, we created a single electron-hole pair at the interface. We kept the electron stationary while allowing the hole to execute a random walk in the potential created by the mutual Coulomb attraction

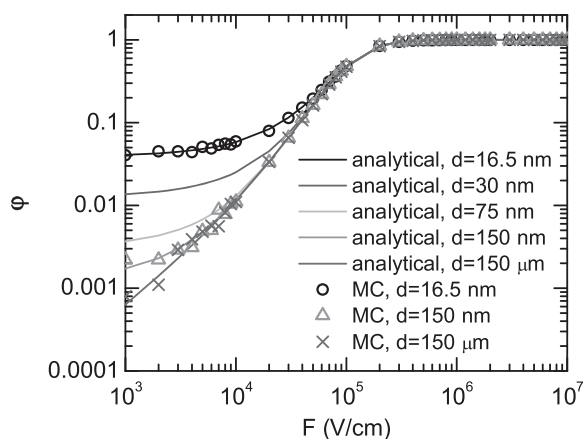


Figure 6. The probability of electron–hole separation as a function of internal field derived by Monte Carlo simulation (symbols) and derived by an analytical model (lines) for different thicknesses L_p of the polymer layer as described in the text.

and the applied field. The trial was over when the hole reached either the collecting electrode or when it recombined with the electron. In this simulation, only monomolecular recombination is taken into account since only one electron–hole pair is considered for each trial. In addition to the MC simulations, we have also used an analytical expression to calculate the field dependent separation efficiency as developed by Rubel et al.^[44] (see Section 5) which is in perfect agreement with the MC simulation. Compared to the experiment displayed in Figure 5, **Figure 6** shows that the simulations predict a qualitatively similar shape of the dissociation yield as a function of field and, moreover, a similar evolution with film thickness as observed experimentally. The simulations do, however, predict a larger saturation field than found in experiment because in the simulation we ignored the effect that a low effective mass of the conjugated polymer has on the dissociation yield.^[45] However, this does not alter the conclusions regarding the thickness dependence of recombination at low fields. In Figure 6 we see that the photocurrent yield is enhanced when the thickness of the donor transport layer is of the order of the Langevin capture radius (≈ 16 nm) and the yield reduces considerably with thicknesses up to ≈ 150 nm.

3. Discussion

Let us first summarize the essential experimental results.

(i) In bilayer solar cells made with two different donors yet the same donor layer thickness of about 60 nm, a s-shape occurs for the donor with the lower hole mobility, yet not for the donor with the higher hole mobility, consistent with Tress et al.^[27] (ii) The short circuit photocurrent in the bilayer diodes is linear with light intensity but when the applied voltage approaches V_{OC} , the JV -curves acquire s-shape character as the thickness of the donor layer increases (Figures 2 and 3). (iii) The fill factors increase and finally saturate at decreasing light intensity, and the saturation values decrease with increasing donor layer thickness (Figure 4). (iv) Losses in FF increase with increasing

film thickness for both, geminate recombination and non-geminate recombination. (v) Above a critical electric field, F_{sat} , the photocurrent is saturated. For $F < F_{sat}$, the photocurrent decreases. This effect is stronger (i.e., the slope dj/dF is steeper) with increasing donor layer thickness and with increasing light intensity (Figure 5). (vi) The Monte Carlo simulations carried out in a strictly monomolecular regime reproduce the field and thickness dependence of the photocurrent that is experimentally observed.

Based upon the present experimental results we shall critically examine the role of monomolecular, i.e., geminate, recombination and of bimolecular, nongeminate recombination in organic solar cells, in particular with a view to the thickness dependence of the JV -curves.

The basic idea to account for the thickness dependence of the JV -curves is to consider the balance between charge extraction at the electrode and recombination of the electron–hole pair.^[17,24] We stress that this is a field-dependent process. Let us first attend to the regime of very low excitation density, represented in the Monte Carlo simulation (Figure 6) and in the JV -curves under monochromatic illumination as displayed in Figures 2 and 5. After generation of an electron–hole pair, its hole diffuses in the combined potential of the Coulomb attraction by the electron and the internal field. If it does not leave the Langevin capture radius before recombining with the electron, i.e., if it has not truly been separated from its sibling electron, this is termed primary geminate recombination according to the IUPAC goldbook definition.^[46] The Coulomb capture radius, i.e., the Langevin radius, is given by $r_{Coul} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_B T}$, and it is about 16 nm for a material with dielectric constant of 3.5. We note that due to energetic disorder and charge delocalization this is not a well-defined, sharp boundary but rather a blurred out range. Primary geminate recombination does not play a role in the thickness dependence of the photocurrent yield, as in our case the polymer donor layer was always equal or larger than the Langevin capture radius. However, in particular at low internal fields, i.e., close to V_{OC} , it is also possible for the hole to separate from the electron by diffusing out of the Langevin capture radius, yet to enter it again at a later stage in its diffusive motion such as to return to its sibling electron. In chemical kinetics, recombination with the initial sibling countercharge after separation is known as secondary geminate recombination.^[46]

Clearly, the rate of secondary geminate recombination depends on the thickness of the polymer donor layer. The thinner the polymer layer, the more likely it is that the hole in its diffusive motion meets the extracting electrode rather than returning to the electron. This is particularly true close to V_{OC} , i.e., in the low field regime, where the diffusive regime is prominent. The overall efficiency of geminate recombination is then controlled by the competition between a thickness-dependent charge extraction rate and a recombination rate that is independent of thickness. This is analogous to the well-known competition between NGR and extraction of free charges.^[5] We therefore conclude that geminate recombination reduces the photocurrent close to V_{OC} , i.e., for low internal fields (Figure 5a), with this process being particularly important for thicker polymer donor layers. Geminate recombination thus is

also responsible for a reduction in fill factor (Figure 4a) under low light intensities, i.e., in the monomolecular regime.

We shall now discuss the evolution of the shape of the JV -curves as well the fill factor at higher light intensities. In addition to the monomolecular, geminate recombination processes, bimolecular processes can occur. The obvious process is nongeminate recombination from charges that, after photoexcitation, diffused out of their Langevin radius and return diffusively to the interface such as to recombine with another opposite charge there. The probability for this process increases with both light intensity and thickness of the donor layer. It will also become more probably for lower fields that enable diffusive return toward the interfacial layer. A further process that is possible is that one geminately bound pair can recombine with another geminately bound pair. While such a recombination of still primarily bound geminate pairs will also depend on intensity and field, it will not depend on film thickness. The ratio in the field dependence of the photocurrent for low and high intensity is displayed in Figure 5b. The stronger sensitivity to field for thick donor layers as compared to thinner donor layers thus directly reflects the increase in nongeminate recombination compared to the geminate recombination channel. For fields exceeding the saturation field, there is no thickness dependence since the charges are free, so that there is neither geminate nor nongeminate recombination.

So far, we have analyzed the JV -curve in the framework of considering geminate and nongeminate recombination. The appearance of an s-shape can, however, also be related to other factors. In particular, barriers to charge extraction or injection, as well as low or unbalanced carrier mobilities have been identified as causes for low fill factors and s-shaped JV -curves.^[27,28,47,48] In our studies, the only parameter that has been varied was the thickness of the donor layer. The appearance of an s-shaped kink can therefore not be attributed to energy barriers or mobilities, as none of these change with film thickness.

Tress et al. further highlighted the role of low mobility and of imbalanced carrier mobility in reducing the fill factor of organic solar cells. Based on drift-diffusion simulations, Tress concludes that low carrier mobilities as well as imbalanced carrier mobilities lead to a high carrier density at the donor–acceptor interface, thus promoting recombination.^[27] The key point of his argument is thus based on considering the carrier density. An increased recombination due to charge accumulation at the interface is also brought forward by Yu et al. to account for the appearance of an s-shape with donor layer thickness in SubPc/ C_{70} based PHJ cells.^[24] Consistent with their reasoning, we also find that an increased excitation density enhances recombination by adding the NGR channel. However, our key argument goes beyond this and also applies in the limit of vanishing carrier density. Charge accumulation at the interface is not required to reduce the fill factor. This is important as it implies that the carrier density does not need to be high or even in the range of the capacitor charge for the FF to be reduced by recombination losses.^[7]

Clearly, the rate of carrier extraction, which prevents recombination, increases with mobility, even in the limit of considering a single electron–hole pair prone to geminate recombination. In the diffusive regime near V_{OC} , the diffusion range L_p depends

on the diffusivity D by $L_p = \sqrt{D\tau}$, with τ being the carrier lifetime. Diffusivity is directly proportional to the carrier mobility by the Einstein relation $eD = \mu kT$. The probability of a hole to diffuse to the collecting electrode rather than to return to its sibling electron, i.e., the extraction rate, therefore increases with mobility. In this way, increasing mobility increases the photocurrent yield near V_{OC} and improves the fill factor even in the regime of low illumination intensity and in the limit of vanishing carrier density. This microscopic picture accounts for the observation by Proctor et al.^[31] that changes in morphology reduce both losses due to GR and NGR.

In a similar way, increasing the delocalization of charges should, and in fact does, also improve the extraction rate.^[45,49–51] One factor that contributes to this is that excited states or charges that are well delocalized, i.e., with an extended wavefunction, can diffuse further in a disordered environment than localized charges due to geometric reasons.^[52] A second, and perhaps more important factor relates to the fact that the binding energy of the eh-pair is reduced by an additional energy term when the eh-pair is more delocalized. In the case of on-chain wavefunction delocalization of a hole along a polymer chain, this additional energy arises from the zero-point oscillation of the delocalized hole in the pair potential. Mathematically, it can be expressed via a reduced effective mass of the hole, that can be as low as 0.1 times the electron mass for planarized or well-ordered polymers.^[45,53] A similar effect can arise for crystalline assemblies of donor or acceptor molecules. An additional 200 meV of electrostatic energy has, for example, been reported by Gélinas et al. due to electron delocalization in ordered regions of the fullerene acceptor material.^[50]

4. Conclusions

The stimulant for this work was that we wondered why in a thin bilayer OSC the fill factor can be as high as about 70% but decreases with increasing thickness of the polymeric donor layer (L_p). To this end we measured the JV -characteristics of bilayer diodes composed of PCDTBT_{stat} donor layers with thicknesses ranging from 14 nm and 66 nm and a 30 nm thick C_{60} acceptor layer and light intensities ranging from 0.02 to 100 mW cm⁻². We find that at low light intensities the diode characteristics is strictly linear in intensity but the fill factor decreases from 67% to 50% when the thickness of the donor layer L_p increases from 14 nm to 66 nm. Supported by Monte Carlo simulations we argue that this decrease of FF is a signature of GR of holes that initially escaped from the Langevin capture sphere but can diffuse back toward the interface and can recombine with their siblings. The presence of an exit electrode prevents back diffusion. Therefore the trade-off between GR and charge extraction becomes thickness dependent up to a layer thickness of a multiple of the Langevin capture radius.

Since GR is ultimately limited by the nonradiative decay of the charge transfer states at the donor–acceptor interface, the efficiency of hole extraction should increase with hole diffusivity, i.e., hole mobility. Experiments with a diode in which the polymeric donor has been replaced by a 60 nm thick p-DTS(FBTTh₂)₂ layer that has an about 100 times higher hole mobility confirms this expectation. The FF of a 60 nm

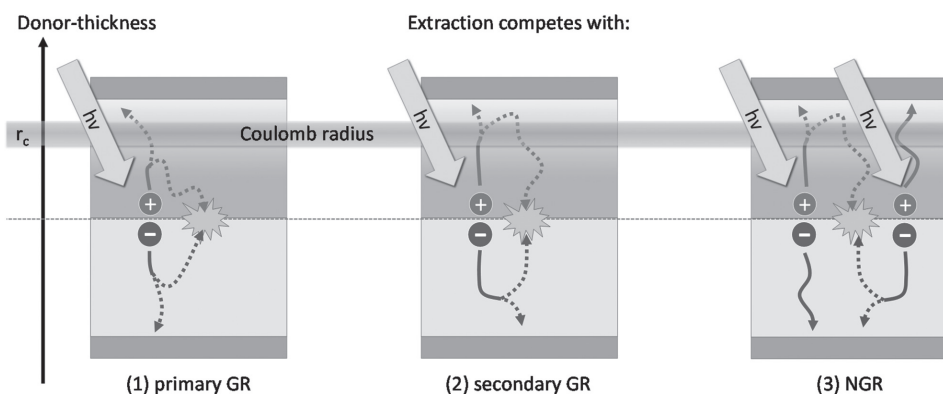


Figure 7. Schematic illustrating the competition between recombination at the donor–acceptor interface and extraction at the electrode for the mono-molecular process of geminate recombination and for the bimolecular process of nongeminate recombination. r_c denotes the Coulomb capture radius (Langevin radius).

OSC with p-DTS(FBTTh₂)₂ at AM1.5 has a higher value than the FF of a PCDTBT_{stat} OSC with same thickness at 0.02 mW cm⁻². Hence, the total losses of the p-DTS(FBTTh₂)₂ cell, i.e., GR and NGR, must be lower than the GR of the PCDTBT_{stat} OSC (Figure 4). Thus, our results show that the limitation to the FF that is imposed by GR can be overcome by increasing the charge mobility. However, we stress that this effect is diffusion controlled, and consequently mobility controlled rather than controlled by interfacial charging, as is the case of NGR.^[24]

As the light intensity increases and finally approaches AM1.5 the *JV*-curves acquire an s-shape that becomes more pronounced as the layer thickness increases. This is a signature of the onset of bimolecular, i.e., nongeminate recombination, at the donor–acceptor interface. As is well known, ultimately the diode efficiency is controlled by the trade-off between – the thickness dependent – extraction and NGR. The effect of NGR depends strongly on the internal electric field and film thickness (Figure 5b) due to interfacial charging.^[24] Since the primary dissociation of charge transfer states at the interface is a field-assisted process, at lower electric field more eh-pairs exist near the donor–acceptor interface, so that a back-diffusing charge can easily find a recombination partner other than their siblings.

The overall picture is summarized in Figure 7. At low light intensity, a hole executing a random walk within the Coulomb capture radius of its electron may recombine with its sibling prior to any escape (primary GR). If it diffuses out of the Coulomb capture radius, it may be extracted at the electrode or it may diffuse back into the Coulomb capture radius such as to recombine with its sibling (secondary GR). Both processes are monomolecular. At high intensity, NGR will occur as additional, bimolecular process, as described above. In the framework of this microscopic picture it becomes evident why any process that improves charge carrier mobility, e.g., increasing the degree of (short-range) order in a film by processing, reduces not only losses due to NGR but also losses due to GR through enhancing the extraction rate.^[31]

Our results show that simple *JV*-experiments of bilayer OSCs with variable layer thickness and variable light intensity provide a simple tool to quantify the effect of GR and NGR because the origins of recombination – be it geminate or nongeminate – and charge extraction are spatially separated.

5. Experimental Section

The compound p-DTS(FBTTh₂)₂ was synthesized as described by van der Poll et al.^[35]

Synthesis of the Polymer PCDTBT_{0.7}/TPDDTBT_{0.3} (PCDTBT_{stat}): PCDTBT_{stat} (poly[(*N*-heptadecan-9'-yl)-2,7-carbazole-*alt*-5,5-(4',7'-bis-(4-hexylthien-2-yl)-2',1',3'-benzothiadiazole)]_{0.7}-*stat*-[*N,N'*-bis(4-methylphenyl)-*N,N'*-diphenylbenzidine-*alt*-5,5-(4',7''-bis-(4-hexylthien-2-yl)-2',1',3'-benzothiadiazole)]_{0.3}) was synthesized via Suzuki coupling according to the following procedure. The molar ratio of the carbazole, the phenyl-substituted benzidine, and the bisthienyl-benzothiadiazole units in PCDTBT_{stat} was 0.7:0.3:1.

A Schlenk flask was charged with the monomers 2,7-bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-*N*-(heptadecan-9'-yl)-carbazole (0.368 g, 0.560 mmol), *N,N'*-bis(4-methylphenyl)-*N,N'*-bis((4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)phenyl)-benzidine (0.184 g, 0.239 mmol), 4,7-bis(5'-bromo-4'-hexylthien-2'-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (0.501 g, 0.800 mmol) and 12 mL of toluene under argon. One drop of Aliquat 336 and 20 mL of 2 M Na₂CO₃ solution were added and the mixture was degassed by three freeze–thaw cycles. Afterward 14 mg of tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) were added and followed by again three freeze–thaw cycles. The reaction mixture was then stirred under reflux in an argon atmosphere for 90 h before bromobenzene (0.126 g, 0.800 mmol) was added. After 2 h phenylboronic acid (0.098 g, 0.800 mmol) was added and the reaction mixture was again refluxed overnight. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature and the polymer was precipitated into methanol/water (10:1). Soxhlet extraction was carried out using acetone and toluene. The reduced toluene fraction was precipitated into methanol/water (10:1) and dried in vacuum overnight, yielding 0.669 g (93%) of PCDTBT_{stat} as a dark-red powder. A molecular weight of 47 000 g mol⁻¹ (M_w) and 18 000 g mol⁻¹ (M_n) was determined by size exclusion chromatography in THF solution with a polydispersity index of 2.56 (polystyrene calibration). The ionization potential was determined by photoelectron spectroscopy to be -5.2 eV. Adding the photon energy at maximum of the first absorption band yields -2.9 eV as a rough estimate for the ionization potential.

¹H NMR (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 120 °C): δ = 0.75–0.95 (m, CH₃), 1.05–1.55 (m, CH₂), 1.75 (br, thiophene–CH₂), 2.04 (br, carbazole–CH₂), 2.23–2.44 (m, benzidine–CH₃, carbazole–CH₂), 2.63–2.95 (m, thiophene–CH₂), 4.62 (br, CH), 6.92–8.22 (m, ar–CH). Broadened and multiple signals were due to atropisomerism. From the integration of the signal for the CH₂ group in the swallow-tail spacer of the carbazole unit (2.04 ppm), the combined signal for the methyl group in the benzidine units and the other CH₂ group in the carbazole spacer (2.23–2.44 ppm), and the signal for the CH₂ groups in the hexyl spacer of the thiophene (1.75 ppm), a molar ratio of 0.7:0.3:1 was calculated (for ¹H NMR spectrum see the Supporting Information).

Experiments: To fabricate the bilayer solar cells, ITO-coated substrates were covered with a patterned photoresist as described by Schwarz et al.^[54] A 15 nm thick MoO₃ (Sigma Aldrich) layer was evaporated on top of it. The donor (PCDTBT_{stat} or p-DTS(FBTTh₂)₂) was spun onto this from chlorobenzene solution (7.0 mg mL⁻¹). The thickness of the donor layer was controlled with a Dektak (Veeco) profilometer. The donor was covered by subsequent thermal evaporation of a 30 nm thick C₆₀ layer and a 100 nm thick aluminium cathode. The devices were annealed at 140 °C for 15 min. The complete solar cell fabrication was done in a nitrogen atmosphere using a glovebox with direct access to the evaporation chamber. In Figure S1 in the Supporting Information, additional measurements were also carried out on samples where (i) the annealing step was omitted, or (ii) annealing was omitted and a 5 nm thick BCP layer was evaporated between C₆₀ and aluminium, or (iii) annealing was carried out for 15 min after C₆₀ evaporation, prior to deposition of a 5 nm thick BCP layer and aluminium. Since it turned out that the shape of the JV-curves is in dependent on the diode preparation the authors used annealed samples with the structure ITO/MoO₃/donor/C₆₀/Al since these feature particularly low dark current.

The current–voltage characteristics were measured in vacuum at room temperature under either broad band AM1.5 illumination employing a Newport sun simulator or under monochromatic illumination at 536 nm (2.3 eV) or 580 nm (2.1 eV), provided by a 450 W Xenon lamp (Osram) using a commercial monochromator. In the latter case the incident light intensity was varied by neutral optical density (OD) filters with optical densities of 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, and 2.5. The light intensity impinging on the diode was measured using a Hamamatsu S1337-33BQ photodiode. Without OD filter, it was 7.1 mW cm⁻² for 536 nm and 6.7 mW cm⁻² for 580 nm. The photocurrents were measured with a Keithley 236 and 238 source-measure-unit.

To determine the fill factor of the photodiode at variable light intensities, both the dark current $j_{\text{dark}}(V)$ as well as the total current $j(V)$ under illumination were measured. The difference is the photocurrent $j_{\text{photo}}(V) = j(V) - j_{\text{dark}}(V)$. At low light intensities, one needs to take account of the fact that the dark current is independent on intensity while the photocurrent decreases with decreasing intensity. The authors did this by normalizing the photocurrent to the monochromatic light intensity without optical density (OD) filter. To do this, the photocurrent is multiplied by the ratio of the light intensity of monochromatic light without and with OD filters, and the dark current is added subsequently

$$j_{\text{normalized}}(V) = \left[j_{\text{photo}}(V) \cdot \frac{I_0}{I} \right] + j_{\text{dark}} \quad (2)$$

When the photocurrent is displayed as a function of internal field, the field was determined according to $F = (V_{\text{build-in}} - V)/(L_p - L_{\text{C60}})$, with L_p being the layer of the polymer donor layer and L_{C60} being the thickness of the C₆₀ acceptor layer (30 nm). The fields in the solar cells were calculated using $V_{\text{build-in}}$ which was approximated by the voltage at which the photocurrent equals zero.

MIS-CELIV measurements were performed according to the procedure described in literature.^[55,56] For both materials the same parameters were used. The layer thickness of p-DTS(FBTTh₂)₂ was 100 nm and for PCDTBT_{stat} 121 nm. A hole injection layer of 6 nm MoO₃ was used. The voltage was supplied by a Rigol DG4102 function generator. The slope of the voltage ramp, the offset voltage, and the length of the voltage pulse were fixed to 0.1 V μs⁻¹, 7 V, and 100 μs, respectively, for all measurements, to make sure that experimental conditions are identical for all compounds and samples. This ensures that observed trends and effects may be attributed to materials. The resulting current response signal was amplified using a Femto DHPCA-100 current amplifier and recorded with a Tektronix TDS3000 digital phosphor oscilloscope. In all the measurements the authors applied a prebias voltage of 7 V for one minute to ensure equilibrium conditions.

Monte Carlo Simulations: The authors performed Monte Carlo simulations to model the extraction efficiency in a bilayer device as a function of the electric field for different donor layer thicknesses. The system consisted of a 1D array of points with a separation distance $a = 1.5$ nm and an interface at origin. At $t = 0$ a hole and an electron

were placed in an adjacent configuration at the interface with a minimal separation. The electron position was fixed while the hole was allowed to move between neighboring points with a hopping rate $\nu_{i,j}$ given by a Miller–Abrahams expression

$$\nu_{i,j} = \begin{cases} \nu_0 e^{-2\alpha r_{ij}} e^{-\left(\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{k_B T}\right)}, & \epsilon_j > \epsilon_i \\ \nu_0 e^{-2\alpha r_{ij}}, & \epsilon_j \leq \epsilon_i \end{cases} \quad (3)$$

where i is the hole residence site and j the target neighboring site, separated by a distance r_{ij} . The site energies ϵ_i and ϵ_j include contributions from the Coulomb potential due to the presence of the electron at the interface and the voltage drop due to the externally applied field. The attempt-to-hop frequency was set to $\nu_0 = 10$ ps⁻¹, the relative permittivity to $\epsilon_r = 4$, and the inverse localization length to $\alpha = 2$ nm⁻¹. At each Monte Carlo step the authors calculate a waiting time for each hopping event: $\tau_{ij} = -\frac{1}{\nu_{ij}} \ln X$ and a waiting time for recombination between the electron–hole pair: $\tau_r = -\tau \ln X$, where τ is the electron–hole pair lifetime that increases exponentially with electron hole distance r_{eh} as $\tau = \tau_0 e^{2\alpha(r_{\text{eh}} - a)}$ and X is a random number from a box distribution between 0 and 1. The lifetime at close proximity is $\tau_0 = 1000 t_0$ with t_0 being the minimum hopping time $t_0 = \frac{1}{\nu_0} e^{2\alpha a}$.

The event with the smallest waiting time is selected and executed. If the accepted event was a hop, then the authors updated the site of the hole and recalculated waiting times. If the chosen event was recombination, the authors removed the charges and started a new trial. Each trial terminated successfully when the electron–hole distance was larger than a given separation distance d , ranging from 16.5 nm to 150 μm. By averaging over 10⁶ trials the authors calculated the quantum yield for separation as: $\varphi(F) = \frac{N_{\text{sep}}(F)}{N_{\text{tot}}(F)}$, where $N_{\text{sep}}(F)$ is the number of successful trials for an applied field F and $N_{\text{tot}}(F)$ the total number of trials.

The authors also used an analytical expression to calculate the field dependent separation efficiency $\varphi(F)$ as developed by Rubel et al.^[44] This is derived from a rate equation model and reads

$$\varphi(F) = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n-1} \nu_{i,i+1}^{-1} e^{\left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_1}{k_B T}\right)}}{\tau_0 + \sum_{i=1}^{n-1} \nu_{i,i+1}^{-1} e^{\left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_1}{k_B T}\right)}} \quad (4)$$

where ϵ_1 is the energy of the initially placed hole site at the interface right next to the electron and the index i runs from 1 to $n - 1$ with n being the site at distance d from the interface at which the authors considered that the hole was separated. The forward, with respect to the field direction, hopping rates $\nu_{i,i+1}$ were given by the Miller–Abrahams expression described above.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support by the Bavarian State Ministry of Science, Research, and the Arts through the Collaborative Research Network “Solar Technologies go Hybrid”, by the Volkswagen foundation and by the German Science Foundation DFG through the doctoral training center “GRK 1640.” This project further received funding from the Universidad Carlos III de Madrid, the European Union’s Seventh Framework Programme for research, technological development and demonstration under grant agreement no. 600371, el Ministerio de

Economía y Competitividad (COFUND2014-51509), el Ministerio de Educación, cultura y Deporte (CEI-15-17), and Banco Santander. M.R. additionally acknowledges support from the Hanns Seidel Foundation for a stipend through funds from the German Ministry of Education and Research (BMBF). T.-Q.N. thanks the Office of Naval Research (#N000141410076) for the support. Furthermore, the authors would like to thank the anonymous referees for helpful suggestions.

Received: September 21, 2016

Published online:

- [1] A. Köhler, H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2015**.
- [2] P. Würfel, *Physics of Solar Cells*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2005**.
- [3] N. C. Giebink, G. P. Wiederrecht, M. R. Wasielewski, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 195326.
- [4] B. Liu, R. Q. Png, J. K. Tan, P. K. H. Ho, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1200972.
- [5] D. Bartesaghi, I. D. Perez, J. Kniepert, S. Roland, M. Turbiez, D. Neher, L. J. A. Koster, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7083.
- [6] M. Stolterfoht, A. Armin, B. Philippa, R. D. White, P. L. Burn, P. Meredith, G. Juska, A. Pivrikas, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 9949.
- [7] M. Stolterfoht, B. Philippa, S. Shoaee, H. Jin, W. Jiang, R. D. White, P. L. Burn, P. Meredith, A. Pivrikas, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 26866.
- [8] L. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetchi, P. W. M. Blom, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 085205.
- [9] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetchi, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 093511.
- [10] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetchi, L. J. A. Koster, D. E. Markov, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1551.
- [11] N. Christ, S. W. Kettlitz, S. Valouch, J. Mescher, M. Nintz, U. Lemmer, *Org. Electron* **2013**, *14*, 973.
- [12] C. L. Braun, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4157.
- [13] V. D. Mihailetchi, L. J. A. Koster, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 216601.
- [14] J. A. Barker, C. M. Ramsdale, N. C. Greenham, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 075205.
- [15] N. C. Giebink, B. E. Lassiter, G. P. Wiederrecht, M. R. Wasielewski, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 155306.
- [16] A. Ojala, A. Petersen, A. Fuchs, R. Lovrincic, C. Polking, J. Trollmann, J. Hwang, C. Lennartz, H. Reichelt, H. W. Hoffken, A. Pucci, P. Erk, T. Kirchartz, F. Würthner, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 86.
- [17] A. Petersen, A. Ojala, T. Kirchartz, T. A. Wagner, F. Würthner, U. Rau, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 245208.
- [18] R. A. Marsh, J. M. Hodgkiss, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3672.
- [19] S. Albrecht, W. Schindler, J. Kurpiers, J. Kniepert, J. C. Blakesley, I. Dumsch, S. Allard, K. Fostiropoulos, U. Scherf, D. Neher, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 640.
- [20] D. Veldman, O. Ipek, S. C. J. Meskers, J. Sweelssen, M. M. Koetse, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, S. S. van Bavel, J. Loos, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7721.
- [21] C. G. Shuttle, R. Hamilton, B. C. O'Regan, J. Nelson, J. R. Durrant, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 16448.
- [22] T. M. Clarke, J. R. Durrant, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6736.
- [23] M. Gluecker, A. Foertig, V. Dyakonov, C. Deibel, *Phys. Status Solidi RRL* **2012**, *6*, 337.
- [24] H. M. Yu, R. C. Yi, J. W. Zhang, A. R. Yu, H. Peng, J. J. Qin, X. Y. Hou, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2016**, *49*, 205105.
- [25] D. Credgington, Y. Kim, J. Labram, T. D. Anthopoulos, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2759.
- [26] R. Mauer, I. A. Howard, F. Laquai, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3500.
- [27] W. Tress, A. Petrich, M. Hummert, M. Hein, K. Leo, M. Riede, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 063301.
- [28] W. Tress, A. Merten, M. Furno, M. Hein, K. Leo, M. Riede, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 631.
- [29] F. Etzold, I. A. Howard, R. Mauer, M. Meister, T. D. Kim, K. S. Lee, N. S. Baek, F. Laquai, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9469.
- [30] A. Foertig, J. Kniepert, M. Gluecker, T. Brenner, V. Dyakonov, D. Neher, C. Deibel, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1306.
- [31] C. M. Proctor, S. Albrecht, M. Kuik, D. Neher, T. Q. Nguyen, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1400230.
- [32] S. Albrecht, J. R. Tumbleston, S. Janietz, I. Dumsch, S. Allard, U. Scherf, H. Ade, D. Neher, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1131.
- [33] S. Albrecht, S. Janietz, W. Schindler, J. Frisch, J. Kurpiers, J. Kniepert, S. Inal, P. Pingel, K. Fostiropoulos, N. Koch, D. Neher, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14932.
- [34] F. Gao, J. P. Wang, J. C. Blakesley, I. C. Hwang, Z. Li, N. C. Greenham, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 956.
- [35] T. S. van der Poll, J. A. Love, T. Q. Nguyen, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3646.
- [36] M. A. Faist, T. Kirchartz, W. Gong, R. S. Ashraf, I. McCulloch, J. C. de Mello, N. J. Ekins-Daukes, D. D. C. Bradley, J. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 685.
- [37] J. H. Seo, S. J. Kang, C. Y. Kim, S. W. Cho, K. H. Yoo, C. N. Whang, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 8015.
- [38] J. Niederhausen, P. Amsalem, A. Wilke, R. Schlesinger, S. Winkler, A. Vollmer, J. P. Rabe, N. Koch, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 081411.
- [39] K. Akaike, K. Kanai, H. Yoshida, J. Tsutsumi, T. Nishi, N. Sato, Y. Ouchi, K. Seki, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 023710.
- [40] Z. L. Guan, J. B. Kim, H. Wang, C. Jaye, D. A. Fischer, Y. L. Loo, A. Kahn, *Org. Electron* **2010**, *11*, 1779.
- [41] B. P. Rand, J. G. Xue, S. Uchida, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 124902.
- [42] G. A. H. Wetzelaer, M. Kuik, M. Lenes, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 153506.
- [43] P. de Bruyn, A. H. P. van Rest, G. A. H. Wetzelaer, D. M. de Leeuw, P. W. M. Blom, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 186801.
- [44] O. Rubel, S. D. Baranovskii, W. Stolz, F. Gebhard, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 196602.
- [45] C. Schwarz, S. Tscheuschner, J. Frisch, S. Winkler, N. Koch, H. Bässler, A. Köhler, *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 155205.
- [46] K. J. Laidler, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 149.
- [47] J. Wagner, M. Gruber, A. Wilke, Y. Tanaka, K. Topczak, A. Steindamm, U. Hormann, A. Opitz, Y. Nakayama, H. Ishii, J. Pflaum, N. Koch, W. Brütting, *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 054509.
- [48] J. Nelson, J. Kirkpatrick, P. Ravirajan, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 035337.
- [49] S. Tscheuschner, H. Bässler, K. Huber, A. Köhler, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 10359.
- [50] S. Gelinias, A. Rao, A. Kumar, S. L. Smith, A. W. Chin, J. Clark, T. S. van der Poll, G. C. Bazan, R. H. Friend, *Science* **2014**, *343*, 512.
- [51] A. A. Bakulin, A. Rao, V. G. Pavelyev, P. H. M. van Loosdrecht, M. S. Pshenichnikov, D. Niedzialek, J. Cornil, D. Beljonne, R. H. Friend, *Science* **2012**, *335*, 1340.
- [52] S. Athanasopoulos, S. T. Hoffmann, H. Bässler, A. Köhler, D. Beljonne, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1694.
- [53] B. B. Y. Hsu, C. M. Cheng, C. Luo, S. N. Patel, C. Zhong, H. T. Sun, J. Sherman, B. H. Lee, L. Ying, M. Wang, G. C. Bazan, M. Chabinyk, J. L. Brédas, A. Heeger, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7759.
- [54] C. Schwarz, H. Bässler, I. Bauer, J. M. Koenen, E. Preis, U. Scherf, A. Köhler, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 922.
- [55] G. Juska, N. Nekrasas, K. Genevicius, *J. Non-Cryst. Solids* **2012**, *358*, 748.
- [56] A. Armin, G. Juska, M. Ullah, M. Velusamy, P. L. Burn, P. Meredith, A. Pivrikas, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1300954.

Supporting Information to:

Monomolecular and Bimolecular Recombination of Electron-Hole Pairs at the Interface of a Bilayer Organic Solar Cell

Tobias Hahn¹, Steffen Tscheuschner¹, Frank-Julian Kahle¹, Markus Reichenberger¹, Stavros Athanasopoulos^{1,2}, Christina Saller³, Guillermo C. Bazan⁴, Thuc-Quyen Nguyen⁴, Peter Strohriegl^{3,5}, Heinz Bässler⁵, Anna Köhler^{1,5*}

¹ Experimental Physics II, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

² Departamento de Física, Universidad Carlos III de Madrid, Avenida Universidad 30, 28911 Leganés, Madrid, Spain

³ Macromolecular Chemistry I, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

⁴ Department of Chemistry and Biochemistry, Center for Polymers and Organic Solids, University of California, Santa Barbara, California 93106-9510, United States

⁵ Bayreuth Institute of Macromolecular Science (BIMF), University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

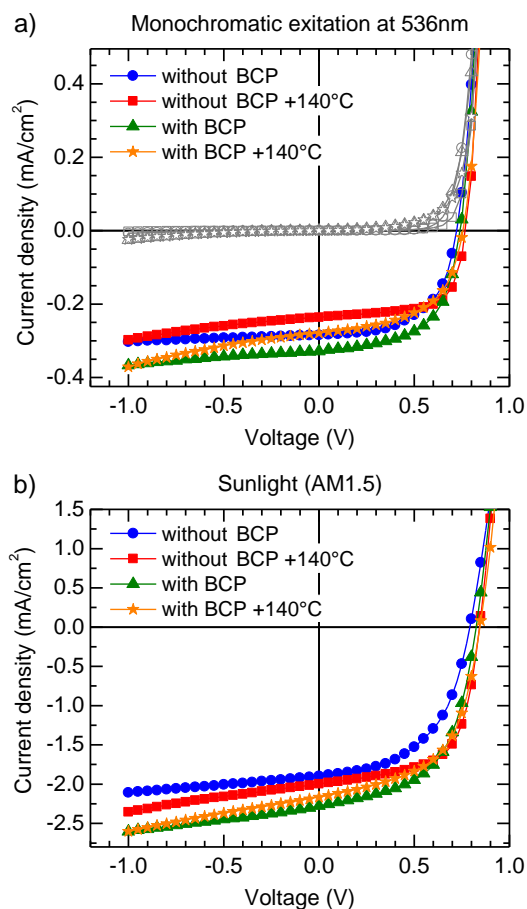


Figure S1: (a) Current-voltage characteristics of ITO/MoO₃/PCDTBT_{stat}/C₆₀/(BCP)/Al bilayer solar cells measured with or without BCP interlayer and with or without annealing step for monochromatic excitation at 536 nm. Open grey symbols indicate the associated dark current. (b) The same for AM1.5 sun light conditions.

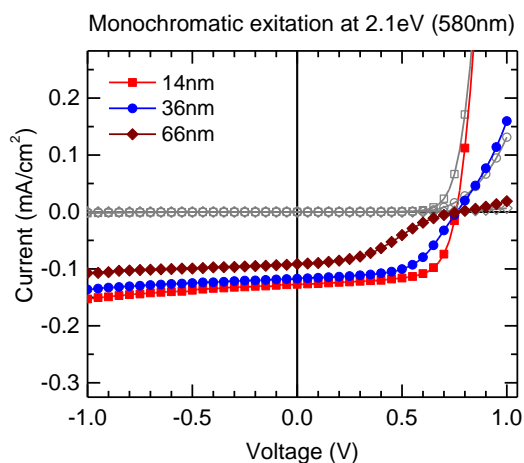


Figure S2: Current-voltage characteristics of ITO/MoO₃/PCDTBT_{stat}/C₆₀/Al bilayer solar cells for different film thicknesses taken for monochromatic excitation at 580 nm (2.1 eV).

Monomolecular and Bimolecular Recombination of Electron-Hole Pairs at the Interface of a Bilayer Organic Solar Cell

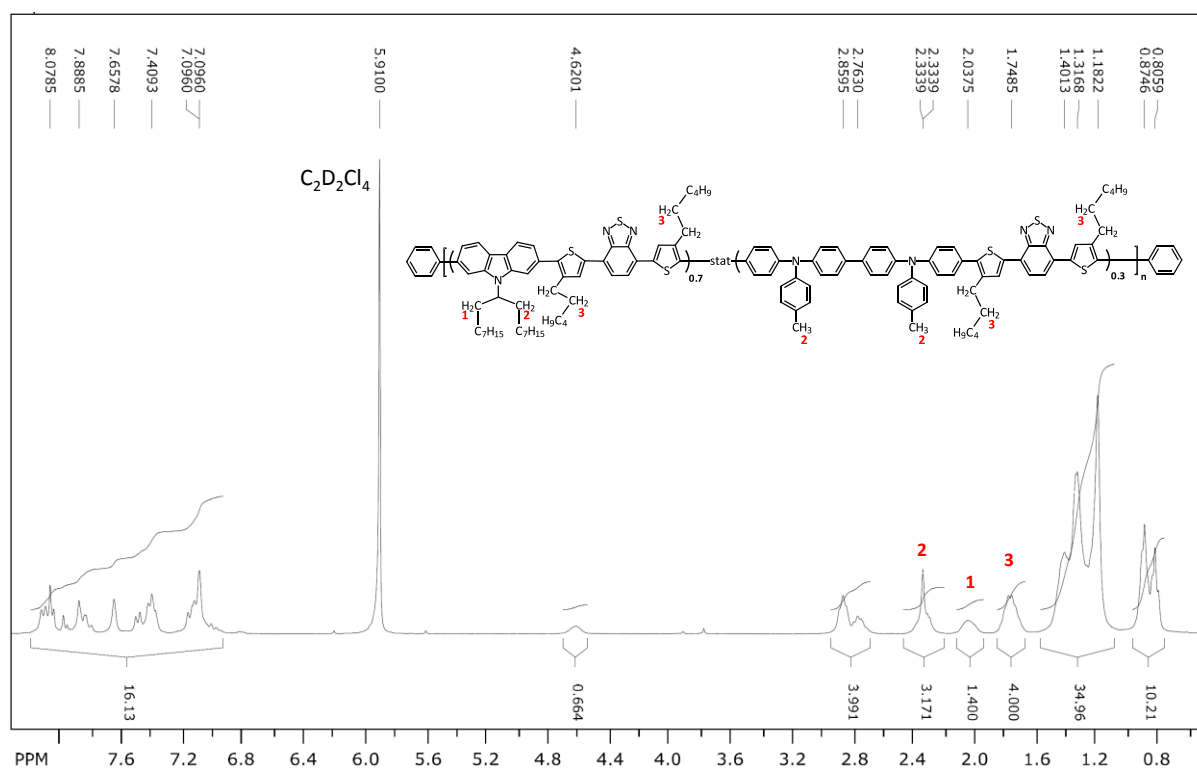
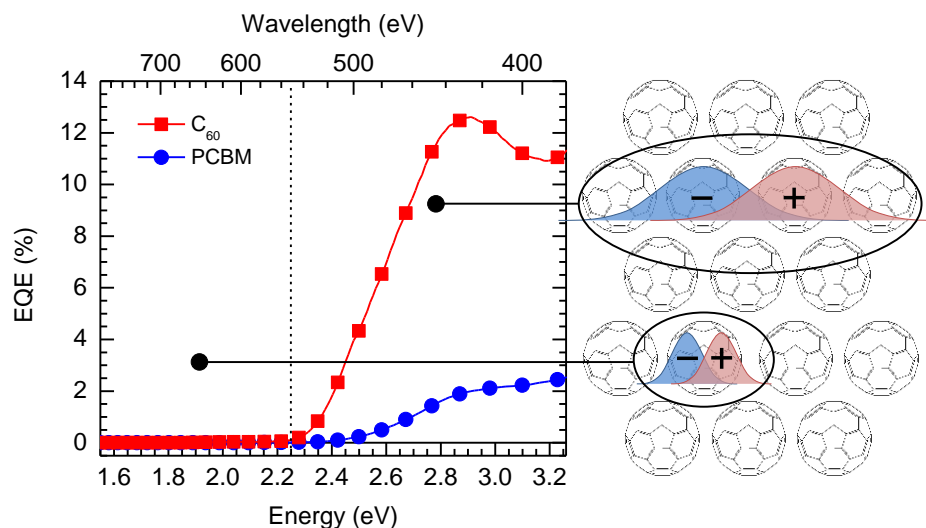


Figure S3: ^1H NMR spectrum of $\text{PCDTBT}_{0.7}/\text{TPDDTBT}_{0.3}$ (300 MHz) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ at 120°C . For the calculation of the molar ratio see Experimental Section.

4.2. Role of Intrinsic Photogeneration in Single Layer and Bilayer Solar Cells with C₆₀ and PCBM



Tobias Hahn, Steffen Tscheuschner, Christina Saller, Peter Strohriegl,
Boregowda Puttaraju, Tushita Mukhopadhyay, Satish Patil, Dieter Neher,
Heinz Bässler und Anna Köhler

Veröffentlicht in

The Journal of Physical Chemistry C **2016**, *120*, 25083–25091

(DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b08471)

Nachdruck genehmigt durch American Chemical Society

Copyright © 2016 American Chemical Society

Role of Intrinsic Photogeneration in Single Layer and Bilayer Solar Cells with C₆₀ and PCBM

Tobias Hahn,^{†,∇} Steffen Tscheuschner,^{†,∇} Christina Saller,[‡] Peter Strohriegl,^{‡,⊥} Puttaraju Boregowda,[§] Tushita Mukhopadhyay,[§] Satish Patil,[§] Dieter Neher,^{||} Heinz Bässler,[⊥] and Anna Köhler^{*,†,⊥}

[†]Experimental Physics II, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

[‡]Macromolecular Chemistry I, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

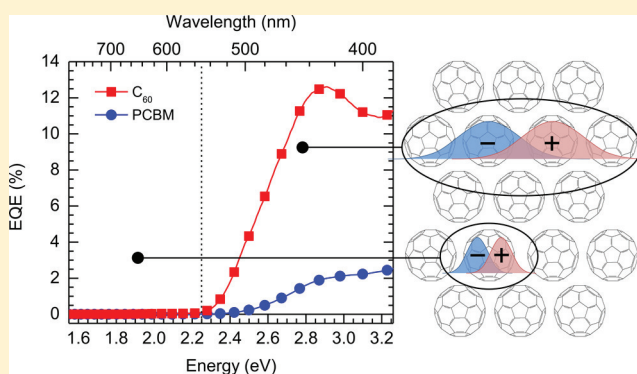
[§]Solid State and Structural Chemistry Unit, Indian Institute of Science, Bangalore, 560012 India

^{||}Institute for Physics and Astronomy, University of Potsdam, 14476 Potsdam-Golm, Germany

[⊥]Bayreuth Institute of Macromolecular Science (BIMF), University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: In an endeavor to examine how optical excitation of C₆₀ and PCBM contribute to the photogeneration of charge carriers in organic solar cells, we investigated stationary photogeneration in single-layer C₆₀ and PCBM films over a broad spectrum as a function of the electric field. We find that intrinsic photogeneration starts at a photon energy of about 2.25 eV, i.e., about 0.4 eV above the first singlet excited state. It originates from charge transfer type states that can autoionize before relaxing to the lower-energy singlet S₁ state, in the spirit of Onsager's 1938 theory. We analyze the internal quantum efficiency as a function of electric field and photon energy to determine (1) the Coulombic binding and separation of the electron–hole pairs, (2) the value of the electrical gap, and (3) which fraction of photoexcitations can fully separate at a given photon energy. The latter depends on the coupling between the photogenerated charge transfer states and the eventual charge transporting states. It is by a factor of 3 lower in PCBM. Close to the threshold energy for intrinsic photoconduction (2.25 eV), the generating entity is a photogenerated electron–hole pair with roughly 2 nm separation. At higher photon energy, more expanded pairs are produced incoherently via thermalization.



1. INTRODUCTION

It is a generally accepted notion that in single component molecular solids photogeneration of charge carriers is inefficient because the Coulombic binding energy of singlet excitons is large.¹ This process becomes efficient only if an electron donor material is blended with an electron accepting material. If the offset between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) levels of the constituents is sufficiently large, the charge transfer (CT) state at the donor–acceptor interface becomes the lowest excited state of the system and can act as a precursor for photogeneration.^{2–9} These CT states are populated by singlet excitons, usually generated in the donor phase, that diffuse toward the donor–acceptor interface. Efficient power conversion in an organic solar cell (OSC) requires that the subsequent dissociation of the CT state or, more generally, the electron–hole pair (eh-pair), is an efficient process. The reason why the escape of the eh-pair from the Coulomb potential can be efficient is subject of current research.^{10–20} There is growing evidence, though, that delocalization of the charges comprising the eh-pair plays a major role.^{21–27}

Optimal power conversion efficiency of an OSC requires an optimal overlap between the absorption spectrum of the solar cell materials and the solar spectrum. This condition is satisfied when using donor materials with high oscillator strength and an absorption edge near 700 nm (1.8 eV) or above. Prototypical donor materials are donor–acceptor type conjugated oligomers or polymers. They are usually combined with C₆₀ or PCBM ((6,6)-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester) as acceptors. The absorption spectra of these donor materials commonly feature a minimum somewhere around 450 nm (2.7 eV), where a film of C₆₀ absorbs strongly. In bulk heterojunction donor–acceptor blends C₆₀ or PCBM forms aggregates, unless only very small amounts are incorporated that are often not sufficient for efficient OSC operation.²⁸ It is therefore of primary importance to identify the role of optical excitations in these fullerene domains for the operation of such OSCs. There is indeed experimental evidence that optical excitation of C₆₀ or PCBM

Received: August 22, 2016

Revised: October 11, 2016

Published: October 12, 2016

has a significant effect on the performance of donor–acceptor OSCs.^{29–33} However, the underlying mechanism is discussed controversially. From the analysis of the current–voltage ($j(V)$) dependence of a bilayer OSC with a C_{60} layer as electron acceptor, Jeong et al.³² conclude that excited C_{60} creates an additional photocurrent while Tress et al.³³ argue that the excited C_{60} introduces a loss mechanism, caused by an additional hole injection current that leads to a so-called photoshunt. Li et al.³¹ attribute the continuous increase of the photocurrent in CuPc/ C_{60} diodes upon increasing negative bias to an enhancement of hole injection from the cathode due to the interaction of triplet excitons with electrons in C_{60} . On the other hand, Zou and Holmes³⁰ conjecture that in the C_{60} rich phase a virtually temperature independent bulk ionization process occurs because singlet excitons in C_{60} are believed to be only very weakly bound. This conclusion is in disagreement with the observation of Mort et al.,³⁴ who have found that photoconduction in a neat C_{60} film is thermally activated. An in-depth study of photogeneration in a neat C_{60} and PCBM films should resolve these controversies.

There is a further motivation for studying photogeneration in C_{60} or PCBM films. There is abundant evidence that charge generation in bulk heterojunction OSCs depends critically on the extent of aggregation of the electron acceptor.^{26,28,35–37} A suggested reason for this charge generation efficiency is associated with an increasing electron delocalization with increasing content of PCBM in bulk-heterojunction cells. This ought to be dependent on the degree of structural order and should therefore be reflected in an analysis of photogeneration of differently prepared films of C_{60} and PCBM.

Photogeneration in C_{60} is not a new subject. Early on, Mort et al.^{34,38,39} investigated photogeneration in C_{60} films employing the xerographic method. In subsequent work, Kazaoui et al. focused on spectrally dependent photoconduction combined with studies of electroabsorption and field assisted photoluminescence using a coplanar interdigitated electrode arrangement and constant electric field.⁴⁰ They observed a weak photocurrent with a threshold energy that is close to the 0–0 feature of the photoluminescence spectrum (1.84 eV) that increases steeply above 2.3 eV. This increase correlates with the onset of electroabsorption that features a maximum at 2.45 eV. The main conclusion of this work is that the source of the intrinsic photocurrent in C_{60} is a charge transfer state. However, the mechanism of the dissociation of the CT state has not been elucidated and the estimated bandgap of about 3 eV is incompatible with experimental results on the ionization energy and the electron affinity.^{6,41–44}

The aim of the current work is to identify the mechanism of optical photogeneration in bulk films of C_{60} or PCBM by measuring and analyzing the photocurrent over a broad range of electric fields and photon energies. The experiments were done on a sandwich-type diode with a 30 nm thick C_{60} or PCBM layer. The advantage of a sandwich arrangement as compared to a gap arrangement, used by Kazaoui et al.,⁴⁰ is that both bimolecular charge recombination is greatly reduced and surface effects are avoided. Moreover, the use of electrodes with different workfunctions allows the operation of the diodes under reverse bias. This prevents exciton induced charge injection from the electrode(s) that might otherwise obscure weak intrinsic photogeneration at low photon energies.⁴⁵

In brief, we find that in C_{60} and PCBM films intrinsic photogeneration occurs above a photon energy of 2.2–2.3 eV. It originates from charge transfer states that couple efficiently to

charge transporting states and that can escape from their Coulomb potential via an Onsager-like process. Close to the threshold photon energy, eh-pairs with eh-separation of about 2 nm are generated resonantly while at higher $h\nu$ they are produced via an incoherent thermalization process.

2. EXPERIMENTAL METHODS

To fabricate single component C_{60} or PCBM diodes, ITO-coated substrates were covered with a patterned photoresist as described by Schwarz et al. such as to leave round openings for the active area.⁴⁶ A 15 nm thick MoO_3 (Sigma-Aldrich) layer was evaporated on top of the ITO openings using a shadow mask. C_{60} (Sigma-Aldrich) films with a thickness of 30 nm were vapor deposited with an evaporation rate of 1 Å/s. Alternatively, 30 nm thick PCBM films (99.5% purity, Sigma-Aldrich) were spin coated from chlorobenzene solution (20 mg/mL). The thickness of the PCBM layer was verified with a Dektak (Veeco) profilometer. Finally, the films were covered by a thermally evaporated 100 nm thick aluminum cathode. The complete diode fabrication was done in a nitrogen atmosphere using a glovebox with direct access to the evaporation chamber. Measurements of the photocurrent were carried out for (i) a single layer C_{60} (thereafter referred to as C_{60} -only) device measured immediately after fabrication (“ C_{60} ”), (ii) a C_{60} -only device stored in a nitrogen glovebox for one year (“after 1 year”), (iii) a C_{60} -only device annealed at 140 °C for 26 h under nitrogen (“ C_{60} annealed”), (iv) a PCBM-only device annealed at 140 °C for 30 min and afterward cooled down to 60 °C in a time range of 30 min (“PCBM annealed”), and (v) for a PCBM-only device which was not annealed and measured as cast (“PCBM”). In addition to single layer fullerene diodes, bilayer donor–acceptor type cells were also investigated (shown in Figure 4), in which a x nm thick donor layer was combined with 30 nm C_{60} acceptor layer. As a donor, we used once a PCDTBT derivative (PCDTBT_{co}; $x = 14$ nm) and once the small molecule Ph-TDPP-Ph ($x = 25$ nm). Their chemical structures are shown in Figure 4 below. The Ph-TDPP-Ph donor layer was spin coated from a chloroform/chlorobenzene (3:2) solution (7 mg/mL) and the PCDTBT_{co} from a chlorobenzene solution (6 mg/mL) before the C_{60} layer was vapor deposited. Ph-TDPP-Ph and PCDTBT_{co} were synthesized as described in the Supporting Information (SI). PCDTBT_{co} was synthesized by Strohmriegel et al. as described in the SI.

The current–voltage characteristics of the diodes in the dark and upon illumination were measured under vacuum at room temperature. Monochromatic illumination was provided by a 450 W xenon lamp (Osram) using a commercial monochromator. The light intensity impinging on the diode was measured using a Hamamatsu S1337-33BQ photodiode. It was 7.1 mW/cm² for 536 nm irradiation and 6.7 mW/cm² for 580 nm irradiation. The photocurrents were measured with a Keithley 236 source-measure unit.

The electric field in the active layer of the solar cells was taken as $(V_{bi} - V)/d$ where d is the thickness of the active layer, V is the applied voltage, and V_{bi} is the built-in voltage, approximated by the voltage at which the photocurrent is zero. V_{bi} was typically 0.9 ± 0.1 V. The photocurrent was calculated from the difference between the total current under illumination and the dark current.

Calculating the internal quantum efficiency (IQE) of the solar cells requires the absorption spectra of the thin C_{60} or PCBM films in the diode structures, which is not trivial due to optical effects.⁴⁷ To circumvent this problem, we calculated the effective absorption spectrum of the film embedded in the

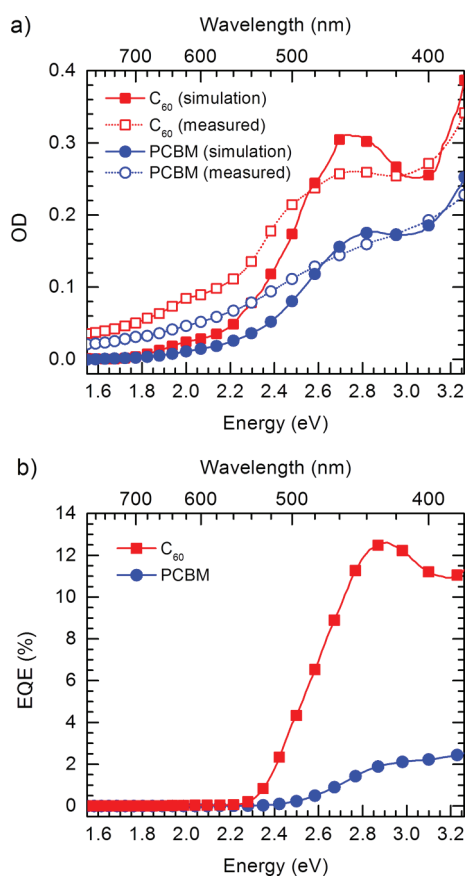


Figure 1. (a) Optical density of C_{60} (red squares) and PCBM (blue circles) measured from a film on quartz glass (open symbols) and simulated (filled symbols). In the simulation, the absorption of C_{60} or PCBM was calculated for a layer embedded between ITO/MoO₃ and aluminum, as is the case in a solar cell. (b) EQE measured under short-circuit conditions for a C_{60} -only device (red squares) and a PCBM-only device (blue circles). Both devices were not annealed and measured as cast.

ITO(250 nm)/MoO₃(15 nm)/ C_{60} (30 nm)/Al(100 nm) assembly using a transfer matrix approach^{48,49} implemented by Burkhard et al.⁴⁷ For this, we used the literature values for the real and imaginary part of the complex refractive index, n and k , for C_{60} ⁵⁰ or PCBM (provided by Burkhard et al.⁴⁷). A comparison of the calculated spectrum and the measured absorption spectrum of a C_{60} or PCBM film deposited on a quartz substrate illustrates the importance of eliminating interference effects (Figure 1). We therefore used the calculated absorption for calculating the IQE. Figure 1 also shows that the oscillator strength of the optical transition of PCBM between 2.3 and 3.2 eV is by a factor of 2 lower than that of C_{60} . We estimate that the absolute IQE values have an experimental error of about 20%.

3. EXPERIMENTAL RESULTS

In addition to the calculated and measured absorption spectra for C_{60} and PCBM, Figure 1 shows the external quantum efficiency (EQE) of single layer solar cells made from C_{60} or PCBM. By correcting the EQE for the absorption of the C_{60} or PCBM layer and the transmission of the glass/ITO/MoO₃ substrate, we obtain the internal quantum efficiencies (IQE). In Figure 2a we compare the IQE of differently treated C_{60} and PCBM films as a function of photon energy, taken under short-

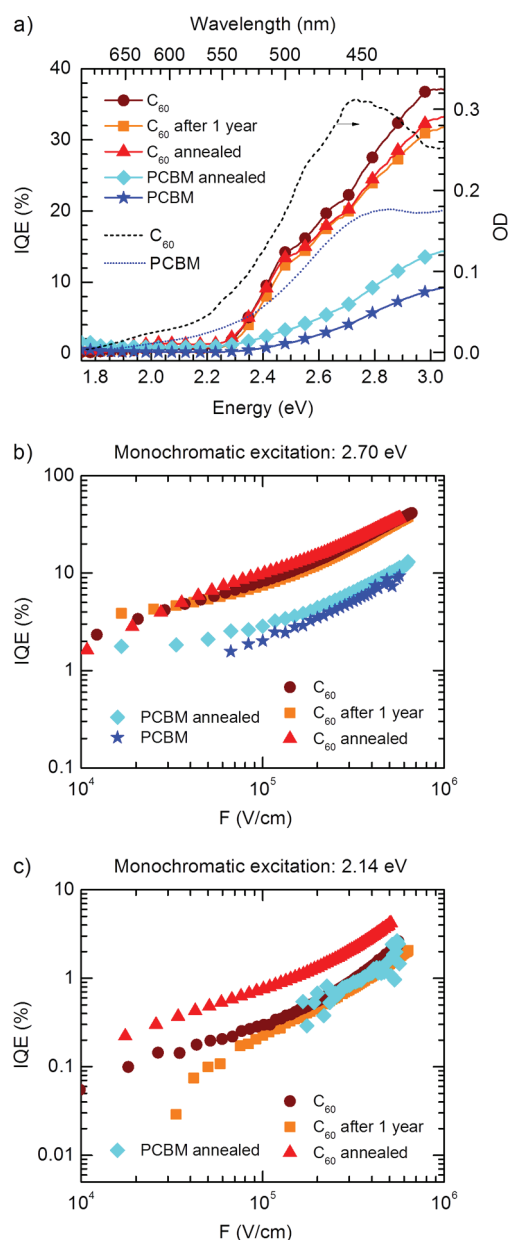


Figure 2. Internal quantum efficiency (IQE) spectra for a C_{60} -only device measured immediately after fabrication (wine circles), a C_{60} -only device after one year (orange squares), a C_{60} -only device annealed at 140 °C (red triangles), a PCBM-only device annealed at 140 °C (cyan diamonds) and for a PCBM-only device measured as cast (blue stars) (a) under short-circuit conditions, (b) as a function of field for a monochromatic excitation energy of 2.70 eV, and (c) as a function of field for a monochromatic excitation energy of 2.14 eV. In (c) the not annealed PCBM sample had an insufficient ratio of photocurrent to dark current at low excitation energies and is therefore not shown. Additionally, on the right axis in (a) the absorption of C_{60} and PCBM is shown.

circuit conditions. The field dependent photocurrent of the different samples is shown in Figure 2b,c. It turns out that in C_{60} films neither annealing at 140 °C nor storage during a year have major effects. The IQE of PCBM films is by roughly a factor of 3 lower than that of C_{60} films when exciting at 2.70 eV. In both materials, the IQE is strongly dependent on the operating voltage at reverse bias ($V \leq V_{bi}$) (Figure 3). Consistent with earlier work,⁴⁰ there is weak photogeneration starting at the

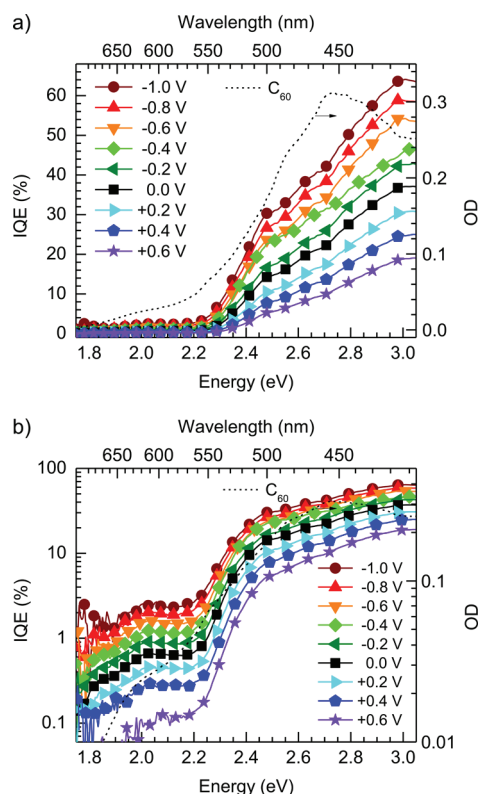


Figure 3. Internal quantum efficiency (IQE) of a C_{60} -only device measured immediately after preparation for different external voltages (symbols) and the associated optical density of the 30 nm thick C_{60} layer used for calculating the IQE (dashed line) (a) on a linear scale and (b) on a logarithmic scale. Only a quarter of the data points are shown as symbols for clarity of display.

photon energy of about 1.85 eV, i.e., coincident with the onset of the 0–0 feature of the absorption spectrum, and increasing strongly above 2.2–2.3 eV. Below 2.25 eV, the IQE is only about 0.001–0.01 and almost independent of photon energy. At an applied voltage of -1.0 V, corresponding to a field of 6.6×10^5 V/cm, and at a photon energy of 3.0 eV, the IQE is about 60%. Above a photon energy of 2.3 eV, V_{bi} is about $0.9 \text{ V} \pm 0.1 \text{ V}$.

In order to find out in which way optical excitation of C_{60} contributes to the efficiency of an OSC, we studied also the field dependence of photogeneration in bilayer diodes with a donor material combined with C_{60} as an acceptor (Figure 4). We chose two donor materials, that is Ph-TDPP-Ph as an example for a molecular donor and PCDTBT_{co} as an example for a low-bandgap polymer. The chemical structures and thin film absorption spectra of the donors are shown in Figure 4a,b, along with the thin film absorption of C_{60} for ease of comparison. We excited both diodes, once at 2.14 eV where the absorption is dominated by the donor and which is below the threshold energy for significant intrinsic C_{60} photocurrent generation (cf. Figure 3) and once at 2.94 or 3.35 eV where both donor and C_{60} absorb and where the intrinsic photocurrent generation of C_{60} is significant, e.g., with about 30% IQE at 0 V, i.e., for internal fields of about 3×10^5 V/cm. Figure 4c shows how the EQEs evolve as a function of field for the two different excitation ranges, while Figure 4d shows the current–voltage curve, exemplarily for a planar heterojunction made with PCDTBT_{co} and C_{60} .

Upon 2.14 eV excitation, the EQEs nearly (PCDTBT_{co}) or fully (Ph-TDPP-Ph) saturate above 10^5 V/cm. In contrast, for

the high energy excitation, the EQE increases monotonously, with a change of slope at about 10^5 V/cm. This increase in photocurrent for fields above 10^5 V/cm resembles the field dependent intrinsic photocurrent in a single-layer C_{60} diode as shown in Figure 2. The difference in field-dependent photocurrent that is seen when both, donor and fullerene, are excited compared to donor-only excitation is therefore clear evidence that the extra contribution to the EQE is caused by intrinsic charge carrier generation inside the C_{60} layer, consistent with the findings by Jeong et al.³² In passing, we comment on the perfect saturation of the EQE at high electric fields upon selective Ph-TDPP-Ph excitation combined with the fact that we could not observe any photocurrent in single layer Ph-TDPP-Ph devices (not shown). This is in contrast to experiments on single layer PCDTBT devices that reveal an intrinsic photogeneration above a threshold photon energy at 2.6 eV.⁵¹ The reason is that in the molecule Ph-TDPP-Ph the singlet exciton is too strongly bound in order to allow the escape from the Coulomb potential while in the donor–acceptor polymer PCDTBT some intrinsic dissociation can occur, albeit only at high electric fields because it proceeds from an on-chain charge transfer state. This explains why in diodes made with C_{60} and PCDTBT or a PCDTBT derivative there is always a residual increase (see Figure 4) of photogeneration above the electric field at which dissociation of eh-pairs at the donor–acceptor interface already saturates.

For C_{60} -only devices, experimental current–voltage $j(V)$ data taken for different excitation energies are presented in Figure 5, converted into plots of IQE as a function of electric field. Also shown are fits according to the Onsager 1938 model⁵² using eq 17 in reference 53. For reference, representative $j(V)$ curves are available as Supporting Information.

4. DISCUSSION

The kind of field dependence of the intrinsic photogeneration yield, i.e. the IQE, in a neat C_{60} film shown in Figure 2 is reminiscent of an Onsager-type dissociation process by auto-ionization.^{1,52} In his 1938 treatise, Onsager considered that a high-energy photon ionizes a molecule and creates a Coulomb-bound pair of a radical cation and anion with an intrapair separation r_0 after thermalization. The medium is considered homogeneous and has a dielectric constant ϵ_r . The cation and the anion undergo a Brownian diffusive motion within the superimposed Coulomb potential and the potential due to the applied electric field. In the course of their motion, the pair has the option to fully dissociate or to recombine geminately upon their encounter. The essential parameters in the Onsager formalism are

- i. the intrapair separation r_0 and
- ii. the initial yield of eh-pairs with separation of r_0 that are able to fully separate in the high field limit.

In the limit of low fields, the dissociation yield of the eh-pairs is constant. It is simply given by the Boltzmann factor for the thermally activated dissociation of eh-pairs at a distance r_0 with a Coulomb binding energy $E_{\text{coul}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_0}$, noting that $\frac{E_{\text{coul}}}{kT} = \frac{r_{\text{coul}}}{r_0}$, where r_{coul} is the Coulomb capture radius, i.e., the radius at which the thermal energy kT equals the Coulomb energy. The textbook example for successful application of Onsager's 1938 theory is the work of Chance and Braun on crystalline anthracene.⁵⁴

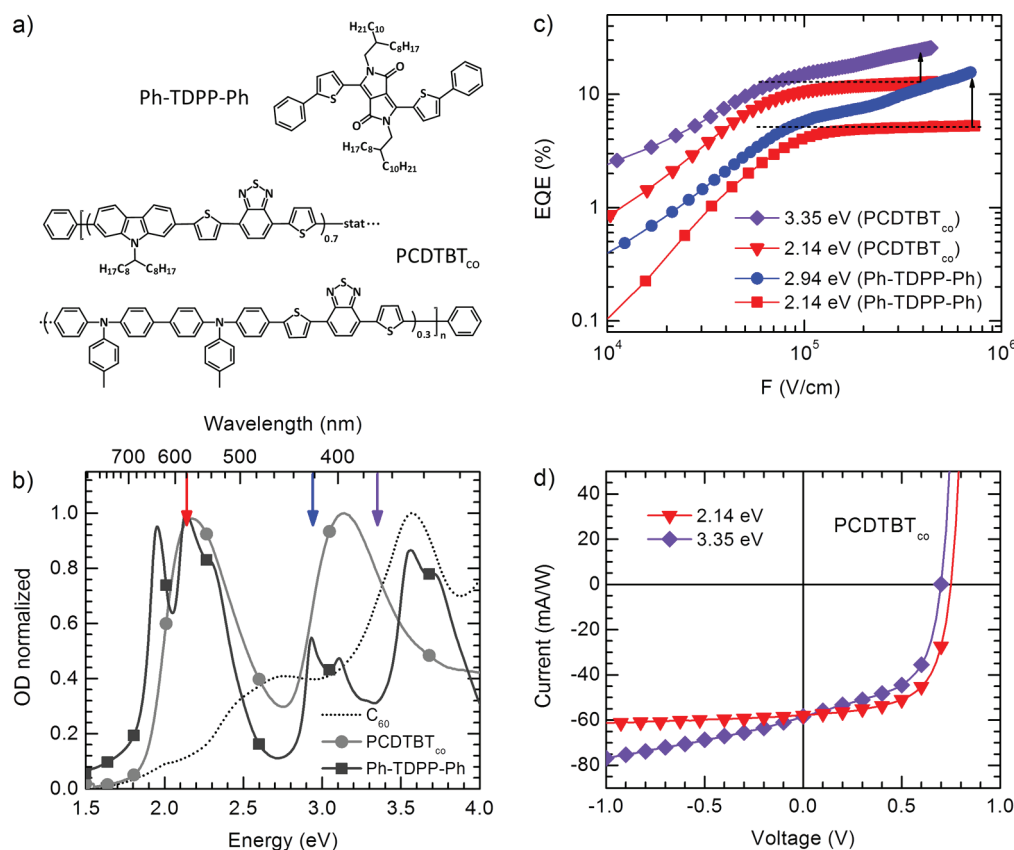


Figure 4. (a) Chemical structure of the copolymer PCDTBT_{co} and the small molecule Ph-TDPP-Ph. (b) Normalized absorption spectra for C₆₀, the copolymer PCDTBT_{co}, and the small molecule Ph-TDPP-Ph measured from a quartz glass substrate. The arrows indicate the excitation energies for the photocurrent measurements. (c) External quantum efficiency (EQE) as a function of internal field for the planar heterojunction solar cells (ITO/MoO₃/Ph-TDPP-Ph(25 nm)/C₆₀(30 nm)/Al) excited at 2.94 and 2.14 eV, and for (ITO/MoO₃/PCDTBT_{co}(14 nm)/C₆₀(30 nm)/Al) excited at 3.35 and 2.14 eV. The black arrows indicate the intrinsic contribution of the C₆₀ layer for 2.94 or 3.35 eV excitation. (d) Corresponding current–voltage curves exemplarily for the PCDTBT_{co} corrected by the spectral intensity of the used xenon lamp as described in the experimental section.

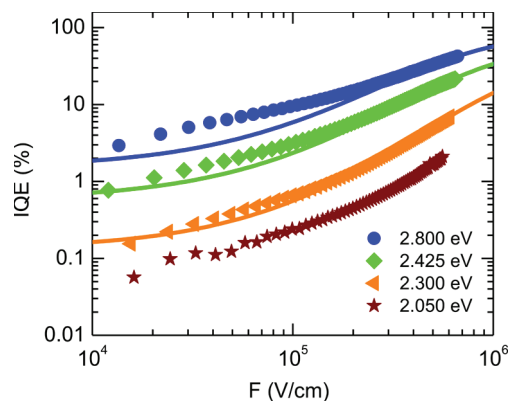


Figure 5. Internal quantum efficiency (IQE) as a function of internal field for a C₆₀-only device (ITO/MoO₃/C₆₀/Al) with a C₆₀ layer thickness of 30 nm for different excitation energies (symbols). The solid lines indicate the Onsager fit to the data points. No Onsager fit is shown for 2.050 eV data points since for this energy the Onsager theory does not apply here.

The facts that (1) the action spectrum of intrinsic photogeneration in C₆₀ features a threshold near 2.2–2.3 eV, i.e., roughly 0.4 eV above the singlet exciton, and (2) the field dependence of the IQE resembles typical Onsager plots of the field dependent yield of photogeneration (e.g., refs 38, 39, and 53), prompted us to analyze the data in terms of Onsager’s 1938 theory.

Representative plots of experimental IQE data and fits to the Onsager formalism are shown in Figure 5. The data were fitted according to eq 17 in ref 53. Considering that in the original version of the theory neither the distribution of the r_0 values⁵⁵ nor disorder are considered, the agreement between theory and experiment is satisfactory. In the following, we shall first consider the results for the photon energies above 2.25 eV where IQE rises sharply. We associate this regime with intrinsic photogeneration while below 2.25 eV extrinsic photogeneration prevails (vide infra).

Two essential outcomes of the Onsager 1938 theory are the yield of the quantum efficiency of photogeneration extrapolated to infinite electric field (IQE_{max}), and the Coulomb binding energy (E_{coul}) of the eh-pair that translates into the electron–hole separation of the pair (r_0). E_{coul} is inferred, for different energies of the exciting photon, from the ratio of the photogeneration yields at zero and at infinite field, i.e., $\frac{\text{IQE}(F_0, h\nu)}{\text{IQE}_{\text{max}}} = \exp\left(-\frac{E_{\text{coul}}}{kT}\right)$. We shall first consider the dependence of E_{coul} on photon energy above the intrinsic photogeneration threshold at about 2.25 eV. IQE($F_0, h\nu$) was approximated by the asymptotic value at a field strength of 10⁴ V/cm in Figure 5, and IQE_{max} was taken from the Onsager fits in the limit of infinitely high field. We find that $E_{\text{coul}}(h\nu)$ decreases linearly with photon energy from about 2.25 eV up to about 2.35 eV and levels off at higher $h\nu$ (Figure 6a), with no systematic difference between the data taken from diodes

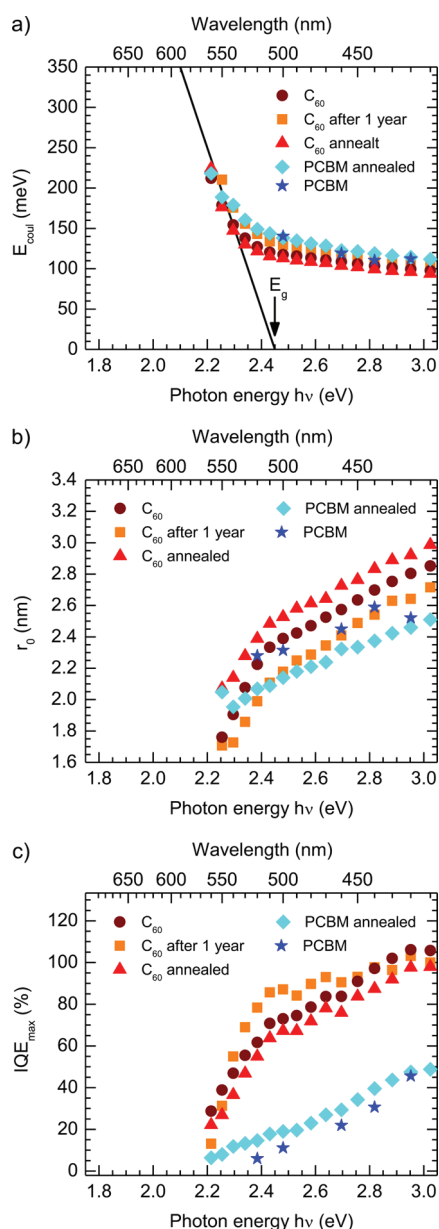


Figure 6. (a) Coulomb binding energy (E_{coul}), (b) eh-distance (r_0), and (c) maximal internal quantum efficiency (IQE_{max}) in the limit of infinite field, all as a function of the excitation energy for differently prepared fullerene single-layer devices. The solid line in (a) indicates the fit according to $E_{\text{coul}} = E_g - h\nu$, with $E_g = 2.45$ eV.

prepared in different ways. The linear decrease of $E_{\text{coul}}(h\nu)$ with increasing $h\nu$ close to the onset of intrinsic photogeneration implies that the dissociating eh-pair is generated resonantly, so that no energy is lost in the course of a thermalization process. Therefore, $E_g = h\nu + E_{\text{coul}}$ should apply where E_g is the electrical gap. This is illustrated in Figure 7. It is gratifying that the range of the $E_{\text{coul}}(h\nu)$ values, 0.10–0.22 eV, is in excellent agreement with the temperature dependence of the photocurrent generated by white light irradiation shown by Mort et al.³⁴ In that work, the curvature of the pertinent Arrhenius graphs are indicative of a distribution of activation energies ranging from 0.15 to 0.25 eV. At photon energies above 2.4 eV, the $E_{\text{coul}}(h\nu)$ dependence acquires a reduced slope. This indicates that above 2.4 eV, the eh-pairs are generated via a thermalization process in which the initially hot eh-pair loses energy by phonon

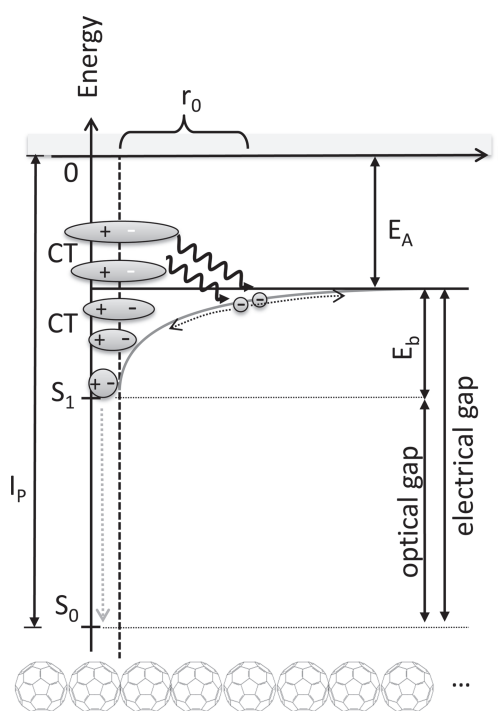


Figure 7. Schematic illustrating the process of eh-separation in a bulk fullerene phase as described in the text. I_p and E_A denote the ionization potential and electron affinity of the fullerene, and r_0 is the separation between the center of mass of the electron and hole wave functions after thermalization. Thermalization only occurs for CT states excited at energies exceeding that of the electrical gap.

emission. This process is well-known from work on molecular crystals.⁵⁴

When fitting the experimental data for $E_{\text{coul}}(h\nu)$ asymptotically to $E_{\text{coul}}(h\nu) = E_g - h\nu$, we obtain an electrical gap of 2.45 ± 0.05 eV (Figure 6a). This is in good agreement with the value of 2.52 eV calculated by Shirley et al.⁵⁶ but in disagreement with the value of 2.98 eV reported by Kazaoui et al.⁴⁰ Since the energy of the singlet exciton in C_{60} is 1.85 eV, an electrical gap of 2.45 eV implies its binding energy is as large as 0.6 eV, at variance with ref 30. This means the intrinsic dissociation yield at 1.85 eV at room temperature is as low as 10^{-10} . The weak photocurrent we observed below a photon energy of 2.25 eV must therefore be of extrinsic origin, possibly caused by unidentified impurities with higher lying HOMO levels or by exciton dissociation at the electrode(s) under reverse bias.

The above value for E_g for C_{60} has to be compared to the value that can be derived from photoemission data. The value for ionization energies I_p of C_{60} in the gas phase is 7.59 eV.⁵⁷ Reported values of I_p for a C_{60} film are 6.4 ± 0.05 eV.^{41–44} The difference between the gas phase values and the thin-film values is the polarization energy of a hole in solid C_{60} , $P^+ = 1.2 \pm 0.05$ eV. Based upon the gas phase value for the electron affinity $E_A = 2.65$ eV⁵⁸ and assuming that the polarization energies of an electron and a hole in solid C_{60} are the same, the electron affinity in solid C_{60} should be about 3.65–3.75 eV. This would be consistent with the value inferred from cyclic voltammetry⁶ and would predict an electrical gap of 2.65–2.75 eV. However, from both photoemission and inverse photoemission, Guan et al.⁴⁴ derived $E_g = 2.37$ eV. Given the uncertainties of the various techniques, we consider this consistent with our value of 2.45 eV.

For PCBM, the E_{coul} values above threshold are identical with those for C_{60} , which indicates that the spectral dependence of the photocurrent in C_{60} and PCBM is similar. This is plausible because photoemission experiments indicate that in PCBM both the HOMO and LUMO levels only experience an upward shift by 0.4–0.5 eV relative to those of C_{60} .⁴³ Therefore, the value of the band gap is retained.

The activation energies for photogeneration in C_{60} translates into the values for the intrapair eh-separation r_0 as a function of photon energy by $E_{\text{coul}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_0}$. Figure 6b shows the data calculated using the value for the low frequency dielectric permittivity of $\epsilon_r = 5$.⁵⁹ When the photon energy increases from 2.25 to 2.4 eV, r_0 increases approximately linearly. Above 2.4 eV the $r_0(h\nu)$ dependence becomes weaker. This is the spectral range in which thermalization occurs. Taking into account an experimental uncertainty of $\pm 10\%$, there is no significant difference between differently prepared samples and between C_{60} and PCBM.

We now turn to the IQE at infinite electric field (IQE_{max}) (Figure 6c) that can be inferred from Onsager fits to the experimental $\text{IQE}(F, h\nu)$ plots. The IQE_{max} values of C_{60} increase with photon energy and reach, within experimental uncertainty, 100% at $h\nu = 3$ eV. This indicates that there is efficient coupling between the charge transfer states and charge transporting states, and that this coupling increases with quantum energy. Evidently, the coupling strength first rises strongly with photon energy for the CT states below the electrical gap, symbiotic with the strong increase in the electron–hole separation. The weaker increase in coupling strength above the electrical gap mirrors the weaker increase in r_0 . For PCBM, the coupling between the photoexcited CT states and the charge transporting states is weaker as evident by the significantly lower IQE_{max} values, even though the binding energy and electron–hole separation in the CT state in PCBM is comparable to C_{60} . We conjecture that this reflects a lesser coupling to the charge transporting states within the PCBM aggregates than within the C_{60} aggregates.

It is plausible that the coupling between two adjacent fullerenes is also reflected in the oscillator strength of the CT state absorptions. For example, in hexane solution, where charge transfer to an adjacent fullerene is not possible due to lack of neighbor, the CT state absorptions below 3 eV cannot be seen⁶⁰ while in solid C_{60} these transitions are well visible.^{61,62} Similarly, the observed reduced oscillator strength of PCBM relative to C_{60} in the spectral range between 2.3 and 3 eV therefore also suggests a weaker coupling for charge transfer events.

The overall interpretation we present goes beyond the concept suggested by Kazaoui et al.⁴⁰ From electroabsorption (EA) spectroscopy, Kazaoui et al. observed that there is an increase of the transition dipole moment above 2.2 eV that is associated with a CT state at 2.43 eV, i.e., resonant with the value we identified for the electrical gap. At first glance, the observation of a discrete CT state appears incompatible with efficient autoionization over a spectral range from above 2.2 eV up to at least 3 eV. However, when modulating a broad absorption spectrum with oscillating electric field, an EA feature can only show up at the lower energy edge of the spectrum. This is reminiscent of a Franz-Keldysh effect on crystalline polydiacetylenes.⁶³ Therefore, there is indeed consistency between EA spectroscopy and photogeneration interpreted in terms of an Onsager process.

In passing, it appears noteworthy to comment on the different dependences of photogeneration on photon energy in a single phase system like C_{60} compared to a donor–acceptor type heterojunction. While the yield increases with photon energy in the single-phase C_{60} , it is usually observed to be constant in donor–acceptor type heterojunctions.¹⁵ This difference reflects the different generation processes. In the single-phase C_{60} case, the dissociating entity is a short-lived CT state in the framework of the Onsager 1938 approach⁵² with energies above the S_1 singlet state. In contrast, in a donor–acceptor type heterojunction, the cold CT state formed between donor and acceptor is the energetically lowest available state that is long-lived and that can make several attempts to fully ionize, as described in the framework of the Onsager-Braun model.²

In this context, it is interesting to consider the implication of our results for a donor–acceptor type system. Gelinas et al.³⁷ explained the observation that in PCDTBT/PCBM bulk heterojunction OCSs the dissociation of geminately bound electron pairs occurs with almost 100% efficiency by ultrafast charge separation through delocalized band-like states in fullerene aggregates. The current results on the spectrally dependent and field assisted photogeneration in C_{60} or PCBM indicate, however, that mean electron–hole separation in fullerenes is about 2.0–2.5 nm. Thus, the center of mass of the delocalized electron wave function is separated from the center of mass of the delocalized hole wave function by no more than about 2.5 nm.

The present results have an important bearing for the interpretation of bulk or planar heterojunction solar cells since they demonstrate that optical excitation of C_{60} or, to a lesser degree, PCBM in the form of clusters or solid films contributes to the overall yield of photogeneration above a photon energy of 2.25 eV (550 nm).^{29,32} The photocurrent is therefore a sum of the contribution from dissociation of CT states at the donor–acceptor interface and the intrinsic photocurrent from the fullerene phase. The field dependences of both currents are different. Since the CT state in the bulk fullerene phase is more strongly bound than the CT state at the donor–acceptor interface, the additional current due to the fullerene clusters only saturates at much higher reverse voltages. This yields a higher short circuit current yet a reduced fill factor. These findings provide an alternative explanation to the observation that was recently reported by Tress and co-workers.³³

5. CONCLUSIONS

The overall picture we obtain from our data on the photogeneration of charges in fullerene films is summarized in Figure 7. Between about 2.25 eV and the electrical gap at 2.45 eV, optical excitation creates charge transfer states. Their binding energies reduce with photon energy from 220 to 100 meV while the mean electron–hole separation r_0 within these CT states increases from 2.0 to 2.5 nm. They are ionized by thermal excitation to the electrical gap so that they can couple to charge transporting states, and the relation $E_g = h\nu + E_{\text{coul}}$ applies. For optical excitation exceeding the energy of the electrical gap, photogenerated CT states thermalize to a mean electron–hole distance r_0 that also increases with photon energy, albeit less strongly. Their binding energy, in the range of about 100 meV, also reduces only slightly with photon energy. The thermalized, i.e., cold, CT states, also dissociate by coupling to charge transporting states, again by thermal excitation. The ultimate internal quantum efficiency that can be obtained for infinite field strength depends on the strength of the coupling between

the CT states and the charge transporting states. We find this coupling is stronger for C₆₀ than for PCBM.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b08471.

$j(V)$ characteristics for monochromatic excitation at 2.7 eV. Synthesis and ¹H and ¹³C NMR spectra of Ph-TDPP-Ph. Synthesis and ¹H NMR spectrum of PCDTBT_{cor} (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: Anna.Koehler@uni-bayreuth.de. Tel: +49 (0)921 55 2600.

Author Contributions

[∇]Both authors contributed equally to this work.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge financial support by the Bavarian State Ministry of Science, Research, and the Arts through the Collaborative Research Network "Solar Technologies go Hybrid" and by the German Science Foundation DFG through the doctoral training center "GRK 1640". Satish Patil thanks the Department of Science and Technology, New Delhi, India for a Swarnajayanti fellowship. We thank Irene Bauer and Frank Schirmer for technical assistance.

■ REFERENCES

- (1) Köhler, A.; Bässler, H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction*; Wiley: New York, 2015.
- (2) Braun, C. L. Electric-Field Assisted Dissociation of Charge-Transfer States as a Mechanism of Photocarrier Production. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4157–4161.
- (3) Vandewal, K.; Tvingstedt, K.; Gadisa, A.; Inganäs, O.; Manca, J. V. Relating the Open-Circuit Voltage to Interface Molecular Properties of Donor:Acceptor Bulk Heterojunction Solar Cells. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, *81*, 125204.
- (4) Veldman, D.; Ipek, Ö.; Meskers, S. C. J.; Sweelssen, J.; Koetse, M. M.; Veenstra, S. C.; Kroon, J. M.; van Bavel, S. S.; Loos, J.; Janssen, R. A. J. Compositional and Electric Field Dependence of the Dissociation of Charge Transfer Excitons in Alternating Polyfluorene Copolymer/Fullerene Blends. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7721–7735.
- (5) Provencher, F.; Sakowicz, M.; Brosseau, C. N.; Latini, G.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; Reynolds, L. X.; Haque, S. A.; Leonelli, R.; Silva, C. Slow Geminate-Charge-Pair Recombination Dynamics at Polymer: Fullerene Heterojunctions in Efficient Organic Solar Cells. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2012**, *50*, 1395–1404.
- (6) Faist, M. A.; Kirchartz, T.; Gong, W.; Ashraf, R. S.; McCulloch, I.; de Mello, J. C.; Ekins-Daukes, N. J.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J. Competition between the Charge Transfer State and the Singlet States of Donor or Acceptor Limiting the Efficiency in Polymer:Fullerene Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 685–692.
- (7) Albrecht, S.; Vandewal, K.; Tumbleston, J. R.; Fischer, F. S. U.; Douglas, J. D.; Fréchet, J. M. J.; Ludwigs, S.; Ade, H.; Salleo, A.; Neher, D. On the Efficiency of Charge Transfer State Splitting in Polymer: Fullerene Solar Cells. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2533–2539.
- (8) Mendaza, A. D. D.; Melianas, A.; Rossbauer, S.; Bäcke, O.; Nordstierna, L.; Erhart, P.; Olsson, E.; Anthopoulos, T. D.; Inganäs, O.; Müller, C. High-Entropy Mixtures of Pristine Fullerenes for Solution-Processed Transistors and Solar Cells. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7325–7331.
- (9) Halls, J. J. M.; Cornil, J.; dos Santos, D. A.; Silbey, R.; Hwang, D. H.; Holmes, A. B.; Brédas, J. L.; Friend, R. H. Charge- and Energy-Transfer Processes at Polymer/Polymer Interfaces: A Joint Experimental and Theoretical Study. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *60*, 5721–5727.
- (10) Panda, P.; Veldman, D.; Sweelssen, J.; Bastiaansen, J. J. A. M.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Meskers, S. C. J. Charge Transfer Absorption for π -Conjugated Polymers and Oligomers Mixed with Electron Acceptors. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 5076–5081.
- (11) Clarke, T. M.; Durrant, J. R. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6736–6767.
- (12) Servaites, J. D.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. Organic Solar Cells: A New Look at Traditional Models. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4410–4422.
- (13) Wiemer, M.; Koch, M.; Lemmer, U.; Pevtsov, A. B.; Baranovskii, S. D. Efficiency of Exciton Dissociation at Internal Organic Interfaces beyond Harmonic Approximation. *Org. Electron.* **2014**, *15*, 2461–2467.
- (14) Kaake, L. G.; Zhong, C. M.; Love, J. A.; Nagao, I.; Bazan, G. C.; Nguyen, T. Q.; Huang, F.; Cao, Y.; Moses, D.; Heeger, A. J. Ultrafast Charge Generation in an Organic Bilayer Film. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2000–2006.
- (15) Vandewal, K.; Albrecht, S.; Hoke, E. T.; Graham, K. R.; Widmer, J.; Douglas, J. D.; Schubert, M.; Mateker, W. R.; Bloking, J. T.; Burkhard, G. F.; et al. Efficient Charge Generation by Relaxed Charge-Transfer States at Organic Interfaces. *Nat. Mater.* **2013**, *13*, 63–68.
- (16) Few, S.; Frost, J. M.; Nelson, J. Models of Charge Pair Generation in Organic Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 2311–2325.
- (17) Hendriks, K. H.; Wijkema, A. S. G.; van Franeker, J. J.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. Dichotomous Role of Exciting the Donor or the Acceptor on Charge Generation in Organic Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10026–10031.
- (18) Kurpiers, J.; Neher, D. Dispersive Non-Geminate Recombination in an Amorphous Polymer: Fullerene Blend. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 26832.
- (19) Ran, N. A.; Love, J. A.; Takacs, C. J.; Sadhanala, A.; Beavers, J. K.; Collins, S. D.; Huang, Y.; Wang, M.; Friend, R. H.; Bazan, G. C.; et al. Harvesting the Full Potential of Photons with Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1482–1488.
- (20) Bartesaghi, D.; Perez, I. D.; Kniepert, J.; Roland, S.; Turbiez, M.; Neher, D.; Koster, L. J. A. Competition between Recombination and Extraction of Free Charges Determines the Fill Factor of Organic Solar Cells. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7083.
- (21) Arkhipov, V. I.; Heremans, P.; Bässler, H. Why is Exciton Dissociation so Efficient at the Interface between a Conjugated Polymer and an Electron Acceptor? *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4605–4607.
- (22) Deibel, C.; Strobel, T.; Dyakonov, V. Origin of the Efficient Polaron-Pair Dissociation in Polymer-Fullerene Blends. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 036402.
- (23) Bakulin, A. A.; Rao, A.; Pavelyev, V. G.; van Loosdrecht, P. H. M.; Pshenichnikov, M. S.; Niedzialek, D.; Cornil, J.; Beljonne, D.; Friend, R. H. The Role of Driving Energy and Delocalized States for Charge Separation in Organic Semiconductors. *Science* **2012**, *335*, 1340–1344.
- (24) Schwarzer, C.; Tscheuschner, S.; Frisch, J.; Winkler, S.; Koch, N.; Bässler, H.; Köhler, A. Role of the Effective Mass and Interfacial Dipoles on Exciton Dissociation in Organic Donor-Acceptor Solar Cells. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *87*, 155205.
- (25) Niklas, J.; Mardis, K. L.; Banks, B. P.; Grooms, G. M.; Sperlich, A.; Dyakonov, V.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; Xu, T.; Yu, L. P.; et al. Highly-Efficient Charge Separation and Polaron Delocalization in Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunctions: A Comparative Multi-Frequency EPR and DFT Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 9562–9574.
- (26) Bernardo, B.; Cheyns, D.; Verreert, B.; Schaller, R. D.; Rand, B. P.; Giebink, N. C. Delocalization and Dielectric Screening of Charge

Transfer States in Organic Photovoltaic Cells. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3245.

(27) Tscheuschner, S.; Bäessler, H.; Huber, K.; Köhler, A. A Combined Theoretical and Experimental Study of Dissociation of Charge Transfer States at the Donor-Acceptor Interface of Organic Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 10359–10371.

(28) Im, C.; Tian, W.; Bäessler, H.; Fechtenkötter, A.; Watson, M. D.; Müllen, K. Photoconduction in Organic Donor-Acceptor Systems. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 3952–3957.

(29) Burkhard, G. F.; Hoke, E. T.; Beiley, Z. M.; McGehee, M. D. Free Carrier Generation in Fullerene Acceptors and Its Effect on Polymer Photovoltaics. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 26674–26678.

(30) Zou, Y. L.; Holmes, R. J. The Role of Exciton Ionization Processes in Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Cells. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500019.

(31) Li, W. B.; Yu, H. M.; Zhang, J. W.; Yao, Y.; Wu, C. Q.; Hou, X. Y. Photoinduced Injection Enhancement in Fullerene-Based Organic Solar Cell Originates from Exciton-Electron Interaction. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 11928–11934.

(32) Jeong, W. I.; Lee, Y. E.; Shim, H. S.; Kim, T. M.; Kim, S. Y.; Kim, J. J. Photoconductivity of C₆₀ as an Origin of Bias-Dependent Photocurrent in Organic Photovoltaics. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3089–3094.

(33) Tress, W.; Leo, K.; Riede, M. Photoconductivity as Loss Mechanism in Organic Solar Cells. *Phys. Status Solidi RRL* **2013**, *7*, 401–405.

(34) Mort, J.; Machonkin, M.; Ziolo, R.; Huffman, D. R.; Ferguson, M. I. Temperature-Dependence of Photoconductivity in Buckminsterfullerene Films. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 1735–1737.

(35) Jamieson, F. C.; Domingo, E. B.; McCarthy-Ward, T.; Heeney, M.; Stingelin, N.; Durrant, J. R. Fullerene Crystallisation as a Key Driver of Charge Separation in Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 485–492.

(36) Hedley, G. J.; Ward, A. J.; Alekseev, A.; Howells, C. T.; Martins, E. R.; Serrano, L. A.; Cooke, G.; Ruseckas, A.; Samuel, I. D. W. Determining the Optimum Morphology in High-Performance Polymer-Fullerene Organic Photovoltaic Cells. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2867.

(37) Gelinas, S.; Rao, A.; Kumar, A.; Smith, S. L.; Chin, A. W.; Clark, J.; van der Poll, T. S.; Bazan, G. C.; Friend, R. H. Ultrafast Long-Range Charge Separation in Organic Semiconductor Photovoltaic Diodes. *Science* **2014**, *343*, 512–516.

(38) Mort, J.; Machonkin, M.; Chen, I.; Ziolo, R. Charge-Transfer Processes in Buckminsterfullerene Films. *Philos. Mag. Lett.* **1993**, *67*, 77–83.

(39) Mort, J.; Machonkin, M.; Ziolo, R.; Chen, I. Electronic Carrier Transport and Photogeneration in Buckminsterfullerene Films. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 1829–1831.

(40) Kazaoui, S.; Minami, N.; Tanabe, Y.; Byrne, H. J.; Eilmes, A.; Petelenz, P. Comprehensive Analysis of Intermolecular Charge-Transfer Excited States in C₆₀ and C₇₀ Films. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1998**, *58*, 7689–7700.

(41) Seo, J. H.; Kang, S. J.; Kim, C. Y.; Cho, S. W.; Yoo, K. H.; Whang, C. N. Energy Level Alignment between C₆₀ and Al Using Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 8015–8017.

(42) Niederhausen, J.; Amsalem, P.; Wilke, A.; Schlesinger, R.; Winkler, S.; Vollmer, A.; Rabe, J. P.; Koch, N. Doping of C₆₀ (Sub)Monolayers by Fermi-Level Pinning Induced Electron Transfer. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *86*, 081411.

(43) Akaike, K.; Kanai, K.; Yoshida, H.; Tsutsumi, J.; Nishi, T.; Sato, N.; Ouchi, Y.; Seki, K. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy and Inverse Photoemission Spectroscopy of [6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric Acid Methyl Ester in Gas and Solid Phases. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 023710.

(44) Guan, Z. L.; Kim, J. B.; Wang, H.; Jaye, C.; Fischer, D. A.; Loo, Y. L.; Kahn, A. Direct Determination of the Electronic Structure of the Poly(3-hexylthiophene):phenyl-[6,6]-C₆₁ Butyric Acid Methyl Ester Blend. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 1779–1785.

(45) Kalinowski, J.; Giro, G.; Camaioni, N.; Fattori, V.; DiMarco, P. Photoconduction in Solid Films of C₆₀. *Synth. Met.* **1996**, *77*, 181–188.

(46) Schwarz, C.; Bäessler, H.; Bauer, I.; Koenen, J. M.; Preis, E.; Scherf, U.; Köhler, A. Does Conjugation Help Exciton Dissociation? A Study on Poly(p-phenylene)s in Planar Heterojunctions with C₆₀ or TNF. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 922–925.

(47) Burkhard, G. F.; Hoke, E. T.; McGehee, M. D. Accounting for Interference, Scattering, and Electrode Absorption to Make Accurate Internal Quantum Efficiency Measurements in Organic and Other Thin Solar Cells. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3293–3297.

(48) Pettersson, L. A. A.; Roman, L. S.; Inganäs, O. Modeling Photocurrent Action Spectra of Photovoltaic Devices Based on Organic Thin Films. *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 487–496.

(49) Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R. Small Molecular Weight Organic Thin-Film Photodetectors and Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3693–3723.

(50) Wynands, D.; Erber, M.; Rentenberger, R.; Levichkova, M.; Walzer, K.; Eichhorn, K. J.; Stamm, M. Spectroscopic Ellipsometry Characterization of Vacuum-Deposited Organic Films for the Application in Organic Solar Cells. *Org. Electron.* **2012**, *13*, 885–893.

(51) Hahn, T.; Geiger, J.; Blase, X.; Duchemin, I.; Niedzialek, D.; Tscheuschner, S.; Beljonne, D.; Bäessler, H.; Köhler, A. Does Excess Energy Assist Photogeneration in an Organic Low-Bandgap Solar Cell? *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 1287–1295.

(52) Onsager, L. Initial Recombination of Ions. *Phys. Rev.* **1938**, *54*, 554.

(53) Pai, D. M.; Enck, R. C. Onsager Mechanism of Photogeneration in Amorphous Selenium. *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 5163–5174.

(54) Chance, R. R.; Braun, C. L. Temperature-Dependence of Intrinsic Carrier Generation in Anthracene Single-Crystals. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 3573–3581.

(55) Borsenberger, P. M.; Weiss, D. S. *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*; Taylor and Francis: London, 1993.

(56) Shirley, E. L.; Benedict, L. X.; Louie, S. G. Excitons in Solid C₆₀. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54*, 10970–10977.

(57) Steger, H.; Holzapfel, J.; Hielscher, A.; Kamke, W.; Hertel, I. V. Single-Photon Ionization of Higher Fullerenes C₇₆, C₇₈ and C₈₄ - Determination of Ionization-Potentials. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *234*, 455–459.

(58) Wang, L. S.; Conceicao, J.; Jin, C. M.; Smalley, R. E. Threshold Photodetachment of Cold C₆₀⁻. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *182*, 5–11.

(59) Chern, G.; Mathias, H.; Testardi, L. R.; Seger, L.; Schlenoff, J. Low-Frequency Dielectric Permittivity of C₆₀. *J. Supercond.* **1995**, *8*, 207–210.

(60) Leach, S.; Vervloet, M.; Desprès, A.; Bréheret, E.; Hare, J. P.; Dennis, T. J.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. Electronic-Spectra and Transitions of the Fullerene C₆₀. *Chem. Phys.* **1992**, *160*, 451–466.

(61) Kazaoui, S.; Ross, R.; Minami, N. In-Situ Photoconductivity Behavior of C₆₀ Thin-Films - Wavelength, Temperature, Oxygen Effect. *Solid State Commun.* **1994**, *90*, 623–628.

(62) Pac, B.; Petelenz, P.; Eilmes, A.; Munn, R. W. Charge-Transfer Exciton Band Structure in the Fullerene Crystal-Model Calculations. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7923–7931.

(63) Weiser, G. Stark-Effect of One-Dimensional Wannier Excitons in Polydiacetylene Single-Crystals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1992**, *45*, 14076–14085.

Supporting Information:

Role of Intrinsic Photogeneration in Single Layer and Bilayer Solar Cells with C₆₀ and PCBM

Tobias Hahn^{1,+} & Steffen Tscheuschner^{1,+}, Christina Saller², Peter Strohriegl^{2,5}, Puttaraju Boregowda³, Tushita Mukhopadhyay³, Satish Patil³, Dieter Neher⁴, Heinz Bässler⁵,
Anna Köhler^{1,5*}

¹ Experimental Physics II, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

² Macromolecular Chemistry I, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

³ Solid State and Structural Chemistry Unit, Indian Institute of Science, Bangalore, 560012

⁴ Institute for Physics and Astronomy, University of Potsdam, 14476 Potsdam-Golm,
Germany

⁵ Bayreuth Institute of Macromolecular Science (BIMF), University of Bayreuth, 95440
Bayreuth, Germany

⁺ Both authors contributed equally to this work

* Anna.Koehler@uni-bayreuth.de; Tel: +49 (0)921 55 2600

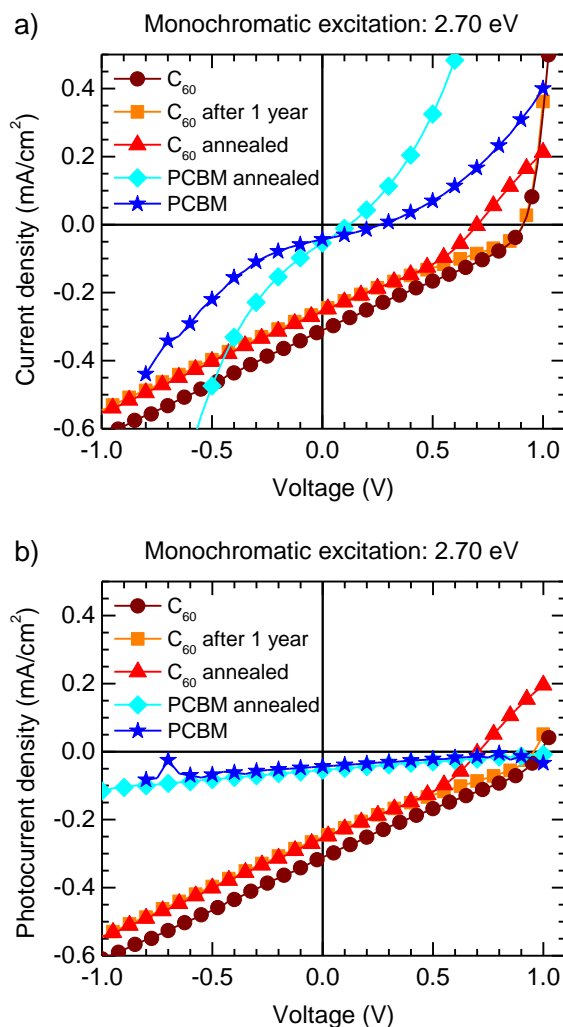


Figure S1: (a) Current and (b) Photocurrent (= Current minus Darkcurrent) for a C_{60} -only device measured immediately (wine circles), a C_{60} -only device stored in a nitrogen glovebox for one year (orange squares), a C_{60} -only device annealed at 140°C for 26 hours under nitrogen (red triangles), a PCBM-only device annealed at 140°C for 30 min and afterwards cooled down to 60°C in a time range of 30 min (cyan diamonds) and for a PCBM-only device which was not annealed and measured as cast (blue stars).

Synthesis of 2,5-bis(2-octyldodecyl)-3,6-bis(5-phenylthiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (Ph-TDPP-Ph)

A mixture of phenylboronic acid (0.079 g, 0.64 mmol) and potassium carbonate (0.089 g, 0.64 mmol) in toluene/ethanol (3:1, 60 mL) was stirred at 50°C for 30 min. Then the compound 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-octyldodecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (0.3 g, 0.29 mmol) was added in one portion, the reaction mixture was heated at 110°C for 12 h and then cooled to room temperature. Dichloromethane (100 mL) and water (200 mL) were added and the layers separated. The organic layer was concentrated *in vacuo*. Further purification was carried out by column chromatography on silica gel eluting with hexane/ethyl acetate (5%) to give the compound Ph-TDPP-Ph as a dark blue solid (0.22 g, 75%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ = 8.94 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.67 (dd, *J* = 8.5, 1.3 Hz, 4H), 7.45 (d, *J* = 4.2 Hz, 3H), 7.44 – 7.39 (m, 4H), 7.35 – 7.37 (m, *J* = 7.5 Hz, 1H), 4.06 (d, *J* = 4 Hz, 4H), 1.98 – 2.00 (m, 2H), 1.19 – 1.34 (m, 62H), 0.81 – 0.86 (m, 12H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 161.82, 149.69, 139.98, 136.84, 133.28, 129.23, 128.92, 126.20, 124.52, 108.28, 46.38, 37.99, 32.01, 31.98, 29.76, 29.74, 29.45, 29.40, 22.78, 22.75, 14.22, 14.21 ppm. ESI-MS calculated for C₆₆H₉₆N₂O₂S₂: *m/z*: 1012.69; found: 1014.12.

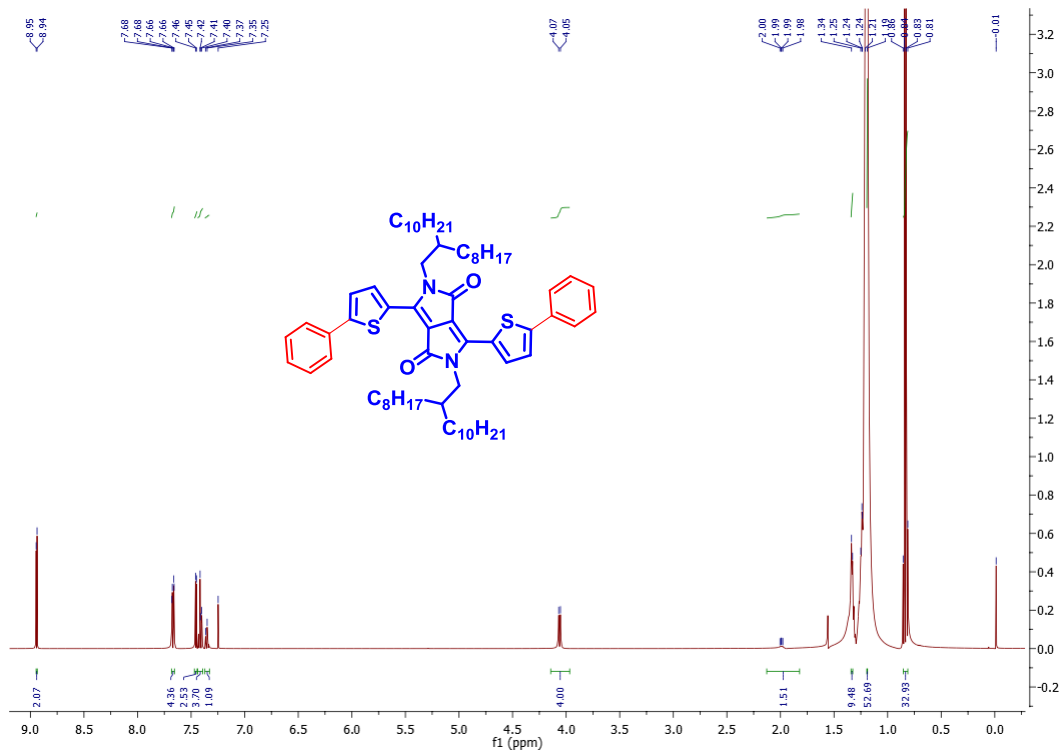


Figure S2: ^1H NMR spectrum of Ph-TDPP-Ph

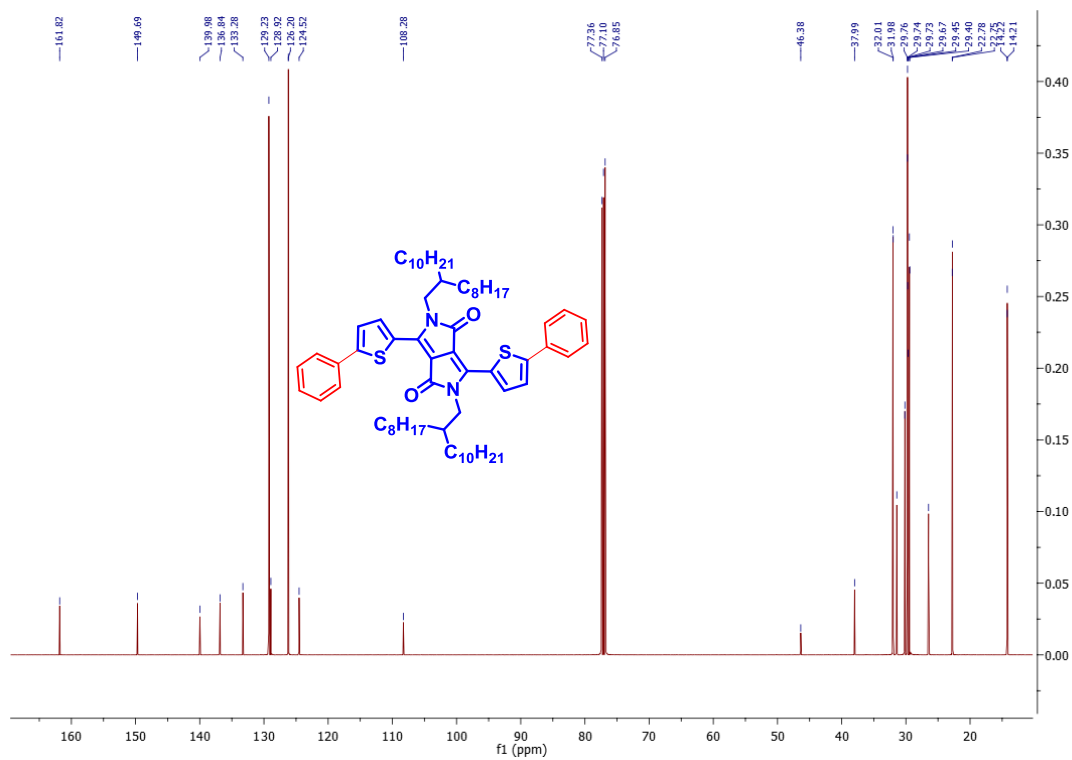


Figure S3: ^{13}C NMR spectrum of Ph-TDPP-Ph

Synthesis of the polymer PCDTBT_{co}

PCDTBT_{co} (poly[(*N*-heptadecan-9'-yl)-2,7-carbazole-*alt*-5,5-(4',7'-bis(thien-2-yl)-2',1',3'-benzothiadiazole)]_{0.7}-*stat*-[*N,N'*-bis(4-methylphenyl)-*N,N'*-diphenylbenzidine-*alt*-5,5-(4',7'-bis(thien-2-yl)-2',1',3'-benzothiadiazole)]_{0.3}) was synthesized via Suzuki coupling according to the following procedure. The molar ratio of the carbazole, the phenyl-substituted benzidine, and the bithienyl-benzothiadiazole units in PCDTBT_{co} is 0.7:0.3:1.

A Schlenk flask was charged with the monomers 2,7-bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-*N*-(heptadecan-9''-yl)-carbazole (0.368 g, 0.560 mmol), *N,N'*-bis(4-methylphenyl)-*N,N'*-bis((4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)phenyl)-benzidine (0.184 g, 0.239 mmol), 4,7-bis(5'-bromo-thien-2'-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (0.367 g, 0.800 mmol) and 12 mL of toluene under argon. One drop of Aliquat 336 and 20 mL of 2 M Na₂CO₃ solution were added and the mixture was degassed by three freeze-thaw cycles. Afterwards, 14 mg of tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) were added and followed by again three freeze-thaw cycles. The reaction mixture was then stirred under reflux in an argon atmosphere for 90 h before bromobenzene (0.126 g, 0.800 mmol) was added. After 2 h, phenylboronic acid (0.098 g, 0.800 mmol) was added and the reaction mixture was again refluxed overnight. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature and the polymer was precipitated into methanol/water (10:1). Soxhlet extraction was carried out using acetone and toluene. The reduced toluene fraction was precipitated into methanol/water (10:1) and dried in vacuum overnight, yielding 0.163 g (28 %) of PCDTBT_{co} as a dark-red powder. A molecular weight of 45,000 gmol⁻¹ (*M_w*) and 31,000 gmol⁻¹ (*M_n*) was determined by high temperature polymer size exclusion chromatography in trichlorobenzene at 160°C with a polydispersity index of 1.44.

¹H NMR (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 120 °C): δ = 0.66-0.91 (m, CH₃), 0.93 - 1.49 (m, CH₂), 2.08 (br, carbazole-CH₂), 2.22 - 2.48 (m, benzidine-CH₃, carbazole-CH₂), 4.67 (br, CH), 6.76 - 8.27 (m, ar-CH). Broadened and multiple signals are due to atropisomerism. From the integration of the signal for the CH₂ group in the swallow-tail spacer of the carbazole unit (2.08 ppm) and the combined signal for the methyl group in the benzidine units and the other CH₂ group in the carbazole spacer (2.22 - 2.48 ppm), a molar ratio of 0.7:0.3:1 was calculated.

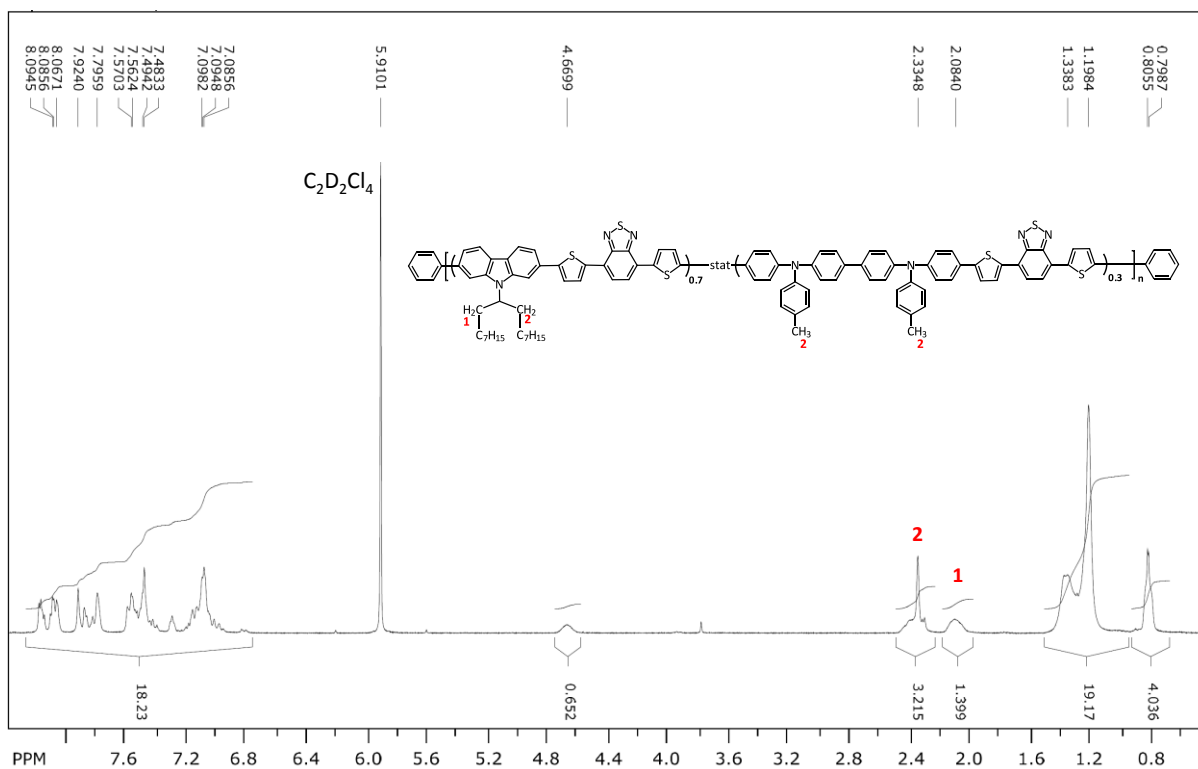
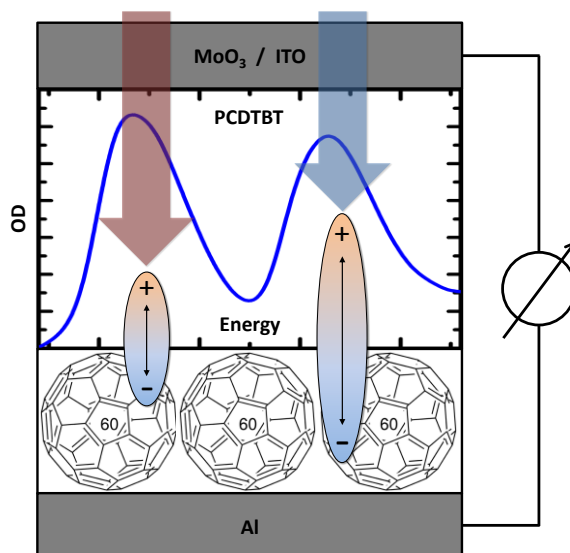


Figure S4: ^1H NMR spectrum of PCDTBT-co (300 MHz) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ at 120°C for the calculation of the molar ratio.

4.3. Does Excess Energy Assist Photogeneration in an Organic Low-Bandgap Solar Cell?



Tobias Hahn, Johannes Geiger, Xavier Blase, Ivan Duchemin, Dorota Niedzialek,
Steffen Tscheuschner, David Beljonne, Anna Köhler und Heinz Bässler

Veröffentlicht in

Advanced Functional Materials **2015**, 25, 1287–1295

(DOI: 10.1002/adfm.201403784)

Nachdruck genehmigt durch Advanced Functional Materials

Copyright © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Does Excess Energy Assist Photogeneration in an Organic Low-Bandgap Solar Cell?

Tobias Hahn, Johannes Geiger, Xavier Blase, Ivan Duchemin, Dorota Niedzialek, Steffen Tscheuschner, David Beljonne, Heinz Bässler, and Anna Köhler*

The field dependence of the photocurrent in a bilayer assembly is measured with the aim to clarify the role of excess photon energy in an organic solar cell comprising a polymeric donor and an acceptor. Upon optical excitation of the donor an electron is transferred to the acceptor forming a Coulomb-bound electron-hole pair. Since the subsequent escape is a field assisted process it follows that photogeneration saturates at higher electric fields, the saturation field being a measure of the separation of the electron-hole pair. Using the low bandgap polymers, PCDTBT and PCPDTBT, as donors and C₆₀ as acceptor in a bilayer assembly it is found that the saturation field decreases when the photon energy is roughly 0.5 eV above the S₁-S₀ 0-0 transition of the donor. This translates into an increase of the size of the electron-hole-pair up to about 13 nm which is close to the Coulomb capture radius. This increase correlates with the onset of higher electronic states that have a highly delocalized character, as confirmed by quantum-chemical calculations. This demonstrates that accessing higher electronic states does favor photogeneration yet excess vibrational energy plays no role. Experiments on intrinsic photogeneration in donor photodiodes without acceptors support this reasoning.

multistep process. An electron of the optically excited donor is first transferred to an acceptor with lower lying LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) thereby forming a Coulomb-bound electron-hole pair.^[1-9] That pair has to escape from the mutual Coulomb potential. While this notion is by now firmly established, the mechanism by which the pair is liberated is heavily debated. It is obvious that in an OPV cell with high quantum efficiency the initial pair must be fairly expanded so that the Coulomb binding energy is small. How can this be accomplished? One possibility is that the excess energy that is dissipated when the excited electron of the donor is transferred to the acceptor is at least partially converted to kinetic energy. This would help generating a weakly bound electron-hole pair. If so, a large energy difference between the LUMOs of donor and acceptor would be of advantage. On the other hand, any energy dissipating process lowers the power efficiency of the cell. Therefore, an optimization of the energy difference between donor and acceptor LUMO is required. Indeed, experimental results seem to corroborate this notion.^[10,11] The question is, though, how conclusive this reasoning is.

1. Introduction

In an organic photovoltaic cell (OPV) the conversion of an optically excited state to a pair of charge carriers is thought to be a

ciency of the cell. Therefore, an optimization of the energy difference between donor and acceptor LUMO is required. Indeed, experimental results seem to corroborate this notion.^[10,11] The question is, though, how conclusive this reasoning is.

At this stage it is helpful to recall how the photogeneration of charge carriers in molecular crystals occurs. It had been firmly established that within the spectral regime of the first singlet transition (S₁-S₀) photogeneration is of extrinsic origin, caused by either exciton dissociation at an electrode or at sensitizing impurities. The pioneering work of Chance and Braun^[12] and Geacintov and Pope^[13] showed that—except for some dissociation of charge-transfer states—intrinsic photogeneration is due to autoionization of higher electronic states of the crystal. Remarkably, for molecular crystals such as anthracene, the photogeneration yield is constant within the spectral range of the S₂-S₀ transition. It does not increase until the S₃-S₀ transition is reached and it saturates again at higher photon energies. This is a clear indication that excess energy of the autoionizing state is helpful, yet that it is the *electronic* excess energy of S₂ and S₃ excitations relative to S₁ exciton that matters rather than any *vibrational* energy coupled to an S₁ exciton. From an analysis of the temperature and field dependence of the photocarrier yield one learns that the autoionization process generates an electron-hole pair with an intrapair separation r₀ = 3–5 nm depending on the kind of electronic excitation. That pair can either fully dissociate in the course on an Onsager-type diffusive random walk

T. Hahn, J. Geiger, S. Tscheuschner,
Prof. H. Bässler, Prof. A. Köhler
Bayreuth Institute of Macromolecular Research (BMBF)
University of Bayreuth
95440 Bayreuth, Germany
E-mail: Anna.Koehler@uni-bayreuth.de



T. Hahn, J. Geiger, S. Tscheuschner, Prof. A. Köhler
Experimental Physics II
University of Bayreuth
95440, Bayreuth, Germany

Dr. X. Blase
CNRS and Grenoble-Alpes University
Inst. NEEL, F-38042 Grenoble, France

Dr. I. Duchemin
INAC, SP2M/L sim
CEA and Grenoble-Alpes University
Cedex 09, 38054 Grenoble, France

Dr. D. Niedzialek,^[†] Dr. D. Beljonne
University of Mons
Place du Parc 20
7000 Mons, Belgium

^[†]Present address: Experimental Solid State Physics Group, The Blackett Laboratory, Imperial College, Prince Consort Road, London SW7 2BZ, UK

DOI: 10.1002/adfm.201403784

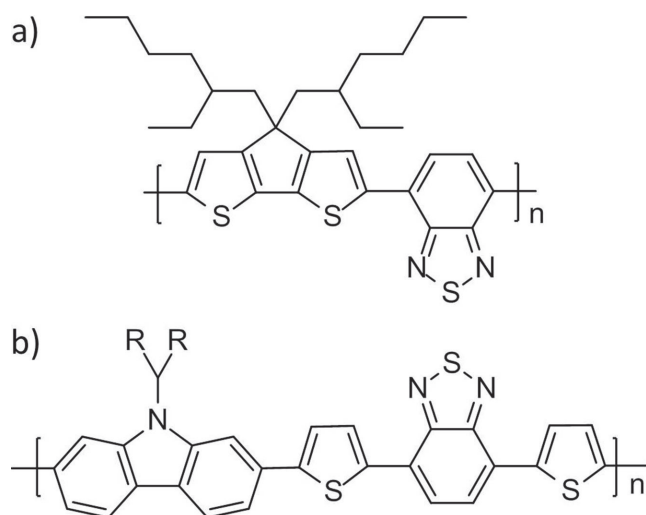


Figure 1. Chemical structures of a) PCPDTBT and b) PCDTBT. $R=C_8H_{17}$.

or recombine geminately. Photoionization in conjugated polymers is consistent with this notion. In films of MEH-PPV^[14,15] and MeLPPP^[16] onset of intrinsic photogeneration is coincident with the origin of the S_2-S_0 transition, i.e., energetically above the estimated electrical gap. Confirmed by quantum chemical calculations^[14] this proves that it is the spatial extension of the wavefunction of the excited state that determines the yield of dissociation of an excited state.

From this perspective we shall address the question regarding the importance of the excess photon energy on photogeneration in a donor–acceptor OPV cell. Employing ultrafast pump–probe spectroscopy on OPV cell with CuPc as electron donor and C_{60}/C_{70} as an acceptor Jailaubekov et al.^[17] showed that within an photon energy range of 1.85–2.10 eV excess vibrational energy has little effect on the yield of formation of primary electron–hole pairs. On the other hand, Grancini et al.^[18] studied the evolution of electron–hole pairs in a high efficiency OPV cell with PCPDTBT–PCBM as a donor–acceptor pair (see **Figure 1** for the chemical structure of PCPDTBT. PCBM is a fullerene-derivative). They found that the appearance time of the electron–hole pair decreases from 50 to 20 fs when increasing the photon energy from 1.65 to 2.55 eV and attributed this to hot exciton dissociation. Quantum-chemical calculations indicate that in this spectral range there are several excited states that differ regarding the degree of mixing of exciton and CT states. At first sight one would conjecture that the dissociation yield of those different precursor states is also different. However, this notion has been challenged recently. Vandewal et al.^[19] found that it does not matter if the primary photons excite the donor, the acceptor or a charge–transfer state. Obviously, there is need for further clarifying work.

In this work we study the field dependence of photogeneration in bilayers of PCPDTBT and PCDTBT with C_{60} as an electron acceptor. The reason for choosing bilayers is that in bilayers the liberated electrons and holes are confined to the acceptor and donor compartments of the diode. Therefore, bimolecular recombination is greatly reduced and the field dependence of the photocurrent under reverse bias is predominately controlled by the charge generation process, i.e., the dissociation of the initially generated electron–hole pair.

The yield of pair dissociation saturates at higher fields with the saturation field being determined by the balance between the Coulomb binding energy of the electron–hole pair and the gain of the electrostatic potential due to the applied field. The larger the electron–hole separation of the pair is the lower will be the saturation field that compensates the Coulomb energy. From previous work we know that the saturation field decreases as a function of the effective conjugation length of the polymer chain.^[7] This is a plausible result because a large effective conjugation length should facilitate the formation of more loosely bound electron–hole pairs that are easier to completely dissociate. It is straightforward to investigate whether or not an excess energy of the primary excitation has an effect on the size of the dissociating electron–hole pair, monitored via a change of the saturation field as a function of photon energy. Our results will substantiate the notion that excess energy does assist the dissociation of geminately bound electron–hole pair. Importantly, it is the extra electronic rather than vibrational energy associated with a vibronic Franck–Condon state that matters. To substantiate this conclusion we also studied intrinsic photogeneration in single layer PCPDTBT diodes. We find that in PCPDTBT intrinsic photodissociation—albeit inefficient—also increases with excess photon energy. This confirms the conclusion derived from classic molecular crystal work that indicates that it is the extent of the wavefunction function of the donor phase that determines the size of a geminate electron–hole pair and, concomitantly, its subsequent dissociation.

2. Experimental and Theoretical Methods

The low bandgap polymer PCDTBT was synthesized according to the procedure described by Leclerc and co-workers^[20] while PCPDTBT was purchased from Sigma-Aldrich. For photocurrent measurements on bilayer assemblies we prepared solar cells. For this, we used patterned ITO substrates that were additionally structured with photoresist in a way to allow for the application homogeneous electric fields up to 1 MV cm^{-1} without risking spurious breakdown effects near the electrode edges.^[7] In order to reduce the dark current in the device a 15 nm thick MoO_3 layer (Sigma-Aldrich) was vapor deposited on top of the patterned ITO using a shadow-mask. Afterward, the donor polymer PCPDTBT or PCDTBT is spin-coated from chlorobenzene solution to yield films with a typical thickness of 30 nm. Subsequently, a 30 nm thick layer of C_{60} (American Dye Source Inc.) as acceptor was vapor deposited. Aluminum was vapor deposited as top electrode. The entire device fabrication was done in a glovebox filled with nitrogen atmosphere.

Current–voltage characteristics of the bilayer devices were measured under vacuum at room temperature under variable monochromatic illumination from a 450 W Xenon lamp within a photon energy range between 1.5 to 3.5 eV using a Keithley source–measure unit. The internal electric field was calculated as $F = -(V - V_{oc})/d$ where V is the applied external voltage, V_{oc} is the open circuit voltage determined for each excitation wavelength, and d is the thickness of the polymer–acceptor bilayer. Exemplary current–voltage curves are shown in the Supporting Information.

Finally, the present experimental analyses are corroborated by accurate ab initio Green's function many-body perturbation

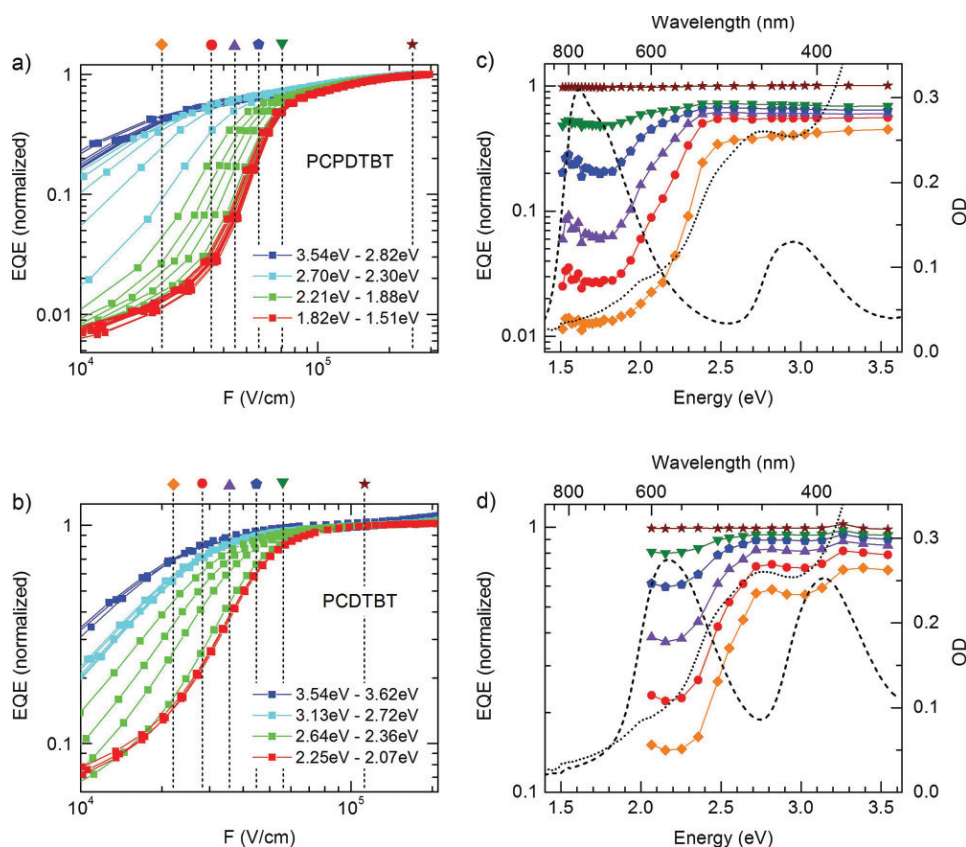


Figure 2. External quantum efficiency (EQE) of the donor–acceptor solar cell, normalized to unity at the saturation field, for a) PCPDTBT and b) PCDTBT parametric in photon energy. On the right side the normalized EQE is shown for a specific field as a function of photon energy (cut through the EQE-curves on the left side, tagged by the dashed line). This is done for several field strengths for c) PCPDTBT and d) PCDTBT. The symbols on the top axis in (a,b) indicate the specific field strength for the corresponding normalized EQE curves in (c,d). On the right ordinate in (c), the optical density of C_{60} (30 nm) (dotted line) and PCPDTBT (30 nm) (dashed line) or PCDTBT (30 nm) (dashed line) are shown.

theory calculations within the framework of the so-called GW and Bethe–Salpeter formalisms,^[21] focusing on hot excitations for a model PCBM/PCDTBT complex. The present GW/BSE approach has been recently shown by several groups to describe both localized (Frenkel) and charge–transfer (CT) excitations in excellent agreement with available experimental data or high-level multideterminantal quantum chemistry calculations.^[22–25] Our calculations are performed with a large triple-zeta and double-polarization (Gaussian) TZ2P basis using a resolution-of-the-identity approach for the description of the Coulomb integrals and follow a recent study of the low lying excitations in PCBM-polymer complexes where a close agreement between the present Bethe–Salpeter calculations and optimized range-separated hybrids (BNL) TDDFT calculations was observed.^[26]

3. Results

The essential information on the role of the photon energy in the photodissociation process in a bilayer diode with PCDTBT and PCPDTBT as donor materials will be inferred from the dependence of the stationary photocurrent as a function of the electric field acting on the geminate electron–hole pair excited and on the photon energy. Since in our diodes the par-

asitic dark currents are less than 1% of the total current, the latter is identified with the photocurrent. To calculate the field dependence of the yield of photogeneration one has to correct the applied electric field for the built-in field V_{oc}/d where V_{oc} is the open-circuit voltage. V_{oc} is the voltage at which the dissociation and recombination of electron–hole pairs generated at the donor–acceptor interface under zero field electric are exactly balanced thus resulting in a net current of zero. The concentration of those electron–hole pairs depends on their generation rate, i.e., on the light intensity, the optical density of the absorber, and the emission spectrum of the light source, yielding a logarithmic dependence of V_{oc} on the electron–hole pair generation rate.^[27,28] For this reason we consider in the following V_{oc} as an experimentally determined input parameter for the individual current–voltage curves parametric in photon quantum energy under reverse bias condition. In the absence of bimolecular recombination the photocurrent then reflects photogeneration in the bilayers as a function of the internal electric field $F = -(V - V_{oc})/d$, and photon energy. The external quantum efficiencies (EQE), i.e., the photocurrent $j(F)$ normalized to the incident light intensity, for a PCPDTBT and a PCDTBT cell with C_{60} as an acceptor as a function of electric field are shown in **Figure 2a,b**. The related dependencies of the EQE as a function of photon energy for different fields

are shown in Figure 2c,d in which the separate optical densities of the donor layers and the C₆₀ layer are included. It turns out that EQE characteristics shift to lower values of the electric field with increasing photon energy and feature a saturation effect. It translates into an increase of EQE in the low photon energy range upon raising the electric field. In the case of PCDTBT the increase of EQE with photon energy matches more or less the increase of the OD of the C₆₀ layer while for PCPDTBT that increase occurs at lower photon energies already. This is consistent with the bathochromic shift of the absorption spectrum. It is remarkable that—depending on photon energy—EQE(*F*) can saturate at electric fields *F* below the built-in field *V*_{oc}/*d* which is on the order of 10⁵ V cm⁻¹ for donor–acceptor thickness of 60 nm and a typical *V*_{oc} of 0.5–0.8 eV. The saturation field *F*_{sat} can operationally be determined from the intersection of the tangents to the photocurrent below and above saturation. A plot of the saturation field with photon energy is shown in Figure 3. From Figures 2 and 3 it is evident that the field dependence reduces with increasing photon energy.

Complementary to experiments on bilayers we also measured the photocurrent normalized to the number of absorbed photons, i.e. the internal quantum efficiency generation (IQE), in single layer PCPDTBT and PCDTBT diodes, without the C₆₀ electron acceptor (Figure 4a,b). As expected, the photocurrent is typically two orders of magnitude lower than in bilayers and no saturation is observed at fields up to 8 × 10⁵ V cm⁻¹ (Figure 5). Obviously, in single layer devices the dissociating electron–hole pairs are more strongly Coulombic bound than those in bilayers diodes but, importantly, at a given electric field the yield also increases with photon energy in a similar fashion as we found with bilayers (Figure 2). For reference, the EQE and donor absorption of the cells presented in Figure 4 are shown in the Supporting Information.

4. Discussion

4.1. Donor–Acceptor Bilayers: Experiment

In both, single layer cells as well as in donor–acceptor bilayers the photocurrent originates from the dissociation of geminate electron–hole pairs against their Coulomb binding energy. In bilayers, the energetic off-set between the LUMOs and HOMOs of donor and acceptor assists the dissociation process, while in a single layer diode this additional contribution is absent. As a result, the yield of intrinsic photogeneration in a single layer diode is much lower than in a bilayer diode and is often controlled by sensitization due to inadvertent impurities or by exciton-induced charge injection from the electrodes. A measure of how strong or weak an electron–hole pair is Coulomb bound is the electric field strength *F*_{sat}, at which a photocurrent saturates. Photocurrent saturation occurs when the Coulomb energy of the dissociating electron–hole pair

$$eV_{\text{Coulomb}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{1}{r_0} \quad (1)$$

with an initial intrapair separation *r*₀ is compensated by the applied potential *eF*_{sat} · *r*₀, i.e.,

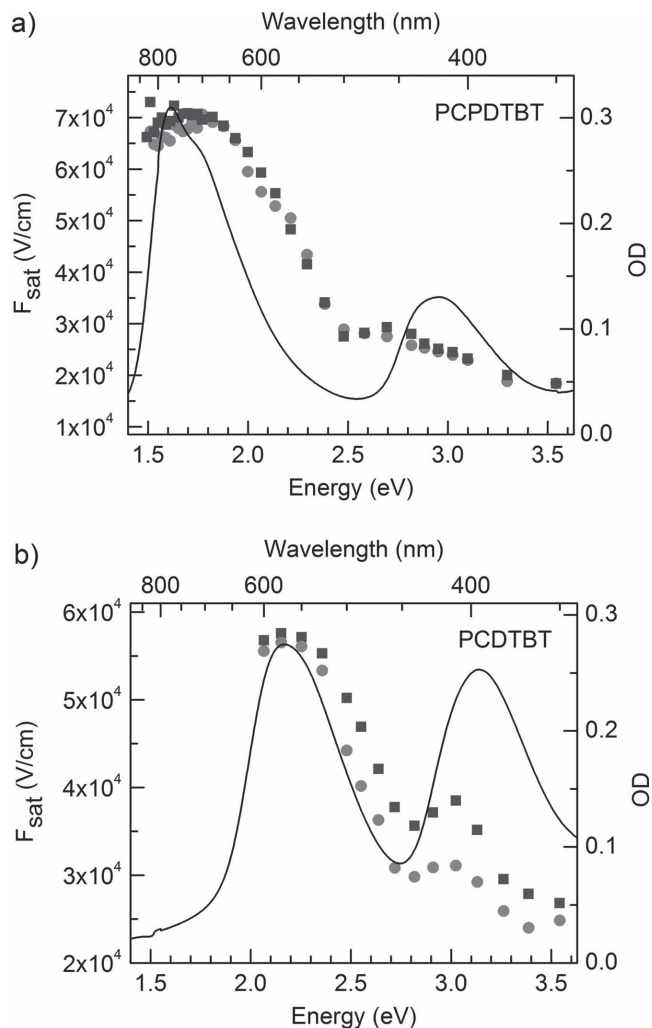


Figure 3. Saturation field *F*_{sat} as a function of photon energy in donor–acceptor solar cells with C₆₀ as acceptor for a) PCPDTBT and b) PCDTBT. Data are shown for several solar cells. The black line indicates the donor absorption.

$$r_0 = \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{1}{F_{\text{sat}}}} \quad (2)$$

The saturation field is, thus, a measure of the “size” of the electron–hole pair if the simple picture of point-like charges is adopted. This electron–hole separation can be inferred from the data in Figure 3 using Equation (2) (Figure 6). Previous experiments on photogeneration in bilayer diodes with conjugated poly-phenylene-type donor polymers with different conjugation length and C₆₀ as acceptor indicated that the saturation field scales inversely with the effective conjugation length of the donor polymer, i.e., the more extended the π-electron distribution of the polymer is, the larger is the dissociation yield.^[7] However, there is always a finite, non-negligible saturation field even though in some cases it can become comparable to the built-in field under short circuit condition of the diode. Therefore, the generation of free charge carriers is always funneled from precursor geminate pairs. The crucial parameter that

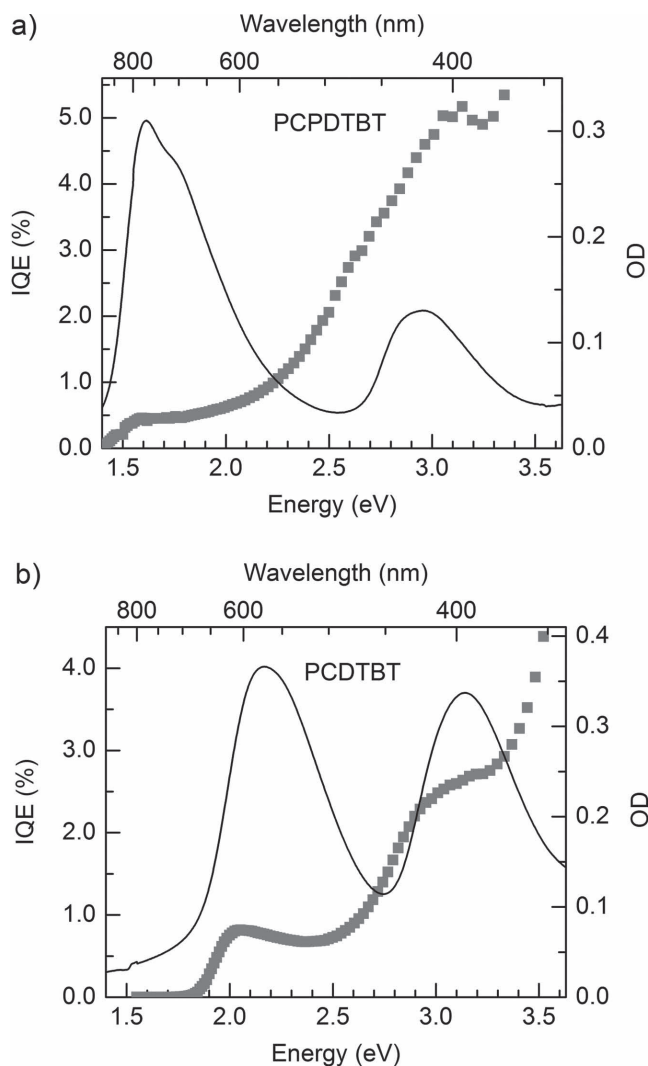


Figure 4. IQE for solar cells without acceptor in the structure a) ITO/MoO₃/30 nm PCPDTBT/Al and b) ITO/MoO₃/40 nm PCDTBT/Al. On the right axis the measured optical density of the polymer used is shown. The IQE was calculated by correcting the EQE for the optical density of the polymer layer and for the transmission of the glass, ITO and MoO₃ layers.

determines F_{sat} is the delocalisation of the charges constituting the geminate pair.

Figure 3 shows that for diodes with C₆₀ acceptor there is a striking correlation between the dependence of the field dependence F_{sat} and the donor absorption spectra. F_{sat} is constant within a photon energy range of 0.4 eV above the S_1 - S_0 0-0 transition and decreases with increasing photon energies featuring an intermediate shoulder that correlates with the plateau in the absorption spectrum. It is caused by the superposition of the minimum of the donor spectrum and the onset of the second electronic transition of C₆₀. Although the point charge concept, on which Equation (2) is based on, is certainly only a crude approximation of the separation, r_0 , of the electron on C₆₀ and the delocalized hole on a conjugated polymer, the decrease of F_{sat} that occurs upon raising the photon energy demonstrates that the electron-hole pairs generated at higher quantum energy are more expanded. When using Equation (2)

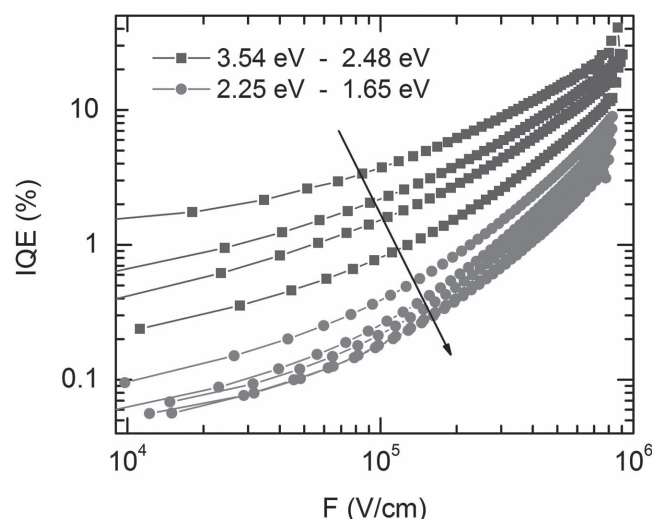


Figure 5. Internal quantum efficiency (IQE) of a monolayer solar cell for a ITO/MoO₃/30 nm PCPDTBT/Al cell as a function of electric field for different photon energies. The arrow indicates decreasing excitation energy.

we end up with a value of 8 nm within a spectral range up to about 0.5 eV above the S_1 - S_0 0-0 transition and this increases to 13 nm at $h\nu = 3.5$ eV (Figure 6).

This may be compared to the field dependence of the dissociation yield in the series of polyphenylenes with different conjugation length reported earlier.^[7] In that work, we found that the saturation field reduces with increasing conjugation length, that is, when going from the highly disordered DOOPPP to the well-ordered MeLPPP. This translates into an r_0 ranging from 2 nm for DOOPPP—which appears to be a realistic value for a tightly bound electron-hole pair in a donor-acceptor couple—to values up to 9 nm for MeLPPP, clearly reflecting a larger delocalization for this more conjugated polymer. The reduction of F_{sat} with increasing conjugation length also seems to suggest that the increase of the dissociation yield is not associated with entropy effects. The work by Gregg shows that entropy effects can be important in three-dimensional systems in contrast to one-dimensional systems.^[29] This is at variance with the observation that F_{sat} reduces when the polymer acquires a more one-dimensional character—as is the case when elongating the conjugated π -system from DOOPPP to MeLPPP. By the same token, more delocalized, and thus more one-dimensional character associated with transitions contribution to the second absorption band, such as the S_3 - S_0 transition shown in Figure 7, implies that entropy effects do not play a significant role here.

Obviously, excess photon energy facilitates photodissociation but the fact that r_0 stays constant within a spectral window of 0.4–0.5 eV above the S_1 - S_0 0-0 transition proves that excess vibrational energy has virtually no effect. This is consistent with classic work on crystalline anthracene which shows that the yield increases only when a higher electronic state is reached while it remains constant within the spectral range of the Franck-Condon vibrational progression built on an electronic 0-0 transition.^[12] This is a plausible result because the formation of an electron-hole pair from a neutral exciton can be considered as an autoionization process that depends on the

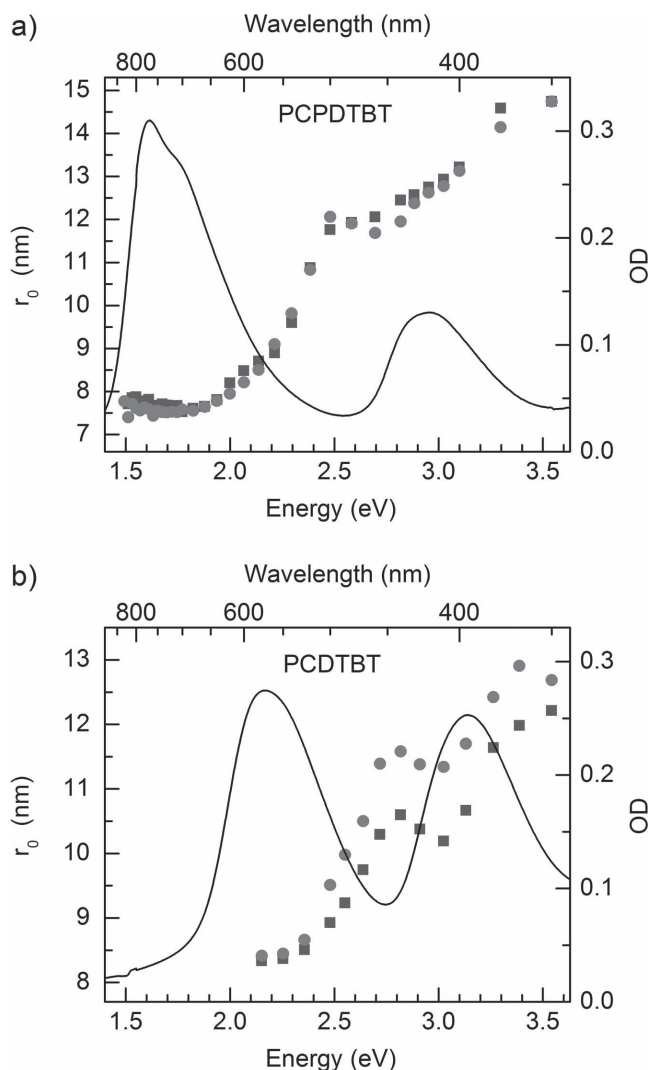


Figure 6. Thermalization radii calculated out of the saturation field F_{sat} as a function of photon energy in donor-acceptor solar cells with C_{60} as acceptor for a) PCPDTBT and b) PCDTBT. Circles and squares indicate different solar cells of the same type. The black line indicates the donor absorption.

wavefunction overlap between initial and final state. It should be indeed independent of an additional vibrational excitation of a chromophore. The observed decrease of F_{sat} and the concomitant increase of the size of the electron-hole pair is therefore a signature of the involvement of higher electronic states.

The conclusion that excess vibrational energy has no effect on photodissociation is consistent with work of Jailaubekov et al.^[17] on solar cells with CuPc as electron donor and C_{60}/C_{70} , yet it is in disagreement with the works of Arkhipov et al.^[30] who suggest local heating due to vibrational cooling of a higher Franck-Condon state as the origin for increased photogeneration at higher photon energies. At first glance the conclusion that excess photon energy can enhance the dissociation yield is at variance with the work of Vandewal et al.^[19] These authors found that the efficiency of charge collection in a chemically very similar PBDTTBT-PCBM solar diode is the same if one excites

the charge-transfer transition, the S_1-S_0 0-0 transition or a state at 2.0 eV which is 0.4 eV above the S_1-S_0 0-0 transition. However, based upon our experiments there is no contradiction because the increase of the photocarrier yield starts not until the next higher electronic state. Moreover, the effect of an electronic excess energy on efficiency of photodissociation tends to saturate already at electric fields close to or above the built-in field.

It is important to be aware of the low magnitude of the saturation field for these low-bandgap polymers. If such a device is measured under short-circuit condition, i.e., at the built-in field, the resulting internal quantum efficiency should be nearly flat with photon energy, such as the curves indicated by green triangles in Figure 2c,d.^[31] In contrast, in spectroscopic measurements, a film is always measured without a field being present, so that the resulting photogeneration will have a strong dependence on the photon energy such as the curves measured at very low fields that are indicated by the orange diamonds in Figure 2c,d.

4.2. Donor-Acceptor Bilayers: Theory

To explore why a higher electronic state of the donor should assist the separation of the electron-hole pair, we consider quantum chemical calculations. Density functional theory (DFT)/Zerner intermediate neglect of differential overlap (ZINDO) calculations by Grancini et al.^[18] have indeed shown that in PCPDTBT there is a S_2-S_0 0-0 transition at 1.88 eV and a S_4-S_0 0-0 transition at 2.32 eV, in addition to the calculated S_1-S_0 0-0 transition at 1.65 eV (which, by the way, is in excellent agreement with experiment). Both transitions overlap with the vibronic Franck Condon progression built on the S_1-S_0 transition.^[18] Those transitions carry oscillator strengths of roughly 10% of the S_1-S_0 0-0 transition. Spectroscopic pump-probe experiments by Grancini et al. further demonstrated that the appearance time for the electron-hole pairs formed from precursor neutral excitons decreases from 48 to 38 fs and 22 fs upon raising the photon energy from 1.75 to 1.94 eV and 2.41 eV. They suggest that this is a signature of increasing coupling strength between excitonic states and ionized states that increases the rate of electron transfer to the acceptor. This is associated with an enhanced delocalization of the excited state that controls also the escape of the hole from the sibling charge on the C_{60} acceptor.

In order to support the present experimental findings, and to complement the DFT/ZINDO study by Grancini et al.^[18] of the PCPDTBT case,^[18] we further perform accurate many-body Green's function Bethe-Salpeter (BSE) calculations of the optical (excitonic) properties of a short PCDTBT polymer taken to be isolated or facing a PCBM acceptor (Figure 7). Due to the cost of these techniques, the PCDTBT polymer we study is composed of 2 monomers, for a total length of about 4.2 nm. Such a simple geometry does not allow discussing the full delocalization of the hole over several polymer units, but it already provides an extremely clear signature of the delocalization for hot donor excitations. However, when comparing experimental and calculated spectra one has to take into account that the calculations pertain to a short oligomer in vacuum. Therefore, the energy scale is shifted to higher values since transition energies increase with decreasing oligomer length.

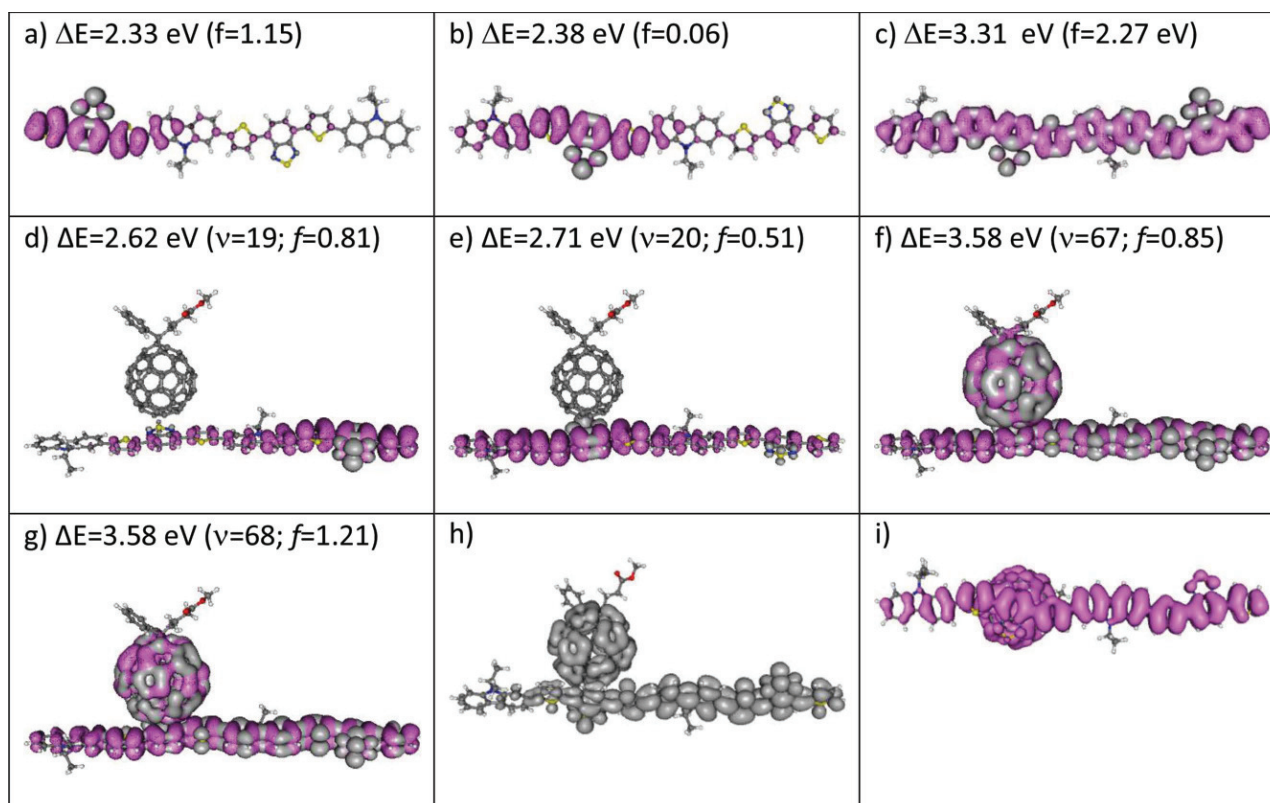


Figure 7. Representation for selected excitations in the PCDTBT polymer and PCDTBT/PCBM complex of the electron-averaged hole density (purple wireframe) and the hole-averaged electron density (solid gray) calculated from the corresponding Bethe–Salpeter electron–hole $\psi_{0 \rightarrow N}^{\text{BSE}}(r_e, r_h)$ excitonic states. a–c) Lowest lying (S_N-S_0) transitions ($N = 1, 2$) and first dipole-allowed “hot” (S_3-S_0) transition on the isolated polymer. d,e) Lowest lying (S_N-S_0) transitions ($N = 1, 2$) on the PCDTBT/PCBM complex. f,g) Lowest “hot” dipole allowed excitations with large weight on both the polymer and PCBM. h,i) Electron-only and hole-only distribution for the state represented in (f). For the hole density in (i), we have rotated the complex to better see the polymer. We provide above each picture the absolute excitation energy (ΔE) and oscillator strength f . For the complex, the absolute (ν) index transition is provided (the lowest $\nu = 1$ transition is a pure Frenkel PCBM transition). Isodensity contours have been taken at 1% of the maximum hole or electron density value in all cases.

We present in Figure 7a,b the energy, oscillator strength and excitonic wavefunctions corresponding to the lowest two polymer (S_N-S_0) transitions ($N = 1, 2$) showing some degree of localization on the benzothiadiazole units.^[32] The first higher lying transition with significant oscillator strength is the (S_3-S_0) transition calculated to be at 3.3 eV (Figure 7c). In the absence of environmental (bulk) screening and Stokes shift, it is located about 1 eV above the lowest (S_1-S_0) transition, which compares favorably with the corresponding energy difference measured in solution (≈ 0.93 eV). The same behavior can be observed in the case of the PCDTBT/PCBM complex. The wavefunction for the lowest lying (S_N-S_0) transitions ($N = 1, 2$) is represented in Figure 7d,e showing clear similarities with the lowest lying excitations on the corresponding isolated polymer. The next excitations of the complexes exhibiting both a large oscillator strength and a large weight on the polymer are represented in Figure 7f,g. As for the isolated polymer chain, these are again located about 0.8–1.0 eV above the (S_1-S_0) transition. Comparing the complex with the isolated polymer case, we see that hot excitations located at about the same energy above the (S_1-S_0) transition start delocalizing not only over the entire polymer chain but also on the neighboring fullerene as a signature of excess kinetic energy. An analysis of the electron-only (Figure 7h) and hole-only

(Figure 7i) distribution for these hot excitations on the complex clearly indicates that these are not charge–transfer states, but really states with the hole (the electron) completely delocalized over the two neighboring molecules. It is worth stressing that these optically accessible excited states are quasidegenerate in energy with a number of charge–transfer states with enhanced electron–hole radii,^[26] so that charge separation at higher excitation energy could be favored either through an indirect pathway (i.e., involving a nonadiabatic coupling between the polymer S_3 and hot CT states) or a direct pathway (i.e., through wavefunction mixing in the much higher density of states of a realistic donor–acceptor interface, not captured by the calculations reported here for simple complexes). Obviously, delocalization of the higher excited donor excitations has a great impact on the size of the geminate pair that can subsequently fully dissociate but also the acceptor plays a major role because the strength of coupling depends on both partners.

4.3. Comparison to Single Layer Diodes

Figure 4 shows that there is also photodissociation in single layer PCPDTBT and PCDTBT diodes but it is roughly two

orders of magnitude less efficient than in bilayers. This disparity is even greater in single layer diodes with MEH-PPV and MeLPPP^[14–16] that are homo-polymers with unpolar repeat units as compared to donor–acceptor type copolymers. It is straightforward to associate this quantitative difference with the polarity of the donor that affects the size of the geminate electron–hole pair and, consequently, its Coulomb binding energy. In the case of single layer PCPDTBT and PCDTBT diodes, the saturation field of the photocurrent is beyond 10^6 V cm⁻¹ (Figure 5). At higher field strength, the photocurrent cannot be measured reliably. Therefore, we can only give an upper limit for r_0 . According to Equation (2), $F_{\text{sat}} > 10^6$ V cm⁻¹ translates into $r_0 = 2$ nm, i.e., a factor of at least 4 lower than the electron–hole pair size in the donor–acceptor assembly. A more concise estimate would require a theory for photodissociation. Fitting the current field characteristic using an Onsager^[33] or Onsager–Braun^[34] formalism turns out to be unsuccessful. The reason is that those theories are premised on a point charge approximation that is inappropriate for conjugated polymers in which the excited state is more delocalized.^[35] Nevertheless, 2 nm appears to be a realistic value for a strongly allowed S_1 state with partial charge character. Recall, on the other hand, that in typical π -conjugated homo-polymers the mean electron–hole separation is around 1 nm.^[36]

When raising the photon energy from 1.8 to 3.5 eV the IQE increases by a factor of 30, equivalent to an increase of r_0 by almost by a factor of 2. Importantly, the IQE starts increasing not until an excess energy of about 0.5 eV above the $S_1 \leftarrow S_0$ 0–0 transition is supplied. This is in analogy with the constant saturation field in the bilayers and consistent with the notion that it is the electronic rather than vibronic excess energy that matters. It is also consistent with the spectral dependence of photoconduction in MEH-PPV and MeLPPP.^[14–16]

5. Conclusions

Upon photoexciting PCDTBT or PCPDTBT a geminate electron–hole pair is generated that is only weakly Coulomb bound as evidenced by the low saturation field strength of the photocurrent yield. In fact, the electric field that exists in the bilayer due to the built-in voltage is already sufficient to liberate the pair from its weak Coulomb potential. We find that dissociation is further facilitated by exciting the donor chromophore into a higher electronic state whose wavefunction is more extended. For the efficiency of the solar cell this has little influence because the intrapair electron separation is already on the order of 10 nm. Therefore, the electric field needed for complete dissociation is comparable to or lower than the built-in electric field. The generated electron–hole pair is therefore essentially free. In this case photodissociation becomes indistinguishable from direct optical excitation from a delocalized to a decoupled charge pair state, even more so if the photon energy is about 1 eV above the $S_1 \leftarrow S_0$ 0–0 transition.^[37] Nevertheless, photodissociation is, in its nature, not an instantaneous but a sequential process. This is not only borne out by the field dependent photocurrent measurements shown here, but it has also been demonstrated by the experiments by Grancini et al.^[18] They show that upon excitation of the donor material electron–hole

pairs are generated from precursor excitons at a rate of order of 2×10^{13} s⁻¹. This is also consistent with ultrafast pump–probe measurements by Herrmann et al.^[5] on P3HT/C₆₀ bilayer cells structures that unambiguously show the instantaneous appearance of absorption from neutral excitations, while the signature from electron–hole pairs appears only subsequently with a rise time of 120 fs.^[5]

We finally comment on the character of “hot” exciton dissociation. The underlying idea concerning hot dissociation is that an excited electron is kicked further away from the donor as the initial photon quantum energy increases. This would imply a larger electron–hole pair separation and a reduced rate for geminate recombination. The present results modify this concept. They demonstrate that it is the spatial extension of the initial excited state wavefunction that is important. After exciting a higher-lying state, the hole and electron are momentarily in a more delocalized and, consequently, in a high mobility state and are therefore able to further escape from each other in the course of a ballistic process rather than a thermalization process.^[38] Obviously, the chains themselves should be fairly ordered. Recent spectroscopic work on PCPDTBT in solution shows that there is a transition from a disordered to a more ordered phase and, importantly, the absorption spectra of PCPDTBT films are identical with those of the ordered aggregates.^[39]

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors thank Christina Saller and the group of Peter Stroehriegel (University of Bayreuth) for synthesizing and providing PCDTBT for our experiments. The authors acknowledge financial support by the Bavarian State Ministry of Science, Research, and the Arts through the Collaborative Research Network “Solar Technologies go Hybrid” and by the German Science Foundation DFG through the doctoral training center “Photophysics of Synthetic and Biological Multichromophoric Systems” (GRK 1640). X.B. acknowledges support from the French ANR funding agency (Project No. ANR-12-BS04 PANELS) and the supercomputing GENCI program (Curie machine). The work in Mons was supported by the Programme d’Excellence de la Région Wallonne (OPTI2MAT project) and the Belgian National Fund for Scientific Research (FNRS-FRFC). D.B. is a FNRS research director.

Received: October 28, 2014

Revised: December 16, 2014

Published online: January 16, 2015

- [1] H. Ohkita, S. Cook, Y. Astuti, W. Duffy, S. Tierney, W. Zhang, M. Heeney, I. McCulloch, J. Nelson, D. D. C. Bradley, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3030.
- [2] C. Deibel, T. Strobel, V. Dyakonov, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 36402.
- [3] T. M. Clarke, J. R. Durrant, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6736.
- [4] F. Etzold, I. A. Howard, R. Mauer, M. Meister, T. D. Kim, K. S. Lee, N. S. Baek, F. Laquai, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9469.
- [5] D. Herrmann, S. Niesar, C. Scharsich, A. Köhler, M. Stutzmann, E. Riedle, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18220.

- [6] F. Paquin, G. Latini, M. Sakowicz, P. L. Karsenti, L. J. Wang, D. Beljonne, N. Stingelin, C. Silva, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 197401.
- [7] C. Schwarz, H. Bässler, I. Bauer, J. M. Koenen, E. Preis, U. Scherf, A. Köhler, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 922.
- [8] S. D. Baranovskii, M. Wiemer, A. V. Nenashev, F. Jansson, F. Gebhardt, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1214.
- [9] D. A. Vithanage, A. Devizis, V. Abramavicius, Y. Infahsaeng, D. Abramavicius, R. C. I. MacKenzie, P. E. Keivanidis, A. Yartsev, D. Hertel, J. Nelson, V. Sundstrom, V. Gulbinas, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2334.
- [10] J. D. Servaites, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4410.
- [11] R. D. Pensack, J. B. Asbury, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2255.
- [12] R. R. Chance, C. L. Braun, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 3573.
- [13] N. Geacintov, M. Pope, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 1194.
- [14] A. Köhler, D. A. dos Santos, D. Beljonne, Z. Shuai, J. L. Bredas, A. B. Holmes, A. Kraus, K. Müllen, R. H. Friend, *Nature* **1998**, *392*, 903.
- [15] M. Chandross, S. Mazumdar, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 14702.
- [16] S. Barth, H. Bässler, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 147.
- [17] A. E. Jailaubekov, A. P. Willard, J. R. Tritsch, W. L. Chan, N. Sai, R. Gearba, L. G. Kaake, K. J. Williams, K. Leung, P. J. Rossky, X. Y. Zhu, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 66.
- [18] G. Grancini, M. Maiuri, D. Fazzi, A. Petrozza, H. J. Egelhaaf, D. Brida, G. Cerullo, G. Lanzani, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 29.
- [19] K. Vandewal, S. Albrecht, E. T. Hoke, K. R. Graham, J. Widmer, J. D. Douglas, M. Schubert, W. R. Mateker, J. T. Bloking, G. F. Burkhard, A. Sellinger, J. M. J. Frechet, A. Amassian, M. K. Riede, M. D. McGehee, D. Neher, A. Salleo, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 63.
- [20] N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2295.
- [21] G. Onida, L. Reining, A. Rubio, *Rev. Mod. Phys.* **2002**, *74*, 601.
- [22] X. Blase, C. Attaccalite, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 171909.
- [23] C. Faber, I. Duchemin, T. Deutsch, X. Blase, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 155315.
- [24] B. Baumeier, D. Andrienko, Y. C. Ma, M. Rohlfing, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 997.
- [25] C. Faber, P. Boulanger, I. Duchemin, C. Attaccalite, X. Blase, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 194308.
- [26] D. Niedzialek, I. Duchemin, T. Branquinho de Queiroz, S. Osella, A. Rao, R. H. Friend, X. Blase, S. Kümmel, D. Beljonne, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, DOI: 10.1002/adfm.201402682.
- [27] C. M. Ramsdale, J. A. Barker, A. C. Arias, J. D. MacKenzie, R. H. Friend, N. C. Greenham, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 4266.
- [28] J. C. Blakesley, D. Neher, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 75210.
- [29] B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 3013.
- [30] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, S. Barth, H. Bässler, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 8207.
- [31] A. Armin, I. Kassal, P. E. Shaw, M. Harnisch, M. Stolterfoht, D. M. Lyons, J. Li, Z. G. Sho, P. L. Burn, P. Meredith, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11465.
- [32] We note, however, that the two lowest lying states are nearly degenerate, leading potentially to resonance states with weight on the two benzothiadiazoles.
- [33] L. Onsager, *Phys. Rev.* **1938**, *54*, 554.
- [34] C. L. Braun, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4157.
- [35] C. Schwarz, S. Tscheuschner, J. Frisch, S. Winkler, N. Koch, H. Bässler, A. Köhler, *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 155205.
- [36] J. W. van der Horst, P. A. Bobbert, M. A. J. Michels, H. Bässler, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 6950.
- [37] N. Banerji, S. Cowan, M. Leclerc, E. Vauthey, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17459.
- [38] A. B. Matheson, S. J. Pearson, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 4166.
- [39] C. Scharsich, F. S. U. Fischer, K. Wilma, R. Hildner, S. Ludwigs, A. Köhler, unpublished.

Supporting information to:

Does Excess Energy Assist Photogeneration in an Organic Low-Bandgap Solar Cell?

Tobias Hahn^{1,3}, Johannes Geiger^{1,3}, Xavier Blase⁴, Ivan Duchemin⁵, Dorota Niedzialek²,
Steffen Tscheuschner^{1,3}, David Beljonne², Anna Köhler^{1,3*} and Heinz Bässler^{1,3}

¹ Experimental Physics II, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

² University of Mons, Place du Parc 20, 7000 Mons, Belgium

³ Bayreuth Institute of Macromolecular Research (BMBF), University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

⁴ CNRS and Grenoble-Alpes University, Inst. NEEL, F-38042 Grenoble, France

⁵ INAC, SP2M/L sim, CEA Cedex 09, 38054 Grenoble, France.

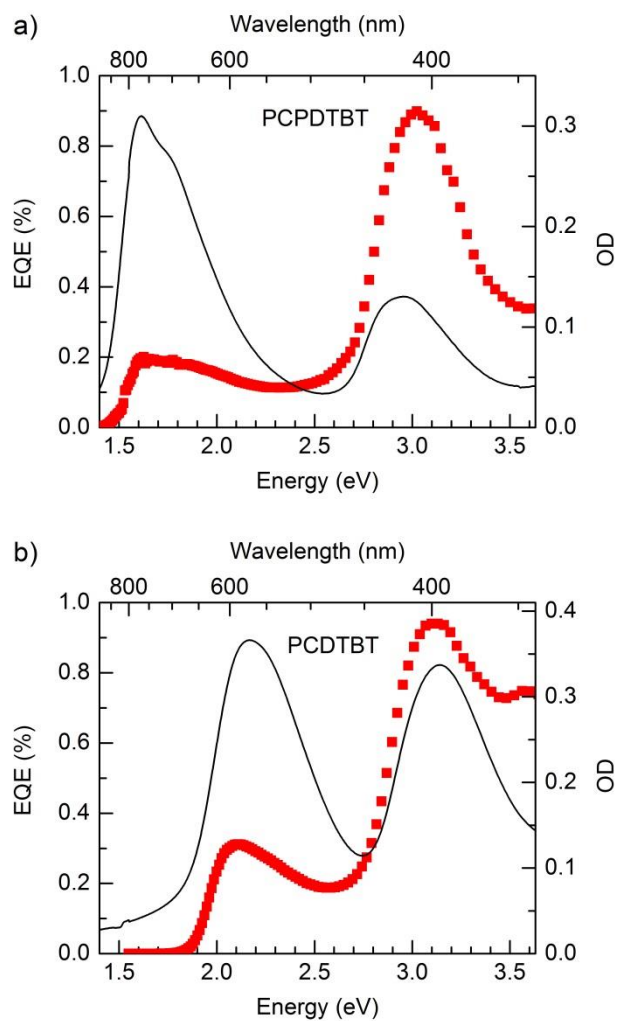


Figure S1: EQE measured under short-circuit condition of the PCPDTBT (a) and the PCDTBT (b) monolayer cells (ITO/MoO₃/30 nm donor/Al) without C₆₀ (squares) along with the corresponding donor absorption (solid line).

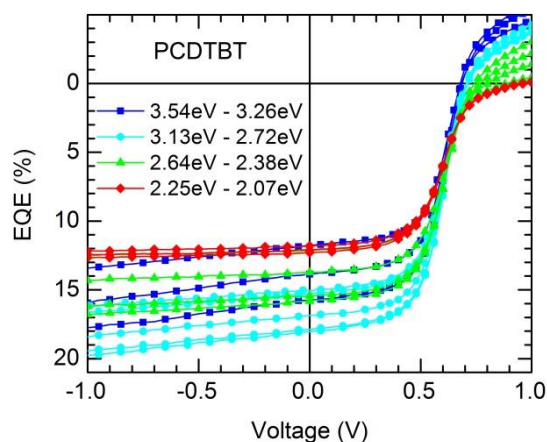


Figure S2: Current-voltage data, shown exemplary for the PCDTBT+C₆₀ solar cell. The different symbols indicate measurements taken at different parts of the spectral range.

Extension: Further Investigations to

“Does Excess Energy Assist Photogeneration in an Organic Low-Bandgap Solar Cell?”

by Tobias Hahn

Introduction

In order to substantiate and advance the data of the publication “Does Excess Energy Assist Photogeneration in an Organic Low-Bandgap Solar Cell?” additional solar cell measurements were done. This was necessary, due to the fact that in the bilayer data of the publication we observed an s-shape which changes with the excitation energy as shown in the supporting information. Furthermore a dependence of the open circuit voltage (V_{oc}) on excitation energy was observed, partly caused by the changes of the s-shape. The resultant energy dependence of V_{oc} , as can be seen in the publication, correlates with the absorption of PCDTBT and the PCPDTBT, showing a kink between the low and the high electronic energy peak. Using the equation $F = -(V - V_{oc})/d$ the energy dependence of V_{oc} influences the shape of the field dependent EQE and consequently the extracted saturation field strength (F_{sat}). The correlation of the s-shape, V_{oc} and the energy dependent F_{sat} is not fully understood yet. Consequently the energy dependence of F_{sat} was checked by additional solar cell measurements.

Using the data and the knowledge from our later publications “Role of Intrinsic Photogeneration in Single Layer and Bilayer Solar Cells with C₆₀ and PCBM” and “Monomolecular and Bimolecular Recombination of Electron-Hole Pairs at the Interface of a Bilayer Organic Solar Cell”, a well-grounded extended examination of the excess energy issue was possible. New tailored measurements of bilayer solar cells with PCDTBT as donor and thin C₆₀ layer (6 nm) as acceptor were able to support and confirm the energy dependence of F_{sat} in the publication. The results are presented in the following section.

Results and discussion

As shown in “Monomolecular and Bimolecular Recombination of Electron-Hole Pairs at the Interface of a Bilayer Organic Solar Cell” an s-shape can appear due to extraction problems at the electrodes (for example at the aluminium C₆₀ interface) or due to geminate and non-

geminate recombination in thicker donor layers. A dependence of the s-shape on the excitation energy was not observed. Let us now compare this to the data of the publication on excess energy. An extraction problem at the electrodes can be treated as a structural and morphological problem, which is independent of excitation energy. Due to the fact that the observed s-shape changes with excitation energy, there must be other explanations. Furthermore all solar cells had the same thickness of polymer and C₆₀ respectively. Consequently differences in recombination can be excluded, too. To clarify experimentally, whether the s-shape is caused by extraction problems, solar cells were fabricated again using a thin evaporated BCP layer between C₆₀ and aluminium. A thin BCP layer is often used as a spacer to prevent chemical reactions of C₆₀ and aluminium, that can cause a non-ohmic contact. ^[1] Using the BCP layer, the s-shape was removed but unfortunately BCP layers also caused a high dark current. A high dark current in forward direction shifts the $j(V)$ curve to lower V_{oc} and can therefore falsify the field dependence of the EQE. A second problem in the solar cells with BCP layer is the large influence of the intrinsic charge generation in the C₆₀ layer. As in “Role of Intrinsic Photogeneration in Single Layer and Bilayer Solar Cells with C₆₀ and PCBM”, we observe a flat saturation of the field dependent EQE for excitation energies below 2.25 eV and a significant slope within the saturation region for higher excitation energies. Consequently, an accurate simultaneous determination of F_{sat} for low and high excitation energies using the tangent method is not possible. Summing up, the experiments with BCP layer did not give meaningful results to verify the observed energy dependence of F_{sat} due to intrinsic effects of the C₆₀ layer discussed above. This experimental problem might be solved, if the intrinsic generation in C₆₀ can be prevented. Then a proper determination of F_{sat} would be possible for low and high excitation energies, due to a flat saturation in both regimes.

This idea was realized by making bilayer solar cells with very thin C₆₀ layers. The structure ITO/MoO₃(15 nm)/PCDTBT(30 nm)/C₆₀(6 nm)/Al(100 nm) was used. As described in “The Role of Intrinsic Photogeneration in Single Layer and Bilayer Solar Cells with C₆₀ and PCBM”, the intrinsic charge carrier generation in C₆₀ is a bulk effect. This means, that a certain volume of C₆₀ molecules is necessary, to enable the light induced creation of charge transfer (CT) states in the C₆₀ layer. These CT states can be dissociated and then contribute to the photocurrent. If only a few nanometers of C₆₀ are evaporated on the polymer surface, this will rather lead to a doping of the polymer layer surface, than to a C₆₀ bulk on the surface. In this case, the intrinsic charge carrier generation does not occur and an excitation energy dependent contribution of the intrinsic generation to the total photocurrent is excluded. The intrinsic charge carrier generation in the polymer-layer is an inefficient process. The resultant contribution to the total photocurrent is one order of magnitude smaller, as shown in Figure 2a. As a consequence, mainly the electron hole dissociation at the donor acceptor interface will contribute to the photocurrent because the intrinsic generation of both the polymer and the C₆₀ can be neglected. This should result in a flat saturation of the photocurrent, which is proved by the $j(V)$ curves in Figure 1a.

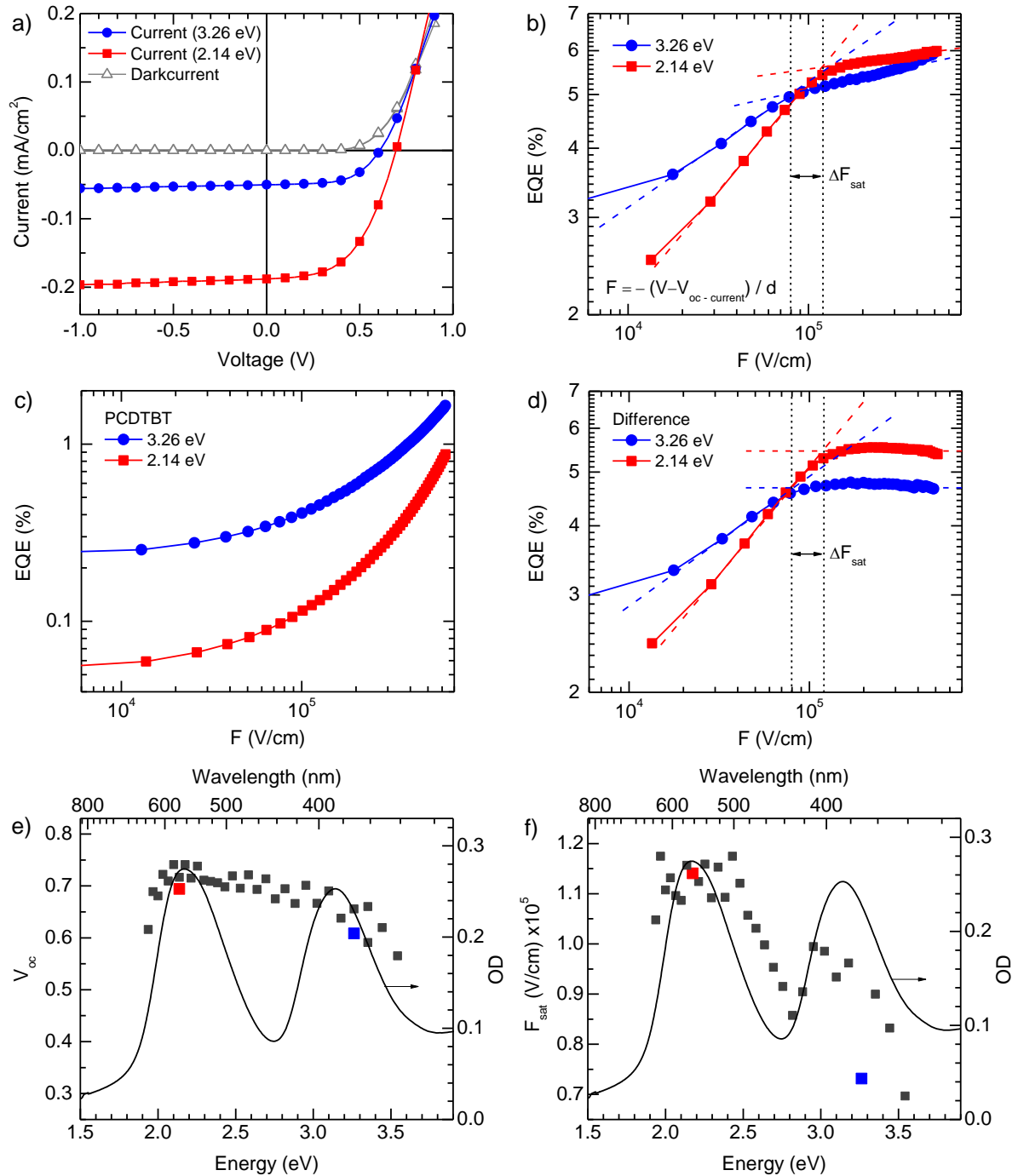


Figure 1: (a) Representative current-voltage characteristics $j(V)$ for bilayer solar cells with the donor polymer PCDTBT (30 nm) and a 6 nm thick C_{60} acceptor for excitation at 3.26 eV and 2.14 eV (for clarity the measured raw data is shown in (a) without any corrections). (b) Corresponding field dependent EQE, calculated from the photocurrent. The dashed lines are added as guide to the eye to visualize the determining of F_{sat} . (c) Intrinsic EQE of a PCDTBT-only device. (d) Difference of the field dependent EQE of (b) and the intrinsic EQE of (c). (e) V_{oc} as a function of excitation energy. Red (2.14 eV) and blue (3.26 eV) squares correspond to V_{oc} of the $j(V)$ characteristic shown in (a), respectively. (f) F_{sat} as a function of excitation energy. Red (2.14 eV) and blue (3.26 eV) squares correspond to F_{sat} as determined from the field dependent EQE curves shown in (b), respectively. For analysis purpose the absorption spectrum of PCDTBT is added in (e) and (f).

The photocurrent already saturates at positive voltages and the observed saturation is almost horizontal for both the excitation at low (2.14 eV) and high (3.26 eV) photon energies below and above the CT edge of C₆₀ at 2.25 eV (see Figure 1a). Both $j(V)$ curves are parallel in the third quadrant. The small remaining slope which can be observed in Figure 1a is attributed to the intrinsic charge carrier generation in the lowbandgap polymer PCDTBT. Using $F = -(V - V_{oc})/d$ the field dependent EQE can be calculated as shown in Figure 1b. V_{oc} was extracted from the current-voltage characteristic for each individual excitation energy. As described in the publication, the saturation field strength F_{sat} can be determined using the tangent method (see Figure 1b). Due to the parallel $j(V)$ curves shown in Figure 1a, a more accurate determination of F_{sat} is now possible for low and high excitation energies. The remaining difference in the saturation-slope due to the intrinsic generation in the polymer layer (emphasized by the logarithmic scale in Figure 1b), has no influence on ΔF_{sat} . This can be shown by subtracting the EQE of the intrinsic generation in the PCDTBT layer for both excitation energies, respectively. Therefore the field dependent EQE of a PCDTBT-only-device shown in Figure 1c was used. The calculated difference is shown in Figure 1d. After this correction the field dependent EQE of the bilayer solar cells show a horizontal saturation for both excitation energies. This allows an even more accurate determination of F_{sat} compared to Figure 1b. However, it can be seen, that the position of F_{sat} and ΔF_{sat} do not change when comparing Figure 1b and 1d. Consequently, the intrinsic charge carrier generation in the PCDTBT-layer has no influence on F_{sat} .

The energy dependence of F_{sat} , found in the publication is supported by the findings shown in Figure 1b and 1d. For high excitation energy (3.26 eV) a lower saturation field strength is observed compared to the lower excitation energy (2.14 eV). As discussed in the publication, this can be interpreted by a weaker bound electron hole pair due to the assistance of the excitation of higher electronic states. Furthermore, EQE at low electric field strength is enhanced for 3.26 eV in comparison to 2.14 eV. To substantiate these findings, $j(V)$, V_{oc} and F_{sat} were determined for a large number of excitation energies in the absorption range of PCDTBT. V_{oc} and the determined F_{sat} for all $j(V)$ curves are shown in Figure 1e and 1f. Figure 1e shows a constant V_{oc} from the low to the high energy absorption peak of PCDTBT. Since every $EQE(F)$ curve should be corrected on its respective V_{oc} , a constant V_{oc} is of great avail because the calculation of the field is then based on the same zero field condition for all excitation energies. On this basis, a shift in F_{sat} is clear without ambiguity and advantageous for the interpretation of F_{sat} . Figure 1f shows a clear correlation of F_{sat} and the absorption spectra of PCDTBT. The results for PCDTBT are quite similar to that of the publication. Even ΔF_{sat} between low and high excitation energies is in the same range of about $4 \cdot 10^4$ V/cm. The results shown in the publication are therefore reproducible.

Yet the absolute value of F_{sat} differs. In comparison to the publication, the 6 nm thin C₆₀ layer in the bilayer solar cell provides higher F_{sat} . This might be interpreted as a reduced delocalization of the electron in the thin C₆₀ layer compared to the 30 nm thick C₆₀ layer

used in the publication. As already mentioned above, the evaporation of only a few nanometers of C_{60} on the polymer surface will rather lead to a doping of the polymer layer surface, than to a C_{60} bulk on the surface. The absence of bulk delocalization might increase F_{sat} . Furthermore the EQE of the bilayer cell with the thin C_{60} layer is smaller over the whole spectral range. Albeit the total EQE should not affect F_{sat} , the EQE spectra ought to be measured and interpreted. The EQE spectra of C_{60} bilayer cells with 6 nm of C_{60} are shown in Figure 2a. The EQE spectra of the same solar cell with a C_{60} layer of 30 nm thickness, as well as without any acceptor (PCDTBT only device) are shown as reference.

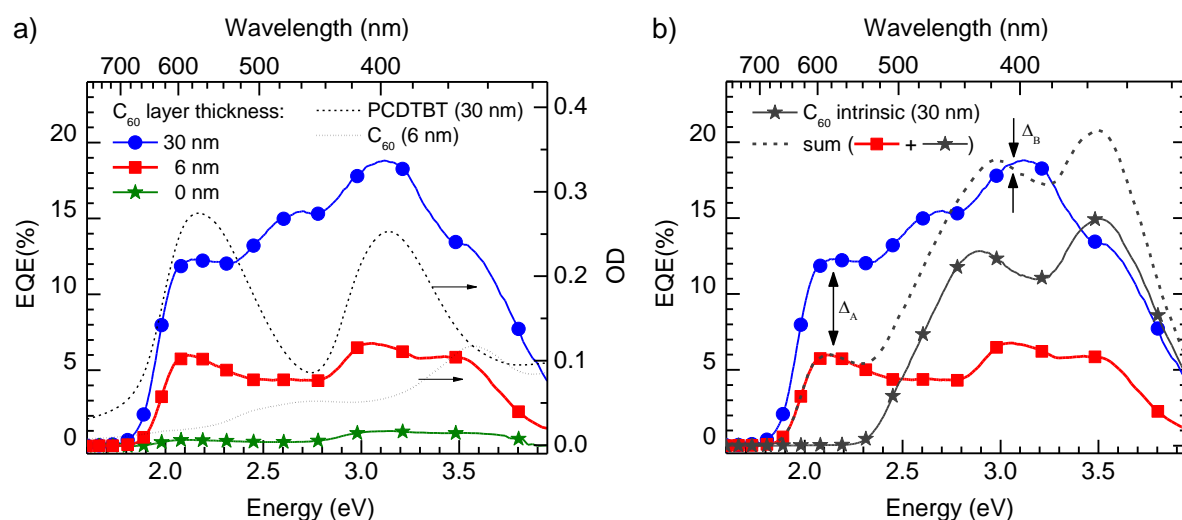


Figure 2: (a) External quantum efficiency (EQE) of bilayer solar cells with PCDTBT (30 nm) as donor polymer and C_{60} as acceptor with a layer thickness of 30 nm (blue circles) and 6 nm (red squares). Data for a single-layer solar cell of PCDTBT (30 nm) without any acceptor is added (green stars). On the right hand y-axis the optical density (OD) of a 30 nm thick PCDTBT layer and a 6 nm thick C_{60} layer is shown for comparison. (b) EQE data of the bilayer solar cells of (a) compared with the intrinsic EQE of a 30 nm thick C_{60} only device (black stars). For data analysis, the sum of the EQE of bilayer solar cells with a 6 nm layer of C_{60} (red squares) and the intrinsic EQE of the 30 nm thick C_{60} only device (black stars) is shown additionally. Δ_A and Δ_B indicate the EQE difference in the range of the low and high energy peak of the PCDTBT absorption.

Even though the EQE of the bilayer cells with 6 nm C_{60} is smaller compared to the bilayer cells with 30 nm C_{60} , it is about one order of magnitude higher than the intrinsic generation in the neat PCDTBT solar cell. This implies that charge carrier generation at the donor acceptor interface is working properly. There are different reasons for the smaller EQE compared to the EQE of the bilayer cells with 30 nm C_{60} . In the first place, the intrinsic charge carrier generation in the C_{60} bulk is missing in the thin sample. To illustrate the intrinsic contribution of the C_{60} in the bilayer cell with the 30 nm C_{60} layer, the EQE of a C_{60} only device is added to the EQE of the bilayer with 6 nm C_{60} (see Figure 2b). At about 3.1 eV the sum has about the same EQE value as the bilayer cell with 30 nm C_{60} (Δ_B in Figure 2b).

This is just a rough estimation, because the transmission of the PCDTBT layer and other changes like layer thickness and differences in the internal field from monolayer to bilayer are not considered. Nevertheless, this serves as a hint for the importance of intrinsic charge carrier generation in the C_{60} bulk in bilayer solar cells.

Due to the fact that there is no intrinsic charge carrier generation in C_{60} below an energy of 2.25 eV, the difference Δ_A in Figure 2b cannot be explained by this. Yet we find several other reasons to explain this difference. First of all, the optical-field distribution in the solar cell will change with the layer thickness of C_{60} .^[2, 3] Considering that there is a standing wave with a node at the aluminium electrode, the position of the maximal absorption in the active layer will depend on the distance to this node and on the wavelength of the excitation light. For efficient bilayer solar cells it is important, that the position of maximal absorption is at about the donor acceptor interface. Consequently the distance between the donor acceptor interface and the aluminium electrode, which is the layer thickness of the C_{60} , plays an important role. In the literature it was shown, that for a 30 nm thick layer of C_{70} the position of the maximal absorption is at the position of the donor acceptor interface.^[2] For thinner C_{70} or C_{60} layers the donor acceptor interface is shifted away from the position of maximal absorption in the device. Of course, this also depends on the excitation wavelength. This effect might partly explain Δ_A in Figure 2b. Second, excitons which are created in the 30 nm C_{60} layer can partly diffuse towards the donor acceptor interface, dissociate there and contribute to the photocurrent. Considering a C_{60} singlet exciton diffusion length of about 7 nm^[4], the use of 6 nm instead of 30 nm C_{60} in the solar cell might reduce this contribution to the photocurrent slightly. Furthermore, the donor acceptor interface of the bilayer cell with 6 nm of C_{60} might differ from the one with 30 nm on top. However, we roughly estimate that incorporation of C_{60} molecules into the polymer film during the evaporation process will end after a few nanometers.^[5] Consequently, the difference in donor acceptor interface roughness should not change drastically when going from 6 nm to 30 nm C_{60} layer thickness.

Conclusion

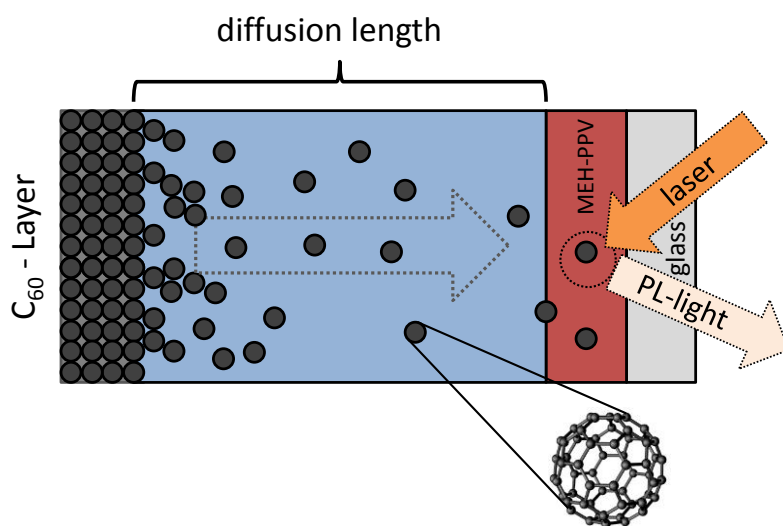
In summary, the data of the bilayer solar cells with a thin C_{60} layer can reproduce and substantiate the energy dependence of F_{sat} , which was found in the publication “Does Excess Energy Assist Photogeneration in an Organic Low-Bandgap Solar Cell?” Crucial in this respect was the possibility to suppress the intrinsic charge carrier generation in the C_{60} bulk by using 6 nm thick C_{60} films, which can rather be seen as doping of the polymer surface. Thus, by preventing bulk generation in the C_{60} layer, only the dissociation at the donor acceptor interface contributes to the photocurrent and a flat saturation can be observed for both low and high excitation energies. This results in an accurate determination of F_{sat} , giving the possibility to analyze field dependent measurements properly. Furthermore, the current voltage characteristics of the bilayer solar cells with 6 nm C_{60} showed no s-shape

behavior and a constant V_{oc} for all excitation energies in the range between the position of the low and high energy absorption peak of PCDTBT. This further facilitates an accurate determination of F_{sat} and thus helps to discuss the influence of excess electronic energy. The literature recently supported our experimental findings.^[6-8] For instance, in the work of Grancini et al.^[6] the influence of excess energy in blend solar cells was verified by measuring and calculating the internal quantum efficiency.

References

- [1] Vogel, M.; Doka, S.; Breyer, C.; Lux-Steiner, M. C.; Fostiropoulos, K. On the Function of a Bathocuproine Buffer Layer in Organic Photovoltaic Cells. *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 163501.
- [2] Lee, C. C.; Su, W. C.; Shu, Y. S.; Chang, W. C.; Huang, B. Y.; Lee, Y. Z.; Su, T. H.; Chen, K. T.; Liu, S. W. Decoupling the Optical and Electrical Properties of Subphthalocyanine/C₇₀ Bi-Layer Organic Photovoltaic Devices: Improved Photocurrent while Maintaining a High Open-Circuit Voltage and Fill Factor. *Rsc Advances* **2015**, *5*, 5617-5626.
- [3] Tress, W.; Merten, A.; Furno, M.; Hein, M.; Leo, K.; Riede, M. Correlation of Absorption Profile and Fill Factor in Organic Solar Cells: The Role of Mobility Imbalance. *Advanced Energy Materials* **2013**, *3*, 631-638.
- [4] Fravventura, M. C.; Hwang, J.; Suijkerbuijk, J. W. A.; Erk, P.; Siebbeles, L. D. A.; Savenije, T. J. Determination of Singlet Exciton Diffusion Length in Thin Evaporated C₆₀ Films for Photovoltaics. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 2367-2373.
- [5] Schwarz, C.; Milan, F.; Hahn, T.; Reichenberger, M.; Kummel, S.; Kohler, A. Ground State Bleaching at Donor-Acceptor Interfaces. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 6439-6448.
- [6] Grancini, G.; Binda, M.; Neutzner, S.; Criante, L.; Sala, V.; Tagliaferri, A.; Lanzani, G. The Role of Higher Lying Electronic States in Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2015**, *25*, 6893-6899.
- [7] Vandewal, K. Interfacial Charge Transfer States in Condensed Phase Systems. *Annual Review of Physical Chemistry, Vol 67* **2016**, *67*, 113-133.
- [8] Zhu, X. Y.; Monahan, N. R.; Gong, Z. Z.; Zhu, H. M.; Williams, K. W.; Nelson, C. A. Charge Transfer Excitons at van der Waals Interfaces. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 8313-8320.

4.4. Measuring Reduced C₆₀ Diffusion in Crosslinked Polymer Films by Optical Spectroscopy



Florian Fischer, Tobias Hahn, Heinz Bässler, Irene Bauer,
Peter Strohriegl und Anna Köhler

Veröffentlicht in

Advanced Functional Materials **2014**, 24, 6172–6177

(DOI: 10.1002/adfm.201401153)

Nachdruck genehmigt durch Advanced Functional Materials

Copyright © 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Measuring Reduced C₆₀ Diffusion in Crosslinked Polymer Films by Optical Spectroscopy

Florian Fischer, Tobias Hahn, Heinz Bässler, Irene Bauer, Peter Strohrriegl, and Anna Köhler*

The diffusion of fullerenes such as C₆₀ and PCBM in organic semiconductors is a key factor in controlling the efficiency of organic solar cells, though it is challenging to measure and to control. A simple optical method based on photoluminescence quenching is developed to assess the diffusion of a quencher molecule such as C₆₀ through a semiconducting polymer film, in this case made with the polymer polyfluorene. When the mobility of the polymer chains is reduced by chemical crosslinking, the diffusion coefficient of C₆₀ can be reduced by up to three orders of magnitude.

1. Introduction

Due to their high electron affinity C₆₀ and its derivatives, such as PCBM, are prototypical electron acceptors used in organic solar cells in which conjugated polymers are employed as electron donors. Usually the active layer is a bulk donor–acceptor heterojunction that can be prepared by simple spin-coating. Due to the intermixing of donor and acceptor, all optical excitations can be harvested by exciton diffusion towards the internal donor–acceptor interface. It is commonly assumed that in course of film deposition the fullerene forms domains whose size and structure depend on way how the solvent used in film formation is evaporated and on film annealing.^[1] These processes are controlled by the diffusion of the fullerene.^[1–5] Alternatively, organic solar cells can also be fabricated in the form of donor–acceptor bilayers. The disadvantage of such bilayer diodes is that only light absorbed close to the donor–acceptor interface can contribute to the photogeneration of charges. The layer thickness of this interface corresponds to

the exciton diffusion length, which is typically about 5–10 nm.^[6] The advantage of a bilayer structure is, however, that the transport paths of the generated electrons and holes are separated because they are confined to the donor and acceptor layers, respectively. This eliminates bimolecular charge recombination except within a thin interfacial layer which greatly simplifies the analysis of photocurrent data, provided that the donor–acceptor interface is sharp.^[7] donor–acceptor bilayers can be made by spin coating using orthogonal

solvents to prevent intermixing or by vapor phase deposition of the acceptor onto the donor film. To estimate whether or not the interface formed is abrupt requires knowledge on how rapidly C₆₀ diffuses within the polymer film. Even though a detailed understanding on the diffusion properties of acceptor molecules such as C₆₀ is essential to analyze bilayer cells, to optimize bulk heterojunction cells or to even fabricate cells with graded donor–acceptor interfaces, only limited information is available on the diffusion of C₆₀, and even less is known about ways to control and to reduce its diffusion.^[3–5]

Measurements of the diffusion of molecules through a polymer film can be experimentally demanding. They often probe the motion of a tracer molecule on a microscopic rather than a macroscopic scale in order to monitor molecular motion near the glass transition. Examples are forced Rayleigh scattering or fluorescence correlation spectroscopy.^[8] Secondary ion mass spectroscopy on isotopically labeled diffusion particles allows monitoring particle diffusion on a macroscopic scale.^[3,4] While this method has been applied successfully to PCBM, it is experimentally demanding and it is limited to compounds that can be deuterated easily. For example, it cannot be applied to bare C₆₀ because deuteration is not possible. In order to circumvent this limitation we developed an optical technique that is derived from studies of charge transport in an organic semiconductor and that is known as the time-of-flight (TOF) technique.^[9] In a conventional TOF experiment, charge carriers are injected from one electrode—either optically or electrically—and move towards an exit electrode. The associated time-dependent conductivity is monitored, with a drop in conductivity indicating the arrival of the charges at the exit electrode. The arrival time then gives a measure for the carrier mobility.

One can adapt this technique to measure the diffusion of neutral C₆₀ molecules or any other acceptor molecule by replacing the exit electrode with a fluorescent sensing layer. For this, a quartz substrate carrying a thin layer of a fluorescence

F. Fischer, T. Hahn, Prof. H. Bässler, I. Bauer,
Prof. P. Strohrriegl, Prof. A. Köhler
Bayreuth Institute of Macromolecular Science
University of Bayreuth
95440 Bayreuth, Germany
E-mail: anna.koehler@uni-bayreuth.de

F. Fischer, T. Hahn, I. Bauer, Prof. A. Köhler
Experimental Physics II
University of Bayreuth
95440 Bayreuth, Germany

Prof. P. Strohrriegl
Macromolecular Chemistry I
University of Bayreuth
95440 Bayreuth, Germany

DOI: 10.1002/adfm.201401153



probe is covered with a layer of the material to be investigated, the “transport material”. Finally a thin layer of C_{60} is deposited on top of the transport layer. When C_{60} molecules are “injected” to the transport layer by a sudden increase in temperature they diffuse towards the sensing layer and will eventually quench the sensor's fluorescence because C_{60} acts as a sink for optically excited sensor excitons due to transfer of the excited electron of the chromophore. The drop in the fluorescence of the sensor layer observed at a certain time is therefore a measure of the time required for the C_{60} to traverse the transport layer. To suppress the diffusion of the C_{60} through the transport material, in our case a polyfluorene polymer, it is necessary to reduce the mobility of the polymer chain. For this, we have incorporated a well-controlled amount of acrylate moieties into the side-chain of the polyfluorene that crosslink with adjacent moieties upon illumination with UV light. The observation of an increased arrival time of the C_{60} in a transport layer of the crosslinked polyfluorene indicates that the resulting network of polymer chains reduces the diffusivity of the C_{60} dramatically.

2. Results and Discussion

The experimental approach is detailed in **Figure 1**. The condition that such an experiment can work is that the incident light must only excite the sensor layer rather the transport layer. In the present case this is realized by combining polyfluorene (PF2/6) as a transport layer with a 15–17 nm thick MEH-PPV film as a sensing layer. PF2/6 absorbs in the ultraviolet spectral range from about 400 nm to shorter wavelengths while MEH-PPV can already be excited at longer wavelength down to the red spectral range. The thickness of the transport layer ranged from 0.4 μm to 4.2 μm . A 30 nm thick C_{60} layer is vapor deposited onto one half of the transport layer using a shadow mask. The C_{60} -free cell compartment serves as a reference (control) cell. The sensor layer is excited by a diode laser once in the probe area and once in the control area, and the photoluminescence of the MEH-PPV sensor in each area is detected with a CCD camera using fiber optics. Due care was taken to ensure that incident light intensities impinging on both probe and control sample areas are equal. This is illustrated in **Figure 1a**. The emissions from the probe area and the reference area have been recorded always immediately after each other for each data point using a shutter arrangement in the laser beam. Normalizing the emission coming from the probe cell compartment to that of the reference cell compartment provides, therefore, a measure for the quenching of sensor singlet excitons due to C_{60} molecules arriving at the sensor surface. The cells have always been measured immediately after fabrication.

Within the time-frame of the experiment, we observe no change in the sensor emission over time when the probe and reference area are compared at room temperature (**Figure 1a**). However, when the sample was heated to above room temperature, a distinct, sudden drop in sensor emission can be seen in the probe area at some time after the increase in temperature (**Figure 1b**). This is detailed in **Figure 1c**, with the temperature ramp indicated in the upper part of **Figure 1c** and the fluorescence intensity from the probe area displayed by

the blue circles. The fluorescence in the control area decreases only marginally after heating as indicated by the black triangles. The red, solid curve is the time dependence of the sensor fluorescence of the presence of a C_{60} layer on top of the transport layer, normalized to the fluorescence in the absence of C_{60} . One notices that there is a minor increase of the sensor emission once the sample temperature is equilibrated. The likely reason is that sample heating reduces somewhat the internal reflection of the incident light due to smoothing of the interface between C_{60} and the transport layer, or between transport and sensing layer. After the initial heating step the sensor emission is first constant until it features a kink at a certain time, designated as the arrival time τ_{arr} . This is an indication that a sufficient number of C_{60} molecules reach the sensing layer so that its fluorescence becomes quenched. This is reminiscent of the kink observed in a time of flight signal in a transient photoconductivity experiment noting, however, that in the electrical case there is a superimposed drift current that is absent when neutral molecules diffuse across a transport layer. As expected, τ_{arr} decreases with increasing temperature (vide infra).

Diffusion theory predicts that the diffusion length L of particles is related to the diffusion coefficient and the time via

$$L = \sqrt{ZDt} \quad (1)$$

with $Z = 6, 4$, or 2 for three-, two-, or one-dimensional diffusion, respectively.^[10] Since in this experiment the diffusion length is identical with the sample thickness one would expect that the arrival time τ_{arr} should scale with L^2/D . As can be seen in **Figure 2**, however, this is only fulfilled for PF2/6 films that are thicker than 1 μm . For thinner samples the arrival time is—within the experimental uncertainty—independent of layer thickness. The data pertaining to the crosslinked derivative PF2/6-A-75:25, also shown in **Figure 2**, shall be discussed further below. We shall first focus on understanding the diffusion in common, non crosslinked PF2/6. Obviously, in thin PF2/6 films the arrival time of C_{60} is not controlled by the time needed for C_{60} molecules to diffuse from the “injection” layer through the transport layer to the sensing layer. Since that time decreases by a factor of 50 upon increasing the sample temperature from 353 K to 433 K it cannot be associated with the equilibration time of the sample after the temperature jump (as the time for the sample to equilibrate should increase with increasing temperature rather than decrease). The constant arrival time for thin films must either be due to temperature activated detachment of C_{60} molecules from the “injection” layer or to their incorporation into the sensor layer. Although C_{60} transport through the polymer is diffusion-controlled, the arrival time in films thinner than 1 μm is determined by other processes. It turns out that in both cases, that is, for thin and for thick samples, the reciprocal arrival time features an Arrhenius-type of temperature dependence indicating that both, the diffusion of C_{60} through the transport layer as well as the injection or incorporation of C_{60} are thermally activated rate processes. **Figure 3** shows data for the temperature dependence of the reciprocal arrival times for a 420 nm and a 700 nm PF2/6 film. Within experimental uncertainty the results are identical for both thicknesses and yield an activation energy of 0.93 ± 0.08 eV. In contrast, the activation energy for the

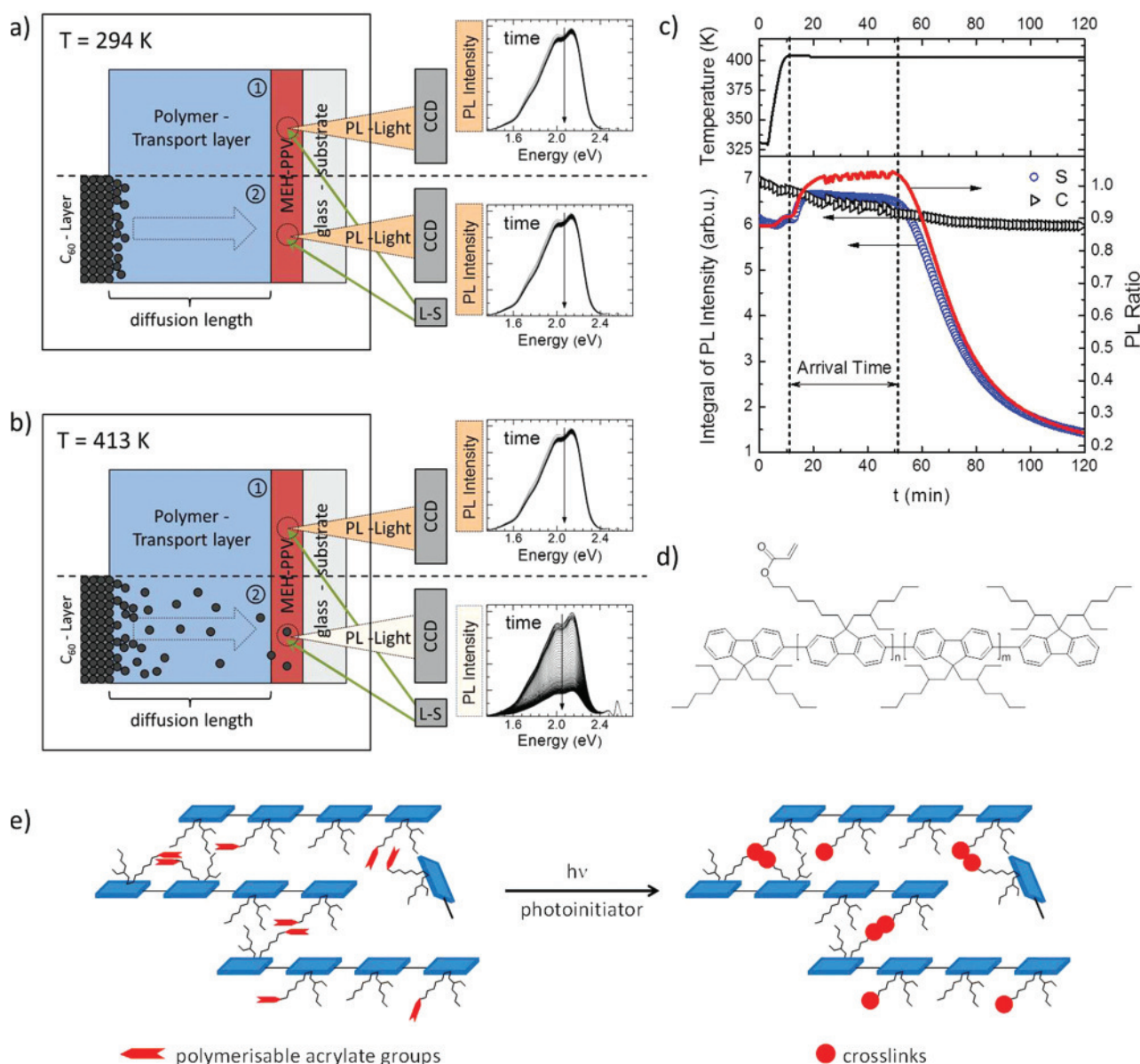


Figure 1. Illustration of the experimental procedure. a) In the control cell (1) and the sample cell (2) the fluorescence of the MEH-PPV sensor layer, excited by a diode laser-shutter unit (L-S) (485 nm), is separately recorded by a CCD camera. At room temperature the cw-fluorescence intensity is virtually constant with time. b,c) After heating up the sample within a time interval of 5–10 min to a variable operation temperature, C₆₀ molecules begin to diffuse. While in the control cell the sensor fluorescence decreases only marginally (black triangles), it features a kink in the sample cell at a time (blue circles). This kink will be designated as the arrival time of the C₆₀ molecules. The red solid line gives the temporal evolution of the sensor fluorescence in the probe cell normalized to that of the control cell. d) Chemical structure of PF2/6-A-n:m, a polyfluorene containing n crosslinkable repeat units with acrylate moieties. e) Illustration of the crosslinking-process.

reciprocal arrival in a 2700 nm thick PF2/6 film is 0.65 ± 0.05 eV. It must reflect the thermally activated diffusion of C₆₀ through the film.

Analysis of the above C₆₀ diffusion experiments requires more detailed information on the arrival time. The excitons in the sensor layer are quenched when a sufficient number of C₆₀ molecules have migrated through the PF2/6 polymer film, accumulated at the interface and subsequently dope the sensor layer. This quenching process involves long range diffusion of a singlet exciton in the sensitizing MEH-PPV layer and short

range electron transfer from the excited singlet state of MEH-PPV to C₆₀. It can be treated in the concept of random walk of excitons in an organic solid containing a fractional concentration *c* of traps.^[11] If *k_f* is the rate constant for fluorescence decay of the undoped host and *v* the rate constant of exciton hopping towards traps, the fluorescence yield is

$$\phi = \frac{k_f}{k_f + vc} = \left(1 + \frac{v}{k_f}c\right)^{-1} \quad (2)$$

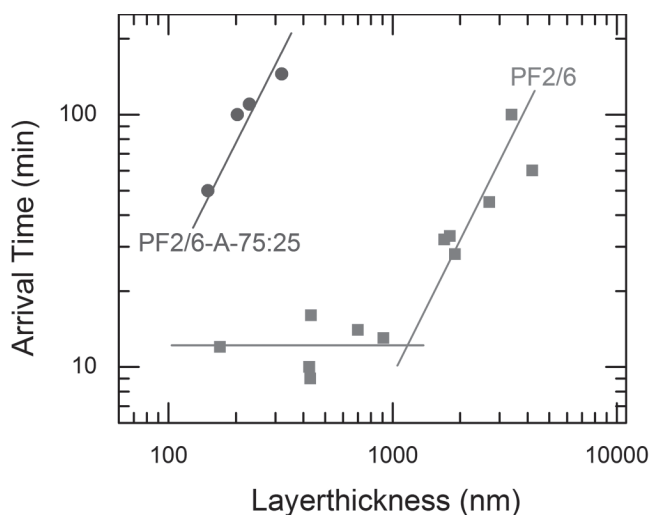


Figure 2. Arrival time of C_{60} molecules as a function of the thickness of the polymer transport layer for PF2/6 and its crosslinked derivative PF2/6-A-75:25. $T = 415$ K.

The ratio v/k_f is a measure of the number of jumps an exciton executes before it is captured by a trap, for example, by electron transfer to C_{60} . Studies of fluorescence quenching on a PPV derivative doped with trifluorenone^[12] and PCPDTBT doped with C_{60} ^[13] show that in conjugated polymers v/k_f is about 10^3 , indicating that 0.1% of traps is sufficient to reduce the fluorescence by 50%. We make the plausible assumption that C_{60} molecules that arrive at the sensor layer will subsequently diffuse into that layer and establish a homogeneous doping profile. Suppose that a monolayer of C_{60} molecules with area density of $N_0 = (a^2 \text{ per unit area})$, where a is the lattice constant, is incorporated in the sensor layer of thickness d . It generates a concentration $1/a^2d$ of quenchers per unit volume. This is equivalent to a relative quencher concentration of a/d . According to Equation 2 this should reduce the fluorescence yield to $\phi = (1 + f)^{-1}$ where $f = va/k_f d$. For $v/k_f = 10^3$, $a = 10^{-7}$ cm and $d = 1.6 \times 10^{-5}$ cm this yields $f = 63$. Now consider how the concentration of C_{60} inside the sensor layer evolves with time. Solving the diffusion equation in one dimension under the constraint that at $t = 0$ the concentration of the sensor interface is zero, predicts that the relative number of particles, $p = n/n_0$, to that diffused across the transport layer with thickness L after a time t' is

$$p(t') = 1 - \operatorname{erf}\left(L(2\sqrt{Dt'})^{-1}\right) \quad (3)$$

The quenching efficiency should follow

$$\phi(t) = (1 + fp(t))^{-1} \quad (4)$$

presuming that the rate-limiting step is the arrival time of C_{60} at the interface rather than the subsequent motion inside the sensor layer.

Figure 4 shows that the experimentally measured arrival signal for 1.9 μm thick PF2/6 film at 413 K can be perfectly fitted by Equation 3,4 using a diffusion coefficient

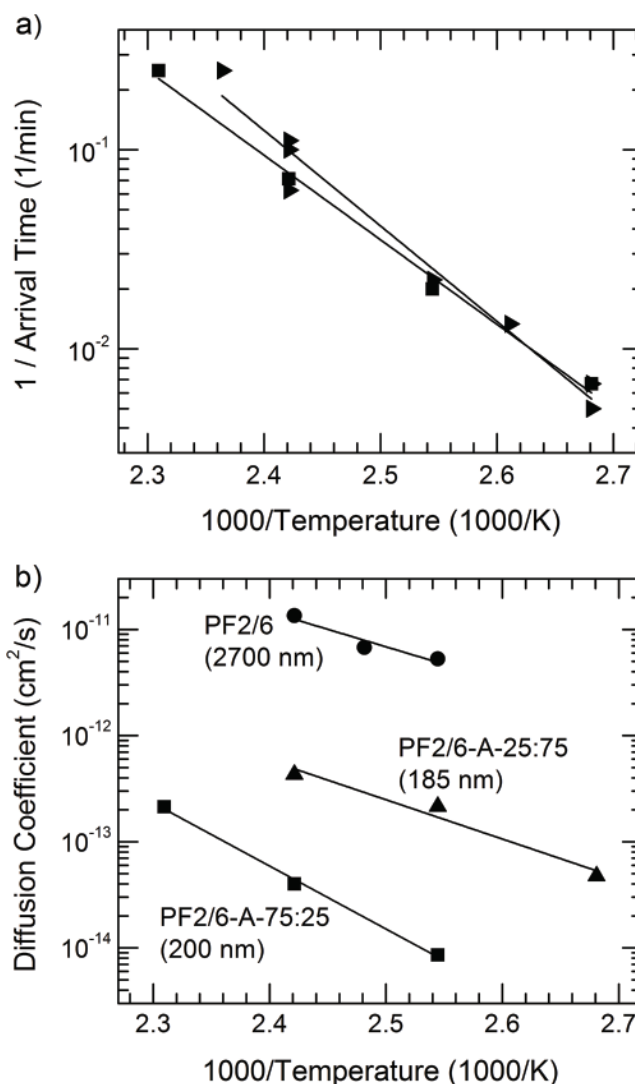


Figure 3. a) Arrhenius plot of the reciprocal arrival times of C_{60} in a PF2/6 transport layer for films of 420 nm (triangles) and 700 nm (squares) thickness, i.e., for the injection-limited regime. b) Arrhenius plot of the diffusion coefficients for films of PF2/6, PF2/6-A-25:75, and of PF2/6-A-75:25 with thicknesses as indicated in the figure, which pertain to the diffusion-limited regime for the respective materials.

$D = 1.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $f = 59$ provided that the time axis is rescaled to $t' = t - t_0$ where $t_0 = 13$ min. The arrival signal for a 3.4 μm thick PF2/6 recorded at the same temperature can be fitted with same parameters except that the value of the diffusion coefficient is by a factor of 1.8 smaller. This is likely due to uncontrollable differences in film preparation. Considering the uncertainties regarding the input parameters the agreement between experiment and theory is better than expected. In any case the perfect match between theory and experiment supports the validity of this data analysis. The rescaling of the time axis by $t_0 = 13$ min is readily accounted for the additional time required for the diffusion of C_{60} from the sensor interface into the bulk of the sensor layer. It turns out that that this time agrees with the C_{60} arrival time in thinner PF2/6 films. This suggests that t_0 is controlled by the diffusion time within the

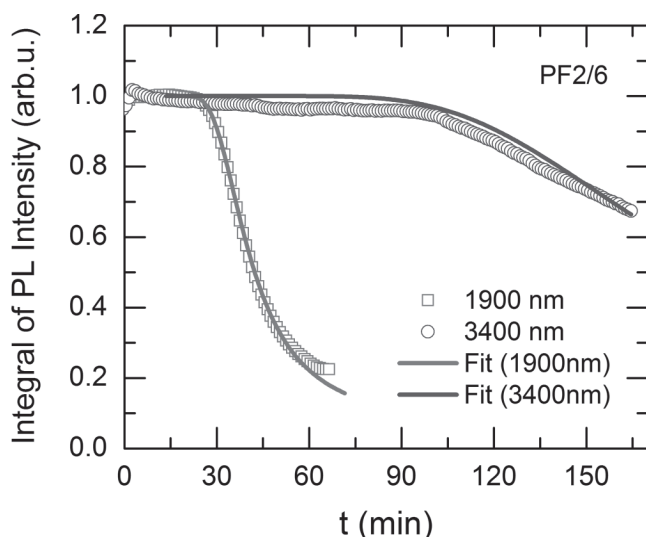


Figure 4. The temporal evolution of the sensor fluorescence in the probe cell normalized to that of the control cell for a 1900 nm thick PF2/6 layer (red squares) and for a 3400 nm thick PF2/6 layer (blue circles). The red solid line gives the fit for the 1900 nm thick PF2/6 probe and the blue solid line the fit for the 3400 nm thick PF2/6 probe. The fit-function and parameters are given in the text.

sensor MEH-PPV film rather than by the time it takes to inject a C_{60} into the transport layer. This interpretation is supported by the fact that there is no deviation between the experimental and the theoretical arrival signal at long times. If the arriving C_{60} molecules would accumulate at the sensor interface rather than penetrate into, the arrival signal should feature an additional asymptotical tail because the thickness of the sensor layer is twice of the diffusion length of singlet excitons in MEH-PPV. Therefore a fraction of excitons should survive.

The above formalism clarifies the process of C_{60} through the polymer film but it is unnecessary for extracting values for the diffusion coefficient. It turns out that when operationally identifying the kink of the arrival signal from the intersection of the tangents prior and after the kink and using $D = L^2 / (2t_{\text{kink}})$ (Equation 1) one obtains a D value that is virtually identical with that inferred from the “exact” treatment. This facilitates data analysis. The reason is that there are two opposing effects. On the one hand the kink time underestimates the arrival time because, in reality, it reflects only the arrival of the earliest C_{60} molecules but on the other hand one C_{60} molecule can quench all sensor excitons within the exciton capture radius which is 5–10 nm.^[14]

From the temperature dependence of the arrival signal for thick PF2/6 films we calculated the diffusion coefficient for C_{60} in the PF2/6 layer. The data, shown in Figure 3b, bear out an activation energy of 0.65 \pm 0.05 eV. It is significantly lower than the activation inferred from the arrival signal for thin samples. Under the assumption that the activation energy indeed due to migration of C_{60} into the sensor layer we have to identify it with C_{60} diffusion within a MEH-PPV film.

We now explore the effect that crosslinking of polymer chains has on C_{60} diffusion. Crosslinking has been accomplished via free radical polymerization of the acrylate groups. Figure 2 demonstrates that crosslinking 75% of the repeat

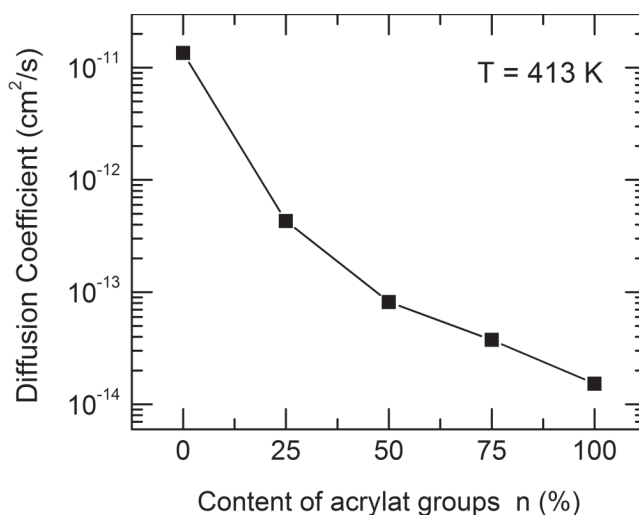


Figure 5. Diffusion coefficient of C_{60} as a function of the fraction of crosslinked polymer repeat units for PF2/6-A-n:m at 413 K.

units of polyfluorene (PF2/6-A-75:25) has a dramatic effect on i) the C_{60} arrival time as a function of the film thickness, ii) the associated activation energy, and iii) the trade-off between detachment of C_{60} from the C_{60} injection layer and subsequent diffusion. It is obvious that even in films as thin as 100–300 nm the C_{60} arrival time scales with the square of the film thickness. This indicates that C_{60} transport is in all cases diffusion limited rather than injection limited, and it allows calculating the diffusion coefficient. The data shown in Figure 5 indicate that crosslinking 75% of the repeat units by acrylate linkages reduces the diffusion coefficient in a PF2/6 film at 393 K by a factor of 350. Upon complete crosslinking (PF2/6-A-100:0) C_{60} diffusion is retarded by a factor of 1000 as documented by Figure 5. The associated activation energy increases from 0.65 eV to 1.17 eV for the PF2/6-A-75:25 film. Obviously, crosslinking reduces the mobility of the polymer chains. By the way, when extrapolating the temperature dependence of $D(T)$ in the crosslinked sample down to 295 K one would arrive at a value of the diffusion coefficient as low as $4 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for PF2/6-A-75:25.

How does the value for the diffusion coefficient we obtain for the diffusion of C_{60} in PF2/6 compare to that of other molecule-in-polymer systems? Treat and coworkers used dynamic secondary ion mass spectroscopy to determine the diffusion coefficient for deuterated PCBM that was diffusing into a 265 nm layer of P3HT.^[4] At 423 K, PCBM has travelled through the entire 265 nm layer after 30 s, thus yielding to a diffusion coefficient of $D = \frac{L^2}{2\tau} = \frac{(265 \text{ nm})^2}{2 \cdot 30 \text{ s}} \approx 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, fully consistent with the value we obtained for 413 K for PF2/6 (c.f. Figure 3b). However while the values obtained for diffusion through the bulk are very similar for the two material systems the diffusion coefficient in P3HT is almost three orders of magnitude larger when lateral diffusion is measured.^[3] It is conceivable in this case that PCBM transport is facilitated by hopping at the free surface of the polymer film.

Finally we will also extrapolate the experimental data to room temperature in order to make predictions regarding

unintentional doping of a polymer upon vapor deposition of a C₆₀ layer. One may ask how long it takes until a 50 nm thick polymer film has been doped up to a concentration of 1% C₆₀ per polymer repeat unit. Taking $N_0 = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ as a rough estimate for the number density of repeat units, the number of C₆₀ molecules in the 50 nm thick polymer film per unit area would then be $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, that is, one half of the number of C₆₀ molecules in a monolayer had to be incorporated into the film. As a rough estimate one identifies the diffusion length of C₆₀ with the film thickness. When extrapolating the diffusion coefficient to 293 K one arrives at $D(293 \text{ K}) = 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and, from $\tau = L^2/2D$, a diffusion time of 1000 s. Obviously, a 50 nm thick PF2/6 film will contain a significant concentration of C₆₀ in a sample held at room temperature already shortly after preparation. Crosslinking would prevent this effect because in a PF2/6-A-75–25 film the diffusion coefficient at room temperature is five orders of magnitude lower and the concomitant doping time would be by five orders of magnitude longer. Obviously, crosslinking is a way to prevent undesired C₆₀ doping and for controlled device processing.

3. Conclusions

The present results demonstrate that the technique of fluorescence sensing provides a simple way to access the diffusion of C₆₀ across a polymer film. It offers opportunity to study how modifications of the polymer structure changes molecular diffusion and thus opens new avenues for controlled processing of composite films. It can be applied to other polymers such as P3HT or low-bandgap polymers that are of more relevance to solar cell applications, provided that one can find a sufficiently red-shifted fluorescence probe that can be excited without simultaneously exciting the transport matrix.

4. Experimental Section

Sample Preparation: Samples for the diffusion experiment were prepared in a glove-box by first depositing a 15–17 nm thick MEH-PPV film onto a 2 cm × 2 cm quartz substrate from toluene solution by spin-coating. This thin film was annealed at 453 K for 10 min, which renders it resistant against swelling and/or dissolution when a subsequent transport layer is deposited onto it by spin coating. As transport layer, we used the polyfluorenes shown in Figure 2d, which were deposited onto the MEH-PPV by spin-coating from toluene solution to yield films ranging from 0.4 μm to 4.2 μm. Sample preparation is completed by vapor deposition of a 30 nm thick C₆₀ layer with a shadow mask onto half of the polyfluorene film.

Materials: Poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV) was purchased by Aldrich and used as received. C₆₀ was purchased by American Dye Source and also used as received. The polyfluorene polymers with photocrosslinkable acrylate units (Figure 1d) were prepared similar to the method described elsewhere.^[15] They are crosslinked via free radical polymerization of the acrylate groups, leading to the formation of a polymer network (Figure 1e). In order to vary the degree of crosslinking a total of five derivatives are used in this work, labeled PF2/6-A-n:m, where *n* is the fraction of PF2/6 monomers with an acrylate group in the side chain and *m* is the fraction of non-crosslinkable PF2/6 monomers. We used PF2/6-A-100:0, PF2/6-A-75:25, PF2/6-A-50:50, PF2/6-A-25:75 and PF2/6-A-0:100, which is also referred

to as PF2/6. The detailed procedure for the synthesis of the crosslinkable polyfluorenes is given in the supporting information. The crosslinking of the acrylate groups was carried out by photopolymerization using 1 wt% of the commercial photoinitiator Irgacure 784. Thin films of the polyfluorenes were irradiated at 40 °C for 10 min with a 50 W xenon lamp with UV filter.^[15]

Experimental Setup: The MEH-PPV sensing layer is excited using a continuous-wave diode laser at 485 nm at an excitation density of 0.25 mW mm⁻² and the photoluminescence is recorded using a fiber-coupled spectrometer connected to a CCD camera (Andor-Solis). For the measurement, the sample was held under vacuum in a heatable cryostat. To record each data point, the reference half and the C₆₀-covered half of the sample were excited immediately after each other, and shutters were used to limit the exposure time of the sample to the minimum.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support by the Bavarian State Ministry of Science, Research, and the Arts through the Collaborative Research Network “Solar Technologies go Hybrid”, by the German Science Foundation DFG through the doctoral training center GRK 1640 and helpful suggestions by an anonymous referee.

Received: April 10, 2014

Revised: June 10, 2014

Published online: August 8, 2014

- [1] P. Westacott, J. R. Tumbleston, S. Shoaee, S. Fearn, J. H. Bannock, J. B. Gilchrist, S. Heutz, J. deMello, M. Heaney, H. Ade, J. Durrant, D. S. McPhail, N. Stingelin, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2756.
- [2] G. J. Hedley, A. J. Ward, A. Alekseev, C. T. Howells, E. R. Martins, L. A. Serrano, G. Cooke, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, *Nat. Commun.* **2013**, *4*.
- [3] N. D. Treat, T. E. Mates, C. J. Hawker, E. J. Kramer, M. L. Chabinyk, *Macromolecules* **2013**, *46*, 1002.
- [4] N. D. Treat, M. A. Brady, G. Smith, M. F. Toney, E. J. Kramer, C. J. Hawker, M. L. Chabinyk, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 82.
- [5] B. A. Collins, E. Gann, L. Guignard, X. He, C. R. McNeill, H. Ade, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3160.
- [6] O. V. Mikhnenko, H. Azimi, M. Scharber, M. Morana, P. W. M. Blom, M. A. Loi, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6960.
- [7] C. Schwarz, H. Bässler, I. Bauer, J. M. Koenen, E. Preis, U. Scherf, A. Köhler, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 922.
- [8] T. Cherdhirankorn, G. Floudas, H. J. Butt, K. Koynov, *Macromolecules* **2009**, *42*, 9183.
- [9] H. Bässler, A. Köhler, *Top. Curr. Chem.* **2012**, *312*, 1.
- [10] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, Oxford **1999**.
- [11] R. C. Powell, Z. G. Soos, *J. Lumin.* **1975**, *11*, 1.
- [12] C. Im, J. M. Lupton, P. Schouwink, S. Heun, H. Becker, H. Bässler, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 1395.
- [13] O. V. Mikhnenko, M. Kuik, J. Lin, N. van der Kaap, T. Q. Nguyen, P. W. M. Blom, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1912.
- [14] O. V. Mikhnenko, F. Cordella, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, M. A. Loi, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11601.
- [15] E. Scheler, P. Strohhriegel, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1410.

Supporting information to:

Measuring Reduced C₆₀ Diffusion in Crosslinked Polymer Films by Optical Spectroscopy

Florian Fischer¹, Tobias Hahn¹, Heinz Bäessler³, Irene Bauer^{1,2}, Peter Strohriegl^{2,3},
Anna Köhler^{1,3}

¹ Experimental Physics II, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

E-Mail: anna.koehler@uni-bayreuth.de

² Macromolecular Chemistry I, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

E-Mail: peter.strohriegl@uni-bayreuth.de

³ Bayreuth Institute of Macromolecular Science (BIMF), University of Bayreuth, 95440
Bayreuth, Germany

Synthesis of poly(9-(2-ethylhexyl)-9-((6-acryloyloxy)hexyl)-fluorene-2,7-diyl) (PF2/6-A-100:0) by Yamamoto coupling

A Schlenk flask was charged with nickel dicyclooctadiene (Ni(COD), 0.668 g, 2.43 mmol), cyclooctadiene (COD, 0.263 g, 2.43 mmol), 2,2'-bipyridyl (0.380 g, 2.43 mmol) and 15 mL dry DMF under argon. The mixture was degassed by three freeze–thaw cycles before it was heated to 80°C for 30 min while stirring. The monomer 2,7-dibromo-9-(2-ethylhexyl)-9-((6-acryloyloxy)hexyl)-fluorene (0.602 g, 1.02 mmol) was weighed into a separate flask under argon. A trace of BHT and 30 mL of dry toluene were added and the mixture was degassed by three freeze–thaw cycles. Subsequently, the monomer mixture was added to the catalyst mixture using a syringe. The reaction mixture was stirred at 80°C for five days in the dark before 2-bromo-9,9-bis-(2-ethylhexyl)-fluorene (0.09 g, 0.18 mmol) was added as endcapper. After stirring for 24 hours at 80 °C the mixture was poured into methanol–HCl (conc.) 1 : 1 and stirred at room temperature for 2 h. The organic layer was separated from the HCl layer, which was then washed with ether. The combined organic layers were washed with an alkaline EDTA solution (5%) and water and the solvent was evaporated. The crude product was reprecipitated twice from THF into methanol and dried under vacuum, yielding 0.146 g (33%) of PF2/6-A-100:0 as a pale yellow powder.

PF2/6-A-75:25, PF2/6-A-50:50, PF2/6-A-25:75 and PF2/6-A-0:100 (= PF2/6) were prepared according to the same procedure.

The molecular weights of the copolymers were measured by size exclusion chromatography (SEC) in THF solution and are given in Table S1.

Table S1: Molecular weights of the crosslinkable polyfluorenes

	Yield	M_w ¹⁾	M_n ¹⁾	M_w/M_n
PF2/6-A-100:0	33 %	24.900	8.900	2.8
PF2/6-A-75:25	55 %	34.700	10.900	3.2
PF2/6-A-50:50	79 %	35.400	8.500	4.1
PF2/6-A-25:75	84 %	23.200	7.300	3.2
PF2/6-A-0:100	93 %	45.300	19.200	2.4

¹⁾ The weight average M_w and the number average M_n of the molecular weight were determined from SEC measurements using a polystyrene calibration

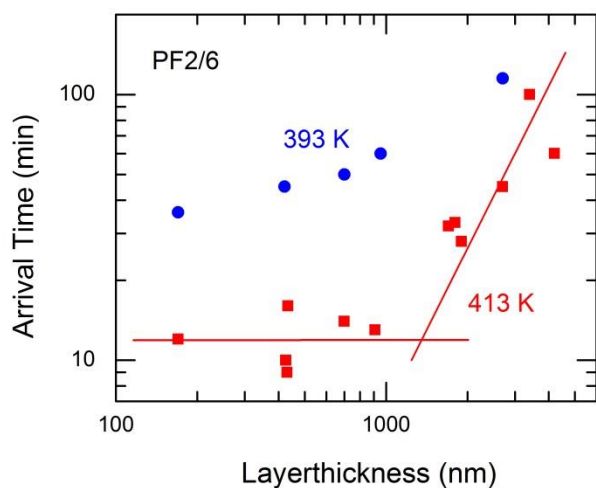
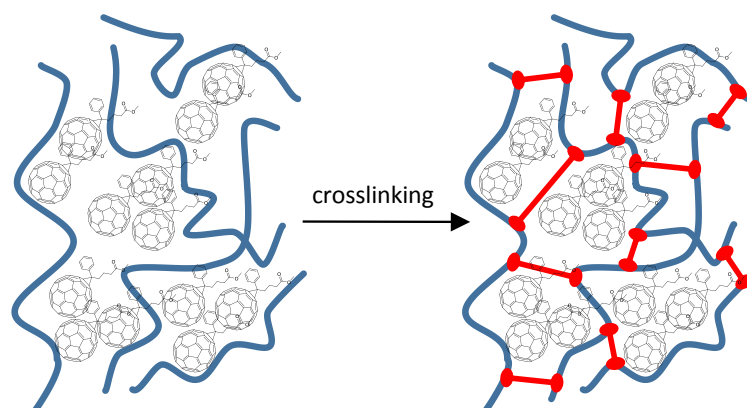


Figure S1: Arrival of C_{60} molecules as a function of the thickness of PF2/6 films at 393 K and 413 K.

4.5. Initiator Free Crosslinking of Oxetane Functionalized Low Bandgap Polymers: An Approach Towards Stabilized Bulk Heterojunction Solar Cells



Philipp Knauer, Tobias Hahn, Anna Köhler und Peter Strohrig!

Veröffentlicht in

The Journal of Materials Chemistry C **2016**, 4, 10347-10357

(DOI: 10.1039/c6tc03214a)

Nachdruck genehmigt durch The Royal Society of Chemistry

Copyright © The Royal Society of Chemistry 2016

PAPER



Cite this: *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4, 10347

Initiator-free crosslinking of oxetane functionalized low bandgap polymers: an approach towards stabilized bulk heterojunction solar cells†

Philipp Knauer,^a Tobias Hahn,^b Anna Köhler^{bc} and Peter Strohriegl^{*ac}

A critical issue of bulk heterojunction (BHJ) solar cells is the instability of the morphology of the polymer:fullerene blend over long operation times. We report the synthesis of crosslinkable derivatives of the low bandgap polymer PFDTBT, poly(2,7-(9,9-dialkylfluorene)-*alt*-(5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole))), and the stabilization of BHJ solar cells by crosslinking. Oxetane units are attached to the polymer side chains as crosslinkable functional groups. We study the crosslinking of the polymers *via* cationic ring opening polymerization of the oxetanes and show that our materials rapidly form insoluble networks. Our materials also crosslink in the presence of fullerenes. We report for the first time that crosslinking takes place upon prolonged heating to 100 °C without any added initiator. The best efficiency and thermal stability are found in thermally crosslinked BHJ solar cells. After 30 hours at 100 °C, 65% of the initial efficiency are retained and no further decay is observed up to 100 hours.

Received 28th July 2016,
Accepted 10th October 2016

DOI: 10.1039/c6tc03214a

www.rsc.org/MaterialsC

1. Introduction

The bulk heterojunction (BHJ) is the most popular concept for the active layer of organic solar cells based on conjugated polymers.¹ Typically, a conjugated polymer and a low-molar mass fullerene derivative, such as PCBM, are mixed together.² However, such a donor acceptor blend only achieves its best solar cell performance if the morphology meets certain requirements: domains in the range of the exciton diffusion length of about 10 nm ensure that excitons can reach a donor–acceptor interface within their lifetime and separate into electrons and holes.³ Such domain sizes also result in a large donor–acceptor interface area.⁴ Furthermore, an ideal morphology comprises a bicontinuous network of donor and acceptor materials.⁵ This provides paths for both kinds of charge carriers towards the electrodes.

Obviously, controlling the morphology is the crucial point of the BHJ approach.⁶ Different strategies to control the blend morphology during device fabrication are known: the choice of solvent,⁷ solvent additives,^{8,9} thermal annealing¹⁰ or solvent vapor annealing¹¹ can help achieving an optimum morphology. However, this complex morphology is thermodynamically unstable and

prone to macrophase separation on a long timescale.¹² This effect is even enhanced if one component tends to crystallize.¹³ Once degradation of the nanoscale morphology occurs, the overall performance of an organic solar cell will drop significantly.¹²

In recent years, crosslinking emerged as an approach to freeze the morphology of a donor–acceptor blend and thus improve its long term stability.^{14,15} Basically, three concepts for crosslinking bulk heterojunction materials are known: crosslinking the donor polymer,^{16–20} crosslinking the acceptor,^{21,22} and crosslinking the donor and the acceptor.²³ In most cases crosslinking proceeds *via* functional groups attached to the side chains of the organic semiconducting materials. Bromide,²⁴ vinyl,²⁵ styryl,^{20,22} acrylate,²⁶ azide,^{27,28} and oxetane²⁹ are popular crosslinkable groups.

Among these, bromide and acrylate units crosslink by free radical mechanisms,³⁰ vinyl and styryl groups by cycloaddition or radical mechanisms, and azides *via* nitrenes.^{31,32} In this work, oxetane was chosen as the crosslinkable moiety. In this case crosslinking takes place by a cationic ring-opening polymerization (CROP).³³ The cationic mechanism is suitable for crosslinking in the presence of strongly electron accepting fullerene derivatives.

In the past we have worked on the crosslinking of polyfluorenes with acrylate groups.³⁴ Recently, we have reported that the diffusion of C₆₀ in polyfluorene can be slowed down by a factor of 1000 by crosslinking.³⁵ Here, we extended our work to crosslinkable donor acceptor type polymers and chose PFDTBT,

^a Macromolecular Chemistry I, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany. E-mail: peter.strohriegl@uni-bayreuth.de

^b Experimental Physics II, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

^c Bayreuth Institute of Macromolecular Science (BIMF), University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c6tc03214a

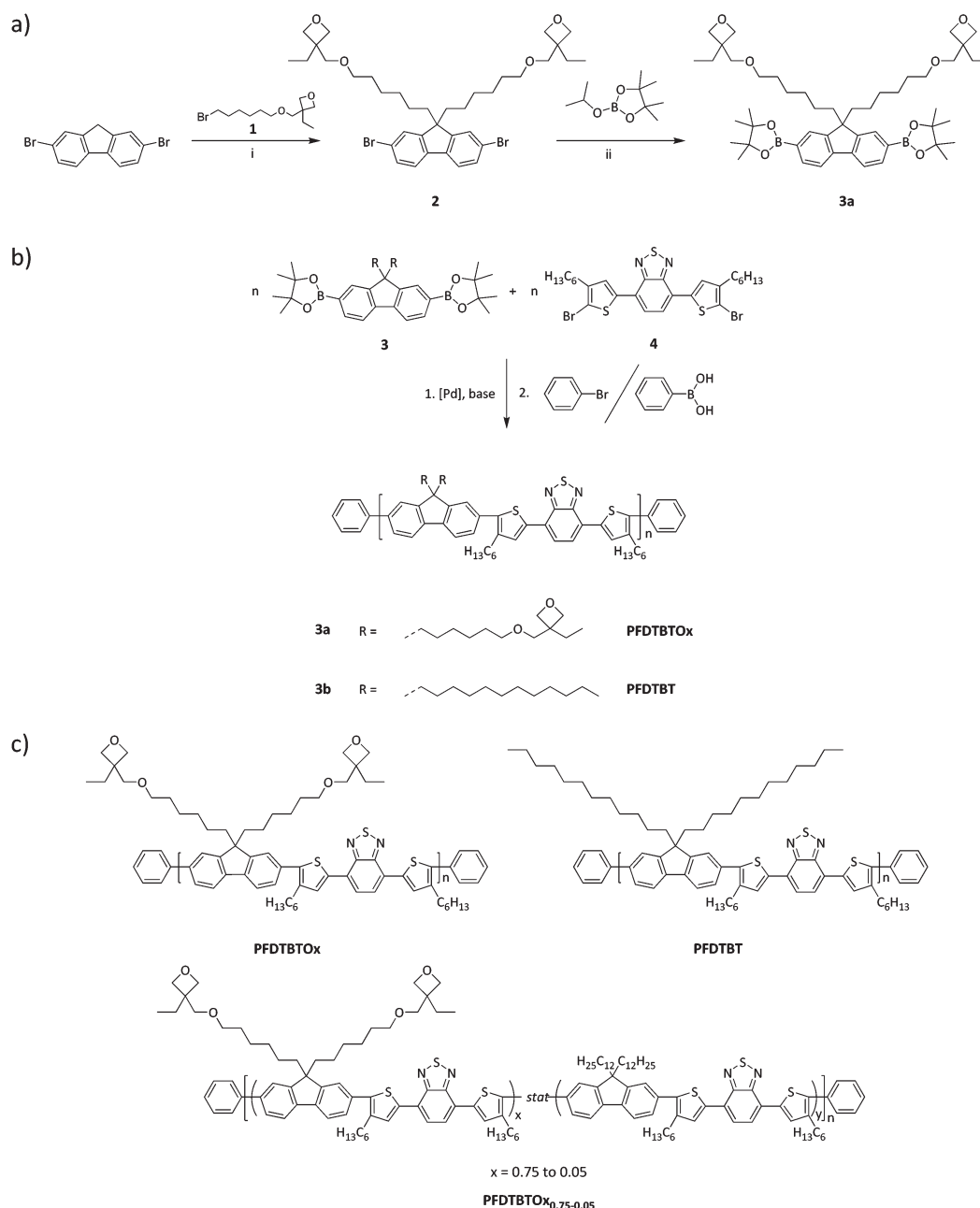


Fig. 1 (a) Synthesis of the crosslinkable fluorene monomer. Conditions: (i): DMSO, 50% NaOH, phase-transfer catalysts benzyltriethylammonium chloride and tetrabutylammonium chloride, 100 °C; (ii) THF, *n*-butyllithium, –78 °C. (b) Suzuki polycondensation. Conditions: toluene:water, Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, aliquat 336, reflux, 4 d. (c) Chemical structures of the crosslinkable PFDTBTOx, the non-crosslinkable reference polymer PFDTBT and copolymers with different amounts of crosslinkable groups.

poly(2,7-(9,9-dialkylfluorene)-*alt*-(5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole))), which has been used in organic solar cells.³⁶ The structure is modified with solubilizing side chains at the thiophene rings and with crosslinkable oxetane units attached to the side chains of the fluorene moiety (Fig. 1b). A series of polymers with different amounts of oxetane is synthesized and the crosslinking efficiency is assessed both for crosslinking upon exposure to trifluoroacetic acid (TFA) at 80 °C and for initiator-free crosslinking upon heating to 100 °C. The polymer with the highest number of oxetane groups is tested

in BHJ solar cells. In particular the thermal stability during annealing at 100 °C for up to 100 hours is investigated.

2. Results and discussion

2.1 Synthesis

The synthetic steps towards the crosslinkable fluorene monomer are shown in Fig. 1a. 3-(6-Bromohexyloxymethyl)-3-ethyloxetane **1** was synthesized from 3-ethyloxetanemethanol and

1,6-dibromohexane.³⁷ In a biphasic mixture of DMSO and NaOH, 2,7-dibromofluorene was deprotonated at the C-9 position and substituted with two oxetane chains to yield the fluorene derivative **2**. The crosslinkable fluorene monomer **3a** is obtained after reacting **2** with isopropoxyboronic acid pinacol ester. The purity of **3a** is crucial for the ensuing Suzuki polycondensation. Highly pure monomers were achieved by medium pressure liquid chromatography (MPLC). The second monomer, 4,7-bis(5-bromo-4-hexyl-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole, **4** was commercially available. Suzuki polycondensation of equimolar amounts of **3** and **4** was performed in a biphasic mixture of toluene and water with Pd(PPh₃)₄ as a catalyst. The polymer synthesis is shown in Fig. 1b. Following workup, the polymer was purified by Soxhlet extraction with a sequence of solvents, acetone, hexane, and toluene. Due to the side chains at the thiophenes the polymer is highly soluble. For the experiments in this work, the hexane fractions were used.

As a reference material a non-crosslinkable PFDTBT with dodecyl chains at the fluorene unit was synthesized by the same procedure. The chemical structures of both materials are shown in Fig. 1c. From size exclusion chromatography (SEC) (Fig. 2a) the molecular weights of the polymers were determined. The molecular weights of PFDTBTOx (\overline{M}_n 14 800 g mol⁻¹, \overline{M}_w 37 900 g mol⁻¹) and the

Table 1 A series of low bandgap polymers with varying amounts of crosslinkable oxetane groups. The index *x* represents the crosslinkable fluorene monomer, and the index *y* represents the non-crosslinkable didodecylfluorene monomer

	Feed ratio		Found in polymers ^a		Molecular weight ^b	
	3a	3b	<i>x</i>	<i>y</i>	\overline{M}_n [g mol ⁻¹]	\overline{M}_w [g mol ⁻¹]
PFDTBTOx	1	0	1	0	14 800	37 900
PFDTBTOx _{0.75}	0.75	0.25	0.76	0.24	14 200	33 400
PFDTBTOx _{0.50}	0.50	0.50	0.52	0.48	6200	13 200
PFDTBTOx _{0.25}	0.25	0.75	0.25	0.75	12 500	22 500
PFDTBTOx _{0.10}	0.10	0.90	0.10	0.90	11 800	24 000
PFDTBTOx _{0.05}	0.05	0.95	0.04	0.96	11 000	21 100
PFDTBT	0	1	0	1	11 500	24 400

^a The amount of *x* and *y* was determined from ¹H NMR spectra based on the integrals of the singlet at 3.45 ppm and the multiplet between 7.30 and 8.15 ppm. (For NMR data refer the experimental part.)

^b Determined from SEC, eluent: THF, \overline{M}_n and \overline{M}_w were calculated from polystyrene calibration.

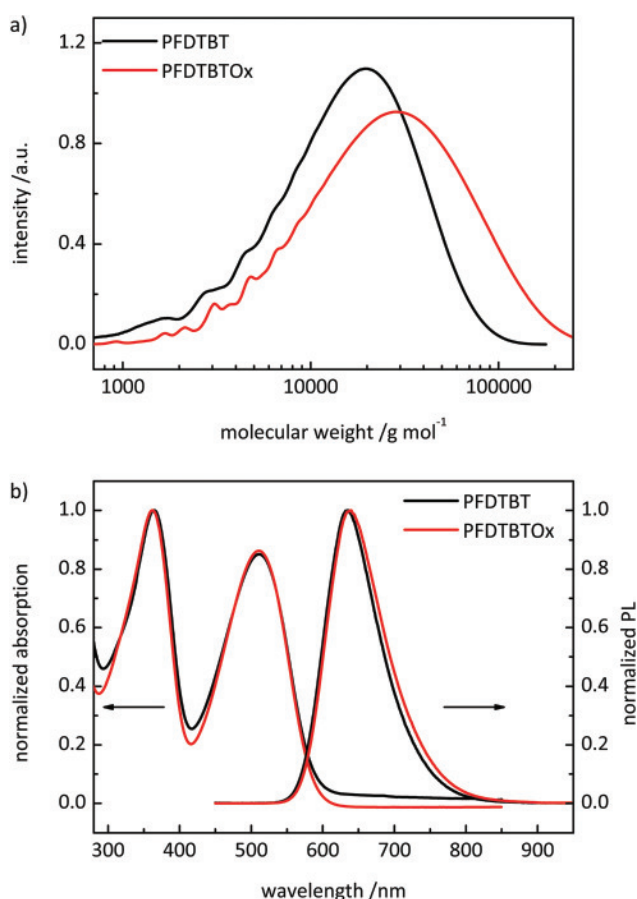


Fig. 2 Characterization of the crosslinkable low bandgap polymer PFDTBTOx and the reference polymer PFDTBT. (a) SEC traces. Eluent: THF, polystyrene calibration. (b) Absorption and photoluminescence (PL) spectra from THF solutions ($c = 10^{-3}$ mg ml⁻¹).

reference PFDTBT (\overline{M}_n 11 500 g mol⁻¹, \overline{M}_w 24 000 g mol⁻¹) are within the same range. UV-Vis absorption and photoluminescence spectra of PFDTBTOx and PFDTBT are almost identical. Only a small red-shift is visible in the photoluminescence spectrum of PFDTBTOx (Fig. 2b). Both materials are thermally stable up to 400 °C in an inert atmosphere.

By the same procedure a series of polymers with varying amounts of crosslinkable groups was synthesized by copolymerization of the oxetane functionalized fluorene monomer **3a** and the non-functionalized fluorene monomer **3b** with **4**. The structure of these polymers is shown in Fig. 1c. Table 1 lists the monomer feed ratios and the molecular weights of the polymers from this work.

The molecular weights of the polymers from this series are within the same range, except for PFDTBTOx_{0.50} which has a lower molecular weight. From ¹H NMR spectra the amount of oxetane containing fluorene units in the polymers is calculated. In all the cases the amount of oxetane containing fluorene units found in the copolymers is very close to the number expected from the feed ratios.

2.2 Crosslinking

The crosslinking process of PFDTBTOx was carefully investigated. Solubility tests were performed as a measure for the success of the crosslinking reaction. This experiment compares the optical density of PFDTBTOx films before and after crosslinking and after rinsing with solvent. Film retention of 100% indicates that every polymer chain of the sample has become a part of an insoluble network.

Typically, photoacid generators (PAGs) provide protons for the initiation of the CROP of oxetanes.³⁸ A schematic representation of the formation of polyethers by ring-opening polymerization of oxetanes is shown in the ESI† (Fig. S1).³⁹ Following the activation of the PAGs by UV irradiation, the actual crosslinking reactions take place during a curing step at elevated temperature. Insoluble films of PFDTBTOx were achieved using 5 wt% of diphenyliodonium perfluorobutyl sulfonate. With 1 wt%

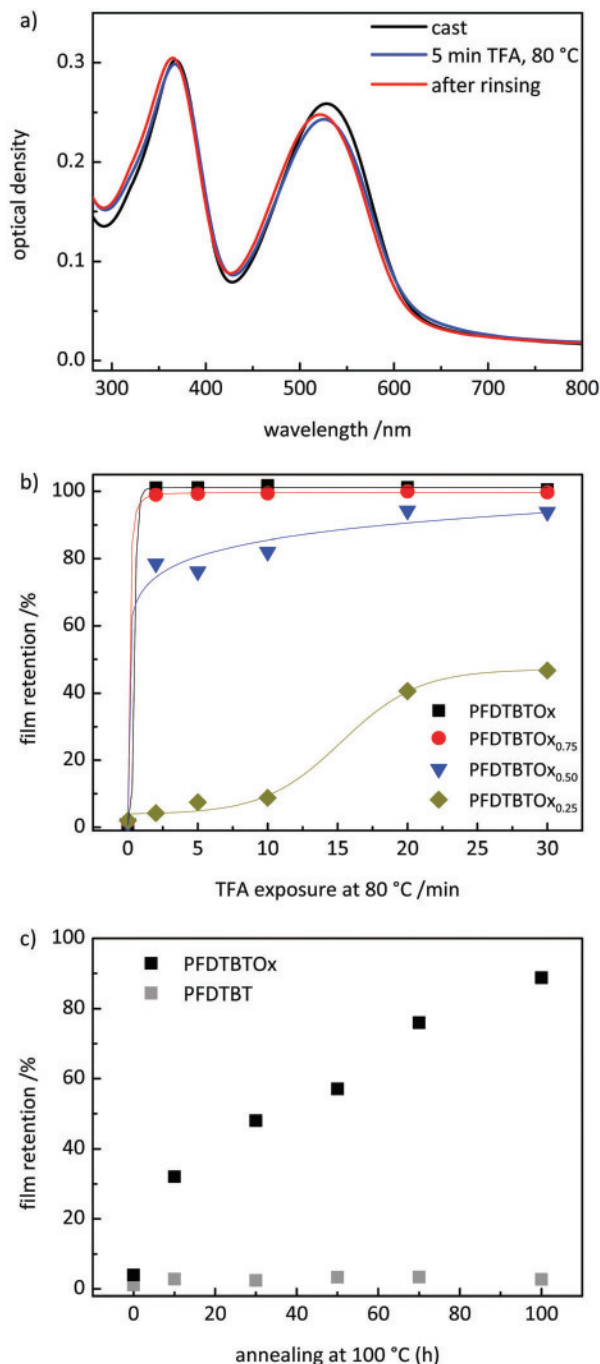


Fig. 3 Crosslinking initiated by TFA vapor (a and b) and by thermal crosslinking (c). (a) Absorption spectra of 80 nm thick films of PFDTBTOx as cast, after 5 minutes of exposure to TFA vapour at 80 °C, and after subsequently being rinsed in toluene. Insoluble films of PFDTBTOx are achieved after exposure to TFA vapor at 80 °C for five minutes. (b) Kinetics of crosslinking from solubility tests. Film retention was calculated from the optical density of films before and after rinsing with THF. Lines are only guides to the eye. (c) Kinetics of thermal crosslinking from solubility tests for annealing times up to 100 h.

PAGs only partially insoluble films were formed even after curing at 150 °C.

A very efficient initiator for the CROP is trifluoroacetic acid (TFA).¹⁷ This strategy combines a number of advantages

compared to PAGs: the samples are prepared from plain polymer solutions without any photolabile component, which needs to be taken care of during processing. The low boiling point of 78 °C and the high vapor pressure of TFA help saturating the thin sample with protons even at comparably low temperatures. This means that residual TFA can easily be removed from the films by a simple vacuum treatment. Treating PFDTBTOx with TFA vapor at 100 °C for five minutes resulted in the formation of insoluble films. The same results were achieved after reducing the temperature to 80 °C (boiling point of TFA is 78 °C). UV-Vis spectra of the corresponding solubility test are shown in Fig. 3a. After experiencing that TFA vapor rapidly leads to the formation of insoluble films of PFDTBTOx, we studied the kinetics of crosslinking in detail. Therefore, crosslinking experiments with PFDTBTOx_{0.75}, PFDTBTOx_{0.50}, and PFDTBTOx_{0.25} were performed. Polymer films were exposed to TFA vapor at 80 °C for 2, 5, 10, 20, and 30 minutes. The kinetics are shown in Fig. 3b.

Polymers with high densities of oxetane groups, PFDTBTOx and PFDTBTOx_{0.75}, almost immediately form insoluble networks upon exposure to TFA. With PFDTBTOx_{0.50} 80% film retention is achieved already after short exposure times. After 20 and 30 minutes these samples are more than 90% insoluble. The molecular weight of PFDTBTOx_{0.50} is significantly lower (\overline{M}_n 6800 g mol⁻¹) compared to the other polymers of this series. Consequently, it is very likely that particularly the very short polymer chains do not contain enough crosslinkable groups. In the case of such low molecular weight polymers even their formation without any crosslinkable groups cannot be ruled out. In PFDTBTOx_{0.25}, exposure times of 10 minutes and below do not result in any significant crosslinking; more than 90% of the films remain soluble. In this case a longer exposure time to TFA vapor helps to crosslink at least parts of the films, resulting in 50% film retention after 30 minutes. We found that our oxetane containing polymer PFDTBTOx forms partially insoluble films upon annealing for longer times, even without exposure to TFA vapor (Fig. 3c). After 10 hours at 100 °C, 30% film retention is observed. With longer annealing times the film retention is increased to more than 80% after 100 hours. This behavior is not observed for the PFDTBT reference. Consequently, we attribute this effect in PFDTBTOx to a thermally activated crosslinking of the oxetane groups which to our knowledge has not been reported earlier.

With respect to its application in BHJ solar cells the crosslinking of PFDTBTOx in blends with PCBM was investigated. As described for the neat polymer, solubility tests were conducted. Already after short exposure times (5 minutes at 80 °C) to TFA vapor an insoluble polymer network is formed. PCBM is not involved in the crosslinking reaction and is washed off during solvent rinsing. Spectra from this experiment can be found in Fig. S2 of the ESI.†

Prior to the fabrication of solar cells the thermal stability of polymer:PCBM blends was investigated. Therefore, blends of PFDTBTOx:PCBM and PFDTBT:PCBM were cast on glass slides. The films were annealed at 100 °C under an inert atmosphere for 15 minutes, 75 minutes, 8 hours, 30 hours, and 100 hours. After each step, the samples were checked for the presence of

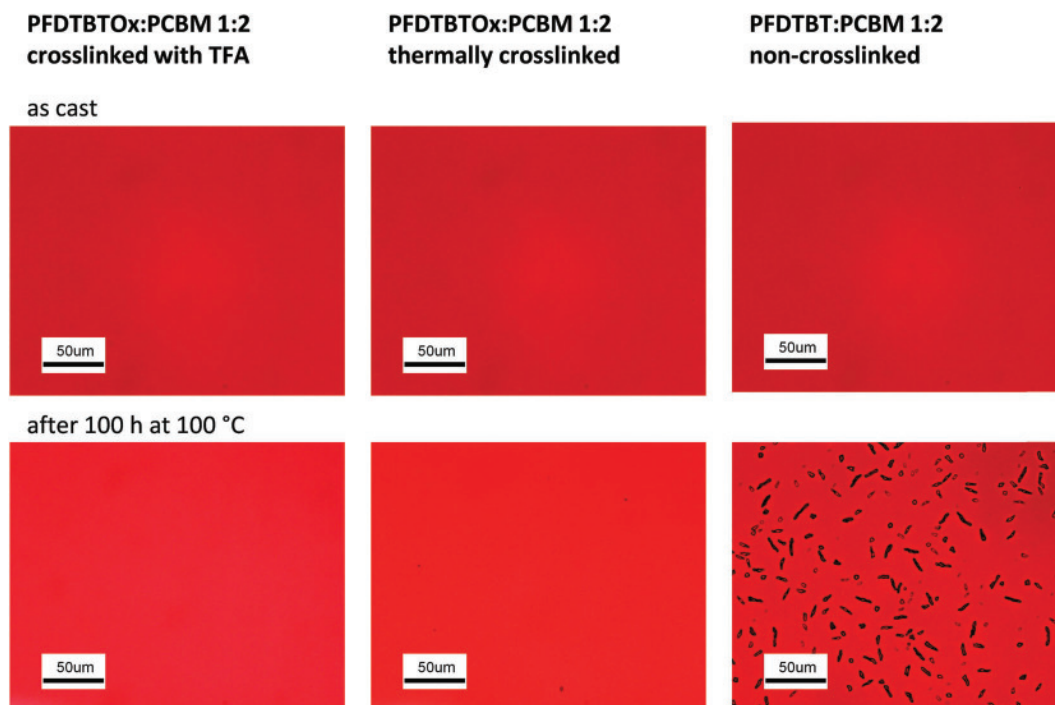


Fig. 4 Optical micrographs of polymer :PCBM 1 : 2 blends immediately after preparation and after annealing for 100 h. Crosslinked PFDTBTOx:PCBM (left column) is compared with PFDTBTOx:PCBM that was not exposed to TFA vapor (middle). The right column shows the non-crosslinkable reference PFDTBT. For enlarged pictures see Fig. S3 to S5 of the ESI.†

PCBM aggregates using polarization microscopy. We compared PFDTBTOx:PCBM blends that were crosslinked in TFA vapor prior to annealing with blends that were not exposed to TFA vapor. Furthermore, blends of the non-crosslinkable reference PFDTBT were analyzed. The micrographs of the polymer :PCBM 1 : 2 blends after annealing for 100 hours are shown in Fig. 4. Within the resolution of the optical microscope no aggregates can be observed in the initial state of the three samples. In the crosslinked blend shown in the left column, no aggregates can be observed for annealing times of up to 100 hours. For the PFDTBT:PCBM blend shown in the right column, a small number of aggregates can be seen in an optical microscope after 8 hours, with more aggregates appearing after 30 hours.

The stabilizing effect of crosslinking on the morphology of the low bandgap polymer:PCBM blend becomes evident from the micrographs. Furthermore, the initially non-crosslinked PFDTBTOx:PCBM seems to be much more stable than the PFDTBT:PCBM reference.

We attribute this stabilization to thermal crosslinking of the oxetane groups in PFDTBTOx. In solubility tests (Fig. 3c) we observed almost insoluble films of PFDTBTOx after annealing at 100 °C for 100 hours even without a cationic initiator.

2.3 Accelerated aging

To investigate the influence of crosslinking on the long-term stability of BHJ solar cells, accelerated aging tests were performed. In such an experiment a change in the device characteristics after long operation times is simulated. As described above, stabilizing

the morphology is a crucial point for the long-term stability of BHJ solar cells. For a polymer:PCBM blend an initially optimized morphology is likely to deteriorate by diffusion of the low-molar mass fullerene leading to the formation of large aggregates of PCBM. However, PCBM diffusion is rather slow at room temperature. In an accelerated aging experiment, diffusion is increased by annealing the samples at elevated temperatures. Thus, the behavior of solar cells at long operation times can be simulated in a reasonable time. In this work, 100 °C was chosen as the temperature for the annealing process. This temperature is high enough to accelerate PCBM diffusion yet low enough to prevent thermal degradation of the active materials.

For the accelerated aging experiments BHJ solar cells of the crosslinked PFDTBTOx were compared with the non-crosslinked PFDTBTOx and with the reference polymer PFDTBT. We choose the polymer with two oxetane groups in each repeat unit to obtain a densely crosslinked network. The high crosslinking density is expected to clearly demonstrate the stabilizing effect. Polymer :PCBM ratios of 1 : 2 were investigated. This means that BHJ solar cells consist of 66 wt% of low molar mass PCBM in the polymer matrix. The steps of the accelerated aging experiment are illustrated in Fig. 5.

To monitor the development of the solar cell performance during annealing, current–voltage curves were recorded under an inert atmosphere after 15 minutes, 60 minutes, 8 hours, 30 hours, and 100 hours of thermal treatment at 100 °C. For each material combination four solar cells were measured. The J - V curves are shown in Fig. S6 of the ESI.† From the current–voltage characteristics the PCEs were calculated at every time

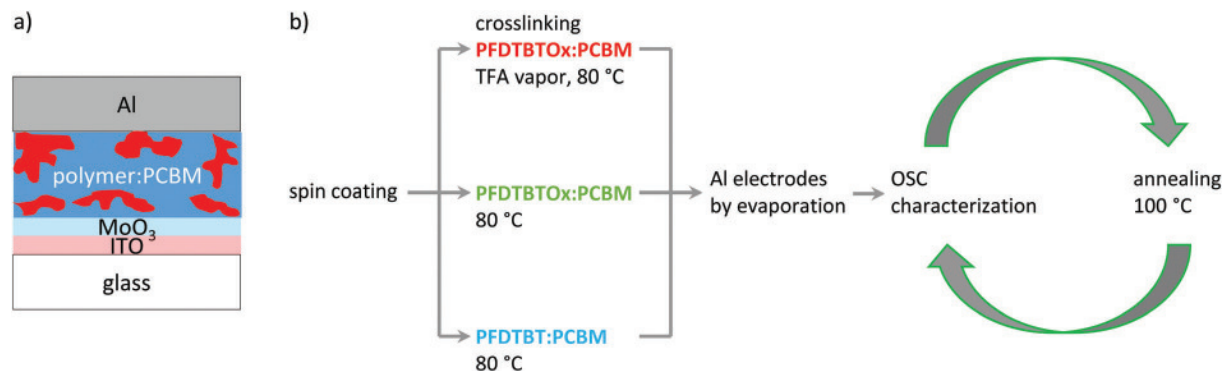


Fig. 5 Accelerated aging experiment. (a) The layer structure employed. (b) Sequence of steps for device fabrication, characterization and annealing. After spin-coating, the blends were heated to 80 °C and, in one case, the blend of PFDTBTOx:PCBM was exposed to TFA vapor. For the second PFDTBTOx:PCBM blend and the PFDTBT:PCBM reference, TFA treatment was omitted. The aluminum electrodes were evaporated in the final step. The organic solar cells were then measured, annealed at 100 °C for a certain time, and remeasured. For all three types of organic solar cells a polymer : PCBM blend ratio of 1 : 2 was investigated.

step and the stability plots of the four individual cells are shown in Fig. S7 (ESI†).

Distinct changes are observed already at short annealing times. Thus, the development of the PCE for the first 60 minutes is discussed first (Fig. 6a and b). It can be seen that for the 1 : 2 blend of PFDTBT and PFDTBTOx the initial efficiencies are different. PFDTBT shows the highest efficiency of 0.65% followed by the non-crosslinked PFDTBTOx blend with 0.50%. We attribute this difference to the incorporation of the crosslinkable oxetane groups. We are aware of reports in the literature that the incorporation of a large number of crosslinkable groups leads to somewhat reduced initial device performance due to the disturbed packing of the chromophores.^{17,40} For the crosslinked PFDTBTOx blend the initial efficiency is even lower (0.25%), yet it increases to the value of the non-crosslinked PFDTBTOx sample within 15 minutes of annealing. Looking at the development over the entire annealing time of 100 hours (Fig. 6c and d), the PCEs of the crosslinked devices reach their maxima after 15 minutes and start to decrease afterwards. The initial PCE is reached after approximately 18 hours. After 100 hours of annealing at 100 °C, the crosslinked devices retain 65% of their initial efficiency.

In the case of the thermally crosslinked PFDTBTOx devices, the most significant loss of efficiency occurs within the first eight hours of annealing. By comparison with Fig. 3c one can see that this is the time period until about one-third of the film is crosslinked. At longer times the decay is slowed down, and the PCE saturates at around 65% of the starting value. In the normalized graphs the TFA crosslinked and thermally crosslinked PFDTBTOx samples saturate at the same value for long annealing times of 100 hours.

Compared with the PFDTBTOx based devices, the solar cells comprising the PFDTBT reference polymer without crosslinkable oxetane groups behave differently. The PCE of the 1 : 2 blend device decays stepwise and no saturation is observed. Between 30 and 100 hours of annealing the most significant loss of efficiency is visible. It is noteworthy that the non-crosslinked samples, PFDTBT, show significant sample-to-sample variation,

in particular within the first 40 hours. The largest variation occurs after 1 hour, when the PCE is $(0.55 \pm 0.10)\%$, *i.e.* the error is about 20% of the mean value. In contrast, the TFA crosslinked and the thermally crosslinked samples PFDTBTOx (x-linked) and PFDTBTOx, scatter significantly less around their mean value. For example, after 1 hour, a mean PCE of $(0.34 \pm 0.01)\%$ is obtained for PFDTBTOx, *i.e.* the error is about 3% of the mean value. We attribute the variation in the PCE of the non-crosslinked sample to arbitrary variations in the blend morphology, *i.e.* to differences in the phase separation and percolation pathways. The reduced sample-to-sample variation in the thermally crosslinked or chemically crosslinked samples therefore seems to suggest a more reproducible blend morphology upon crosslinking.

In summary, the PCEs of PFDTBT and PFDTBTOx blends behave differently upon annealing at 100 °C. While the efficiencies of the PFDTBT reference blends decay significantly to low efficiencies, the PCEs of PFDTBTOx blends stabilize after 30 hours. For longer annealing times up to 100 hours only small changes can be observed for both PFDTBTOx samples. This behavior can be attributed to stabilization by crosslinking the polymer in the blend. Thermal crosslinking by annealing for longer times seems to be an interesting possibility to stabilize blend solar cells without reducing the efficiency by the crosslinking process itself. Fig. 6c shows that the efficiency of the initially non-crosslinked PFDTBTOx blend is higher than that of the PFDTBT blend and the same as that of the crosslinked PFDTBTOx blend after 100 hours of annealing at 100 °C.

A crosslinked polymer network can lower the diffusivity of the PCBM molecules,³⁵ thus preventing the aggregation of PCBM. We expect that the morphology of the crosslinked bulk heterojunctions is retained during accelerated aging, and consequently the efficiency is not further reduced.

2.4 Discussion

The accelerated aging experiments at 100 °C clearly showed that crosslinking of PFDTBTOx results in more stable BHJ solar cells. However, we experienced that the structural modification of PFDTBT by introducing oxetane groups reduces the solar cell

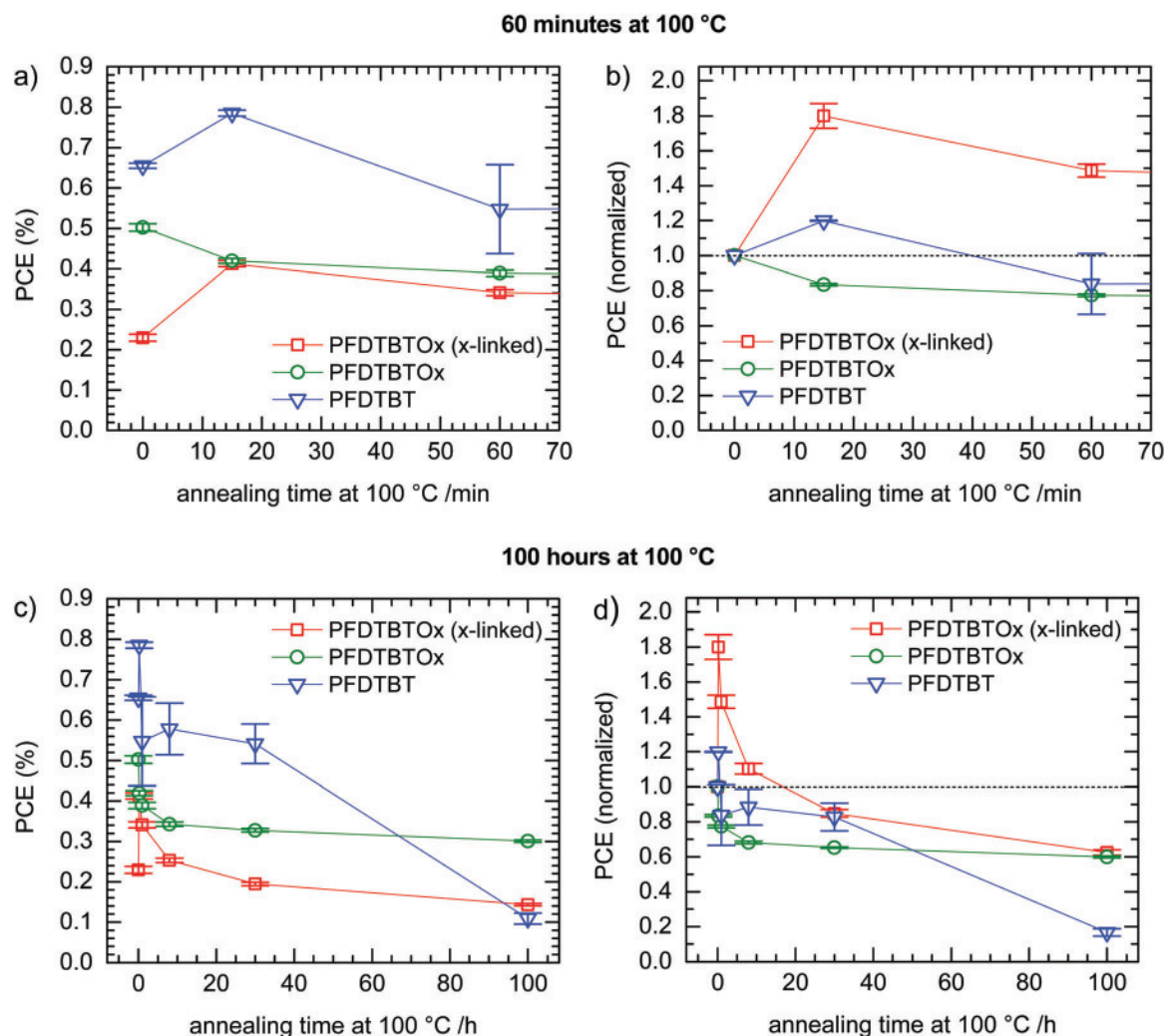


Fig. 6 Development of the PCE for the TFA crosslinked PFDTBTOx, thermally crosslinked PFDTBTOx and non-crosslinkable PFDTBT in a 1:2 blend ratio with PCBM. At the top the PCE during the first 60 minutes of annealing at 100 °C is displayed. At the bottom the development for up to 100 hours at 100 °C is shown. Absolute PCE values are shown on the left (a and c). On the right the relative PCE normalized to the starting value is displayed (b and d). For each system four different cells were measured. The error bars indicate the standard error obtained from four different devices, lines serve as the guide to the eye.

efficiency (ESI,† Fig. S6). This is in accordance with comparable work from the literature dealing with crosslinkable low bandgap polymers.^{16,17,40} In the studies of Carlé and Yau the number of crosslinkable groups in these polymers is distinctly lower than that in PFDTBTOx. Carlé *et al.* compared different functional groups for crosslinking BHJ blends. Using a photoacid generator as an initiator for the cationic ring opening of oxetanes they crosslinked the low bandgap polymer TQ-oxetane:PCBM in 1:1 blends.¹⁶ In an accelerated aging experiment at 100 °C for up to 50 hours the power conversion efficiency dropped to 50% of the initial value. Our PFDTBTOx system retains 65% of power conversion efficiency after 100 hours of annealing at 100 °C, even with a higher PCBM content (polymer:PCBM 1:2). We attribute this to the higher number of oxetane groups and thus a higher crosslinking density in PFDTBTOx. Yau *et al.* tested the oxetane functionalized low bandgap polymer PDTG-TPD-Ox in BHJ solar cells with PC₇₀BM.¹⁷ For

their stability studies they used copolymers with 0.2 oxetane groups per repeat unit. The development of the solar cell efficiency at 120 °C was monitored only in a time range of 30 minutes. We tested our devices for a much longer time period of 100 hours, which provides a more detailed insight into their long-term stability.

Importantly, we observed that the oxetane units in PFDTBTOx undergo a thermal crosslinking upon heating for a prolonged time. Among all samples investigated, the thermally crosslinked BHJ cells exhibit both the highest efficiencies and the best stability after 100 hours. This is particularly important since, in organic solar cells, an initiator-free crosslinking avoids the decomposition products of the initiator in the active layer, which might have a detrimental effect on the device performance, *e.g.* by acting as an electron trap or a quenching site.

In a recent paper Chen *et al.* investigated thermally crosslinked BHJ cells made from the donor acceptor polymer PBDTPD with

very low amounts of crosslinkable vinyl groups.⁴⁰ For an optimized cell with 0.05 vinyl groups per repeat unit they demonstrated a stabilization process when the cells are annealed at 150 °C. Nevertheless, the solar cell efficiency still decreases after 40 hours. In contrast to this, for our thermally crosslinked PFDTBT₀x cells the efficiency remains constant from 8 up to 100 hours (Fig. 6c).

Our results combined with the literature cited above demonstrate that crosslinking plays an important role in the stabilization of BHJ solar cells. In most cases crosslinkable groups are intentionally added to a given low bandgap polymer structure. In one particular case crosslinking might also be the reason for the good long-term stability observed in BHJ cells from the well-known low bandgap polymer PCDTBT.⁴¹ Tournebize *et al.* described unintentional crosslinking in PCDTBT:PCBM blends.³⁰ They proposed that photoinduced cleavage of the alkyl group at the carbazole nitrogen leads to carbazolyl radicals. Subsequently, these polymer radicals undergo reactions with other polymer chains or with the electron acceptor PCBM which lead to the formation of a network.³⁰ This crosslinking is specific only for the carbazole containing PCDTBT. In contrast, the addition of crosslinkable groups is a more general approach, in particular as it involves the moieties on the side chain and not on the electronically active main chain, and it can be applied to all donor-acceptor type polymers.

3. Conclusion

In this work, we present the synthesis of oxetane functionalized PFDTBT low bandgap polymers termed PFDTBT₀x. We show that these polymers form insoluble networks upon crosslinking. Moreover, we find that crosslinking can be obtained not only by exposure to TFA vapor at 80 °C but also thermally by heating to 100 °C without any added initiator. Initiator-free crosslinking is particularly attractive as it avoids the formation of decomposition products, and thus potential electron traps and quenching sites, from the initiator. Furthermore, we show that PFDTBT₀x also crosslinks in the presence of PCBM. We demonstrate the stabilization of BHJ solar cells by crosslinking the low bandgap polymer. In accelerated aging experiments we investigated the device stability upon annealing at 100 °C for times up to 100 hours. We used blends with a ratio of 1 : 2 and followed the device performance during annealing. Stabilization was clearly observed in crosslinked BHJ cells compared to cells comprising the non-crosslinkable reference polymer. The best efficiency and thermal stability were observed for the thermally crosslinked BHJ solar cells. After 30 hours at 100 °C, almost 65% of the initial efficiency are retained and no further decay is observed up to 100 hours.

4. Experimental

Materials and methods

The starting materials were purchased from ABCR (2,7-dibromofluorene, 3-ethyl-3-oxetanemethanol), Acros Organics (Aliquat 336, benzyltriethylammonium chloride, bromobenzene, *n*-butyllithium, 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, Pd(PPh₃)₄),

Fluka (phenylboronic acid, tetrabutylammonium chloride), Hedinger (NaOH), Carl Roth (Na₂SO₄, Na₂CO₃, tetrabutylammonium bromide), and Sigma Aldrich (1,6-dibromohexane, 1-dodecylbromide) and used as received. Dry solvents were purchased from Acros Organics. Monomer 4 (4,7-bis(5-bromo-4-hexyl-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole) was purchased from SunaTech Inc. and used without further purification.

¹H NMR spectra were recorded on a Bruker AC spectrometer (300 MHz) at room temperature using CDCl₃ as solvent. Mass spectrometry (MS) data were obtained from a FINNIGAN MAT 8500 instrument. Molecular weights were determined by size exclusion chromatography (SEC) using a Waters 515-HPLC pump with stabilized THF as the eluent at a flow rate of 0.5 ml min⁻¹. The array of columns consisted of a guard column (Varian, 50 × 0.75 cm, ResiPore particle size 3 μm) and two separation columns (Varian, 300 × 0.75 cm, ResiPore particle size 3 μm). The compounds were monitored using a Waters UV detector at 254 nm. As an internal standard 1,2-dichlorobenzene was added. Number average (\overline{M}_n) and weight average (\overline{M}_w) molecular weights were calculated based on calibration with a polystyrene standard. Thermogravimetric analysis (TGA) measurements were performed on a Mettler Toledo TGA/SDTA 851e at a heating rate of 10 K min⁻¹ under nitrogen flow. UV/Vis spectra of solutions (THF, concentration 10⁻³ mg ml⁻¹) and thin films were recorded on a JASCO V-670 spectrophotometer at room temperature. Photoluminescence (PL) spectra were collected from a JASCO FP-8600 spectrofluorometer from solutions (THF, concentration 10⁻³ mg ml⁻¹) and thin films with nitrogen as purge gas. Polarized light microscopy was performed using a Nikon DIAPHOT 300 optical microscope. Optical micrographs were recorded by a Nikon ACT-1 software using a Nikon DMX1200 digital camera.

Crosslinking experiments were run using a photoacid generator (PAG) or trifluoroacetic acid (TFA) vapor as an initiator. To monitor the progress of crosslinking, solubility tests were executed. The photoacid generator DPI-109 was purchased from Midori Kagaku Co. Ltd and used without purification. Trifluoroacetic acid was purchased from Acros Organics.

For crosslinking in TFA vapor, films with a thickness of about 80 nm were prepared by spin coating on glass substrates. Polymer solutions (15 mg ml⁻¹) and solutions of polymer:PCBM (1:2 by weight, 30 mg ml⁻¹) in chlorobenzene were filtered through 0.20 μm Teflon filters. After spin coating, the films were dried in a vacuum at 60 °C. UV/Vis absorption spectra were recorded before crosslinking. For crosslinking, the samples were placed on a hot plate equipped with a glass cover, which was flushed with argon, and a glass dish, in which trifluoroacetic acid (2 ml) was added. Crosslinking experiments were performed at 80 °C and 100 °C for five to 60 minutes. Residual TFA was removed from the samples by storage in a vacuum for 60 minutes. Afterwards, UV/Vis absorption spectra were recorded. The films were rinsed with THF for 30 seconds and dried in air. Ultimately, UV/Vis absorption spectra were recorded.

Bulk heterojunction organic solar cell devices were fabricated on structured glass substrates coated with indium tin oxide (ITO). A circular active area (7.07 mm²) was defined on top of the ITO

layer using a photoresist (AZ 1518, supplier: Microchemicals).⁴² On the active area, a 15 nm thick layer of MoO₃ (Sigma Aldrich) was added by vacuum evaporation. The MoO₃ layer ensures a low dark current and a good diode behavior.

The active layer was applied by spin coating. From chlorobenzene solutions (20 mg ml⁻¹), 80 nm thick layers of the polymer:PCBM blends were cast. PCBM (99.5% purity, Sigma Aldrich) was used as an acceptor in the blend. PCBM and polymer solutions (20 mg ml⁻¹) were produced separately, filtered through a 0.4 μm Teflon filter and mixed in a 1 : 2 ratio. The layer thicknesses of the blends for each polymer were controlled with a Dektak (Veeco) profilometer directly on the device. Optionally, crosslinking in TFA vapor was performed in an argon glovebox at 80 °C for 20 minutes (5 minutes heating up, 15 minutes exposure to TFA vapor). The reference solar cells were annealed for the same time and temperature (20 minutes, 80 °C) in a TFA vapor free nitrogen atmosphere for comparability purposes. The devices were put under vacuum in the evaporation chamber for 10 hours at 10⁻⁷ mbar until the evaporation was started. We took special care to avoid contact between the TFA crosslinked samples and the other solar cells to avoid cross-contamination with TFA. Finally, a 100 nm thick aluminium cathode was vacuum evaporated.

Current-voltage characteristics under AM1.5 sunlight conditions were measured with a Newport sun simulator and an appropriate vacuum condition sample holder to prevent oxygen degradation of the device during the measurement. For solar cell measurements a Keithley 238 source-measure-unit was used.

Accelerated aging was realized by annealing the solar cells at 100 °C on a hot plate in a nitrogen glovebox. Prior to the first annealing step, the efficiencies of all devices were measured. After every annealing time step, all devices were measured again and brought back to the hot plate in the glovebox. The annealing times given in the text are total annealing times, respectively. Using the vacuum condition sample holder, an oxygen free transport of the devices from the glovebox to the sun simulator was guaranteed.

The standard error *s* in Fig. 6 was determined from the values *x_i*, obtained by measuring four independently prepared

samples according to $s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$.

Synthesis

3-(6-Bromohexyloxymethyl)-3-ethyloxetane 1. The reactants 3-ethyl-3-oxetanemethanol (5.81 g, 50.00 mmol) and 1,6-dibromohexane (36.60 g, 150.00 mmol), and the phase-transfer catalyst tetrabutylammonium bromide (0.80 g, 2.50 mmol) were dissolved in hexane (200 ml). After the addition of a 45% NaOH (28 ml), the mixture was heated to reflux for 16 hours. The solution was poured into ice water and extracted with hexane. The combined hexane phases were washed with water and dried over magnesium sulfate. Following the removal of the solvent, the crude product was purified by column chromatography (gradient hexane → THF). Excess 1,6-dibromohexane was eluted with hexane before the

product was eluted with THF. The solvent was removed, and 3-(6-bromohexyloxymethyl)-3-ethyloxetane (11.13 g, 39.86 mmol, 80%) was obtained as a colorless liquid. EI-MS (*m/z*, %): calculated for C₁₂H₂₃BrO₂ 279.21; found 248 (M⁺ - C₂H₅, 40%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 0.86 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, -CH₃), 1.32–1.50 (m, 4H, -CH₂-), 1.58 (qui, *J* = 6.6 Hz, 2H, -CH₂-CH₂-O), 1.72 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H, -CH₂-CH₃), 1.85 (qui, *J* = 6.6 Hz, 2H, Br-CH₂-CH₂-), 3.36–3.47 (m, 4H, Br-CH₂-...-CH₂-O), 3.51 (s, 2H, -O-CH₂-oxetane), 4.36, 4.43 (2d, *J* = 5.8 Hz, 2 × 2H oxetane CH₂).

2,7-Dibromo-9,9-bis(hexyl-6,1-diyl)bis(oxymethyl-3-ethyloxetane)-fluorene 2. A solution of 2,7-dibromofluorene (2.00 g, 6.17 mmol) and the phase-transfer catalysts benzyltriethylammonium chloride (0.06 g, 0.35 mmol) and tetrabutylammonium chloride (0.07 g, 0.35 mmol) in DMSO (45 ml) was flushed with argon for 30 minutes. Under argon 20 ml of 50% NaOH solution were added dropwise. After stirring for 20 minutes, 3-(6-bromohexyloxymethyl)-3-ethyloxetane (5.24 g, 18.51 mmol) was added dropwise. The mixture was heated to reflux for 20 hours. After cooling to room temperature, the solution was poured into ice water and extracted with diethyl ether. The combined ether phases were washed with water and dried over sodium sulfate. The solvent was removed, and the crude product was purified by flash chromatography (eluent hexane/ethyl acetate 3 : 1) yielding 2,7-dibromo-9,9-bis(hexyl-6,1-diyl)bis(oxymethyl-3-ethyloxetane)-fluorene (3.10 g, 4.30 mmol, 70%) as a yellowish oil. EI-MS (*m/z*, %): calculated for C₃₇H₅₂Br₂O₄ 720.61; found 720 (M⁺, 100%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 0.48–0.64 (bs, 4H, Ar-CH₂-CH₂-), 0.84 (t, *J* = 7.5 Hz, -CH₃), 1.00–1.16 (m, 8H, -CH₂-), 1.32–1.45 (m, 4H, -CH₂-), 1.70 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H, -CH₂-CH₃), 1.87–1.96 (m, 4H, Ar-CH₂-), 3.33 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, -CH₂-O-), 3.46 (s, 4H, -O-CH₂-oxetane), 4.35, 4.41 (2d, *J* = 5.8 Hz, 2 × 4H, oxetane CH₂), 7.41–7.56 (m, 6H, Ar-H).

2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)-9,9-bis(hexyl-6,1-diyl)bis(oxymethyl-3-ethyloxetane)-fluorene 3. A solution of 2,7-dibromo-9,9-bis(hexyl-6,1-diyl)bis(oxymethyl-3-ethyloxetane)-fluorene (0.98 g, 1.36 mmol) in dry THF (30 ml) was cooled to -78 °C. At -78 °C *n*-butyllithium (1.6 M solution in hexane, 1.87 ml, 2.99 mmol) was added slowly. The solution was stirred at -78 °C for 30 minutes before 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (0.61 g, 3.26 mmol) was added slowly. The reaction mixture was kept at -78 °C for another hour and was allowed to warm to room temperature overnight. It was poured into ice water and extracted with diethyl ether. The combined ether phases were washed with a saturated NaCl solution and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed, and the crude product was purified by MPLC (eluent hexane/ethyl acetate 3 : 2) yielding 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)-9,9-bis(hexyl-6,1-diyl)bis(oxymethyl-3-ethyloxetane)-fluorene (0.63 g, 0.78 mmol, 57%) as a colorless solid. EI-MS (*m/z*, %): calculated for C₄₉H₇₆B₂O₈ 814.74; found 814 (M⁺, 100%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 0.46–0.62 (bs, 4H, Ar-CH₂-CH₂-), 0.83 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H, oxetane-CH₂-CH₃), 0.98–1.10 (m, 8H, -CH₂-), 1.30–1.39 (m, 4H, -CH₂-CH₂-O), 1.39 (s, 24H, -CH₃), 1.68 (q, *J* = 7.5 Hz, 4H, oxetane-CH₂-CH₃), 1.94–2.05 (m, 4H,

Ar-CH₂-), 3.29 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H, -CH₂-O-), 3.44 (s, 4H, -O-CH₂-oxetane), 4.38, 4.33 (2d, $J = 5.8$ Hz, 2×4 H, oxetane CH₂), 7.70–7.83 (m, 6H, Ar-H).

Poly(2,7-(9,9-bis(hexyl-6,1-diyl)bis(oxymethyl-3-ethyloxetane)-fluorene)-*alt*-(5,5-(4',7'-bis(4-hexylthien-2-yl)-2',1',3'-benzothiadiazole))) PFDTBTOx. Equimolar amounts of the monomers 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)-9,9-bis(hexyl-6,1-diyl)bis(oxymethyl-3-ethyloxetane)-fluorene (241.00 mg, 0.296 mmol) and 4,7-bis(5-bromo-4-hexyl-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole (185.00 mg, 0.296 mmol) were dissolved in toluene (10 ml). A few drops of the phase-transfer catalyst Aliquat 336 and a 2 M solution of Na₂CO₃ (12 ml) were added, and the mixture was degassed by three freeze–pump–thaw cycles. After addition of the catalyst Pd(PPh₃)₄ (0.015 eq., 5.00 mg, 4.44×10^{-3} mmol) another freeze–pump–thaw cycle was applied. The reaction mixture was heated to reflux under vigorous stirring. After four days, bromobenzene and phenylboronic acid (0.296 mmol each) were added to endcap the polymer. The organic phase was separated, concentrated, and precipitated from methanol. The dried product was collected, dried, re-dissolved and precipitated from methanol, again. After drying, 210 mg (0.204 mmol, 71%) of the crude polymer were obtained. Soxhlet extraction with the sequence acetone, hexane and toluene was applied, and the fractions were concentrated and precipitated from methanol. For the experiments in this work the hexane fraction was used. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 0.54–0.94 (m, 16H, -CH₃ + fluorene-CH₂-CH₂-), 1.10–1.85 (m, 38H, -CH₂-), 1.92–2.20 (m, 4H, fluorene-CH₂-), 2.66–2.93 (m, 4H, thiophene-CH₂-), 3.34 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H, -CH₂-O-), 3.44 (s, 4H, -O-CH₂-oxetane), 4.32 + 4.39 (2d, $J = 5.7$ Hz, 2×4 H, oxetane CH₂), 7.30–8.15 (m, 10H, Ar-H). SEC (THF, PS calibration): \overline{M}_n 14 800 g mol⁻¹, \overline{M}_w 37 900 g mol⁻¹, D 2.56. UV/Vis absorption (THF, 10⁻³ mg ml⁻¹): λ_{\max} : 362 nm, 510 nm. TGA (10 K min⁻¹, N₂): 5% weight loss at 410 °C.

Poly(2,7-(9,9-didodecylfluorene)-*alt*-(5,5-(4',7'-bis(4-hexylthien-2-yl)-2',1',3'-benzothiadiazole))) PFDTBT. The polymerization was performed analogous to PFDTBTOx with the monomers 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)-9,9-didodecylfluorene (233.37 mg, 0.309 mmol) and 4,7-bis(5-bromo-4-hexyl-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole (193.60 mg, 0.309 mmol). After work up, 265 mg (0.273 mmol, 88%) of the crude polymer were obtained. Soxhlet extraction with the sequence acetone, hexane and toluene was applied, and the fractions were concentrated and precipitated from methanol. For the experiments in this work the hexane fraction was used. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 0.58–0.96 (m, 16H, -CH₃ + fluorene-CH₂-CH₂-), 1.00–1.48 (m, 45H, -CH₂-), 1.66–1.85 (m, 4H, thiophene-CH₂-CH₂-), 1.91–2.20 (m, 4H, fluorene-CH₂-), 2.67–2.93 (m, 4H, thiophene-CH₂-), 7.46–8.11 (m, 10H, Ar-H). SEC (THF, PS calibration): hexane fraction: \overline{M}_n 11 500 g mol⁻¹, \overline{M}_w 24 400 g mol⁻¹, D 2.11. UV/Vis absorption (THF, 10⁻³ mg ml⁻¹): λ_{\max} : 365 nm, 511 nm. TGA (10 K min⁻¹, N₂): 5% weight loss at 420 °C.

As an example for the copolymers, PFDTBTOx_{0.75} is described. The other polymers are synthesized in an analogous fashion. The monomers 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)-9,9-bis(hexyl-6,1-diyl)bis(oxymethyl-3-ethyloxetane)-fluorene (190.09 mg,

0.233 mmol), 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)-9,9-didodecylfluorene (58.87 mg, 0.078 mmol) and 4,7-bis(5-bromo-4-hexyl-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole (195.48 mg, 0.312 mmol) were dissolved in toluene (10 ml). The further procedure was the same as that for PFDTBTOx. After drying, 274 mg (0.271 mmol, 87%) of PFDTBTOx_{0.75} were obtained. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 0.62–0.96 (m, 16H, -CH₃ + fluorene-CH₂-CH₂-), 1.02–1.50 (m, 31H, -CH₂-), 1.62–1.85 (m, 7H, thiophene-CH₂-CH₂- + oxetane-CH₂-CH₃), 1.92–2.21 (m, 4H, fluorene-CH₂-), 2.67–2.91 (m, 4H, thiophene-CH₂-), 3.34 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, -CH₂-O-), 3.45 (s, 3H, -O-CH₂-oxetane), 4.32 + 4.39 (2d, $J = 5.8$ Hz, 2×3 H, oxetane CH₂), 7.50–8.10 (m, 10H, Ar-H). Polymer SEC (THF, PS calibration): \overline{M}_n 14 200 g mol⁻¹, \overline{M}_w 33 400 g mol⁻¹, D 2.35. UV/Vis absorption (THF, 10⁻³ mg ml⁻¹): λ_{\max} : 365 nm, 510 nm, λ_{onset} : 584 nm, $E_{\text{opt}} \approx 2.10$ eV. PL (THF, 10⁻³ mg ml⁻¹): λ_{\max} : 634 nm. TGA (10 K min⁻¹, N₂): 1% weight loss at 368 °C, 5% weight loss at 426 °C.

Acknowledgements

We thank Irene Bauer and Frank Schirmer for technical assistance and Frank-Julian Kahle and Steffen Tscheuschner for stimulating discussions. Financial support from the Bavarian State Ministry of Science, Research, and the Arts through the Collaborative Research Network “Solar Technologies go Hybrid” and from the German Science Foundation DFG through the doctoral training center “GRK 1640” is acknowledged.

References

- 1 A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 10.
- 2 G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, *Science*, 1995, **270**, 1789.
- 3 M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, *Prog. Polym. Sci.*, 2013, **38**, 1929.
- 4 L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao and L. Yu, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 12666.
- 5 T. Wang, A. J. Pearson and D. G. Lidzey, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 7266.
- 6 C. J. Brabec, N. S. Sariciftci and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, 2001, **11**, 15.
- 7 S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee and A. J. Heeger, *Nat. Photonics*, 2009, **3**, 297.
- 8 J. Peet, M. L. Senatore, A. J. Heeger and G. C. Bazan, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 1521.
- 9 J. K. Lee, W. L. Ma, C. J. Brabec, J. Yuen, J. S. Moon, J. Y. Kim, K. Lee, G. C. Bazan and A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 3619.
- 10 F. Padinger, R. S. Rittberger and N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.*, 2003, **13**, 85.
- 11 V. D. Mihailetschi, H. Xie, B. de Boer, L. M. Popescu, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom and L. J. A. Koster, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 12107.

- 12 M. Jørgensen, K. Norrman, S. A. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen and F. C. Krebs, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 580.
- 13 A. R. Campbell, J. M. Hodgkiss, S. Westenhoff, I. A. Howard, R. A. Marsh, C. R. McNeill, R. H. Friend and N. C. Greenham, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 3942.
- 14 G. Wantz, L. Derue, O. Dautel, A. Rivaton, P. Hudhomme and C. Dagron-Lartigau, *Polym. Int.*, 2014, **63**, 1346.
- 15 J. W. Rumer and I. McCulloch, *Mater. Today*, 2015, **18**, 425.
- 16 J. E. Carlé, B. Andreasen, T. Tromholt, M. V. Madsen, K. Norrman, M. Jørgensen and F. C. Krebs, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 24417.
- 17 C. P. Yau, S. Wang, N. D. Treat, Z. Fei, B. J. Tremolet de Villers, M. L. Chabinye and M. Heeney, *Adv. Energy Mater.*, 2015, **5**, 1401228.
- 18 G. Brotas, J. Farinhas, Q. Ferreira, R. Rodrigues, I. L. Martins, J. Morgado and A. Charas, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2014, **52**, 652.
- 19 G. Griffini, J. D. Douglas, C. Piliego, T. W. Holcombe, S. Turri, J. M. J. Fréchet and J. L. Mynar, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 1660.
- 20 H. Waters, J. Kettle, S.-W. Chang, C.-J. Su, W.-R. Wu, U.-S. Jeng, Y.-C. Tsai and M. Horie, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 7370.
- 21 C.-Z. Li, H.-L. Yip and A. K.-Y. Jen, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 4161.
- 22 Y.-J. Cheng, C.-H. Hsieh, P.-J. Li and C.-S. Hsu, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 1723.
- 23 M. S. Ryu and J. Jang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2010, **94**, 1384.
- 24 B. J. Kim, Y. Miyamoto, B. Ma and J. M. J. Fréchet, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 2273.
- 25 U. R. Lee, T. W. Lee, M. H. Hoang, N. S. Kang, J. W. Yu, K. H. Kim, K.-G. Lim, T.-W. Lee, J.-I. Jin and D. H. Choi, *Org. Electron.*, 2011, **12**, 269.
- 26 R. Penterman, S. I. Klink, H. de Koning, G. Nisato and D. J. Broer, *Nature*, 2002, **417**, 55.
- 27 B. Gholamkhash and S. Holdcroft, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 5371.
- 28 Z.-K. Tan, K. Johnson, Y. Vaynzof, A. A. Bakulin, L.-L. Chua, P. K. H. Ho and R. H. Friend, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 4131.
- 29 C. D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhorn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker and K. Meerholz, *Nature*, 2003, **421**, 829.
- 30 A. Tournebize, A. Rivaton, J.-L. Gardette, C. Lombard, B. Pépin-Donat, S. Beaupré and M. Leclerc, *Adv. Energy Mater.*, 2014, **4**, 1301530.
- 31 H. J. Kim, A.-R. Han, C.-H. Cho, H. Kang, H.-H. Cho, M. Y. Lee, J. M. J. Fréchet, J. H. Oh and B. J. Kim, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 215.
- 32 L. Derue, O. Dautel, A. Tournebize, M. Drees, H. Pan, S. Berthumeyrie, B. Pavageau, E. Cloutet, S. Chambon and L. Hirsch, *et al.*, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 5831.
- 33 S. Feser and K. Meerholz, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 5001.
- 34 E. Scheler and P. Strohhriegl, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 3207.
- 35 F. Fischer, T. Hahn, H. Bäessler, I. Bauer, P. Strohhriegl and A. Köhler, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 6172.
- 36 M. Svensson, F. Zhang, O. Inganäs and M. R. Andersson, *Synth. Met.*, 2003, **135–136**, 137.
- 37 S. Jungermann, N. Riegel, D. Müller, K. Meerholz and O. Nuyken, *Macromolecules*, 2006, **39**, 8911.
- 38 A. Charas, H. Alves, J. M. Martinho, L. Alcácer, O. Fenwick, F. Cacialli and J. Morgado, *Synth. Met.*, 2008, **158**, 643.
- 39 M. C. Gather, A. Köhnen, A. Falcou, H. Becker and K. Meerholz, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 191.
- 40 X.-Q. Chen, X. Yao, X. Xiang, L. Liang, W. Shao, F.-G. Zhao, Z. Lu, W. Wang, J. Li and W.-S. Li, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 9286.
- 41 W. R. Mateker, I. T. Sachs-Quintana, G. F. Burkhard, R. Cheacharoen and M. D. McGehee, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 404.
- 42 C. Schwarz, H. Bäessler, I. Bauer, J.-M. Koenen, E. Preis, U. Scherf and A. Köhler, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 922.

Supporting Information to

**Initiator Free Crosslinking of Oxetane Functionalized Low Bandgap Polymers: An Approach
Towards Stabilized Bulk Heterojunction Solar Cells**

Philipp Knauer¹, Tobias Hahn², Anna Köhler^{2,3}, Peter Strohriegl^{1,3*}

¹ Macromolecular Chemistry I, Department of Chemistry, University of Bayreuth, Germany

² Experimental Physics II, Department of Physics, University of Bayreuth, Germany

³ Bayreuth Institute of Macromolecular Science (BIMF), University of Bayreuth, 95440
Bayreuth, Germany

* Corresponding author: peter.strohriegl@uni-bayreuth.de

A. Cationic ring-opening polymerization of oxetane

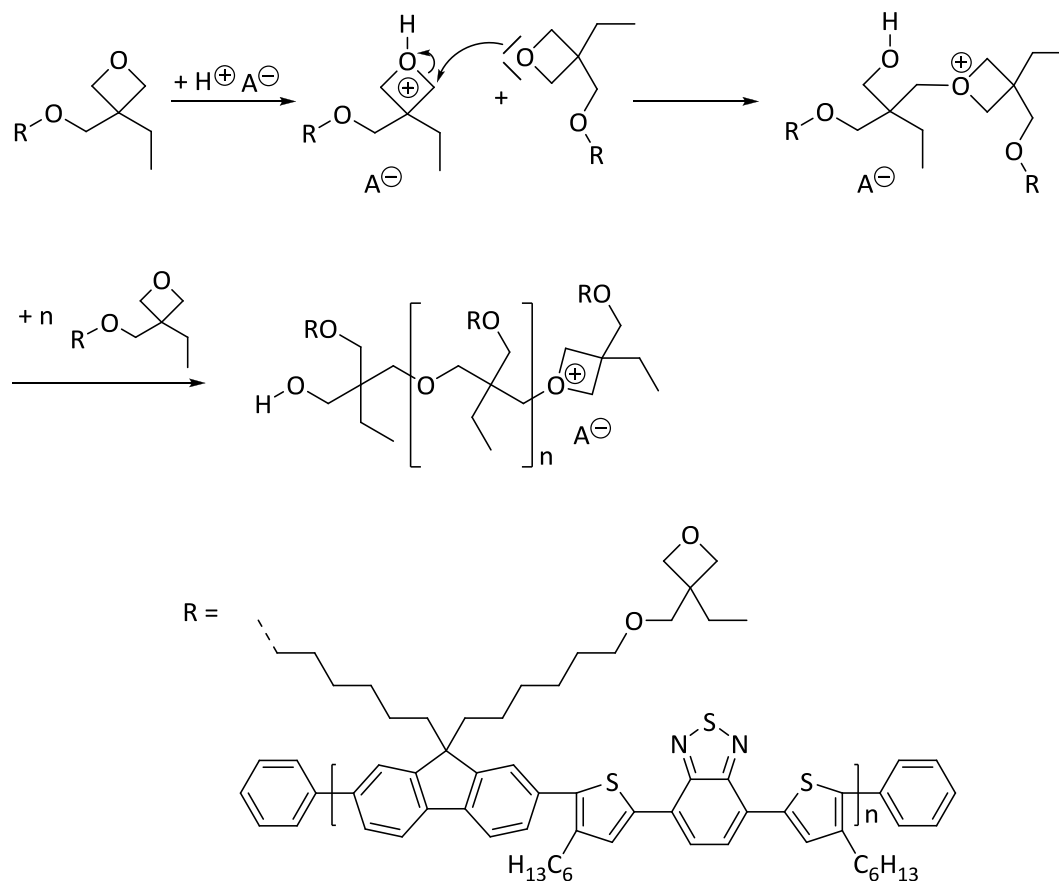


Figure S 1: Mechanism of the cationic ring-opening polymerization of oxetane after reference ^[1].

B. Crosslinking in the presence of PCBM

The crosslinkable polymer PFDTBTOx and the fullerene derivative PCBM (1:2 w/w, 30 mg ml⁻¹) were mixed in a solution of chlorobenzene. After spin coating and drying, absorption spectra were recorded. In an inert argon atmosphere films were exposed to TFA at 100 °C followed by storage in vacuum at 60 °C for 30 minutes. To estimate the crosslinking efficiency, the optical densities before and after rinsing with solvent were compared.

The absorption spectra are shown in Figure S 2. In the range of 280 to 400 nm most of the optical density is lost after rinsing. However, the remaining absorption spectrum matches the spectrum of neat PFDTBTOx. The low bandgap polymer is crosslinked successfully,

remaining as insoluble layer. All the loss of optical density during rinsing is assigned to PCBM. The low-molar mass acceptor is not incorporated into the polymer network by chemical bonds. PCBM is easily washed out of the thin samples, leaving behind the polymer scaffold.

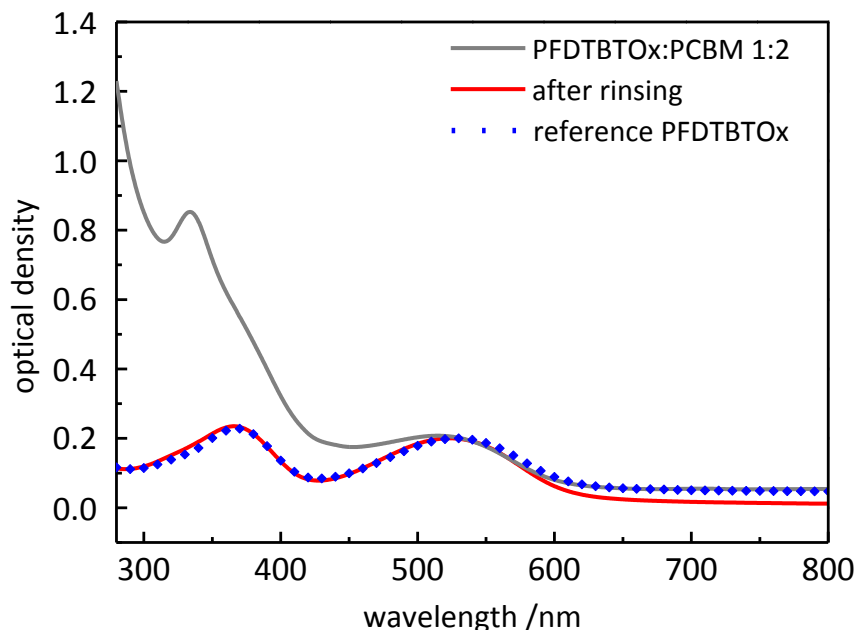


Figure S 2: Crosslinking of PFDTBTOx in a blend with PCBM. The sample was exposed to TFA vapor at 100 °C for five minutes. The reference spectrum of PFDTBTOx was normalized to the maximum at 530 nm.

C. Accelerated aging

Blends of PFDTBTOx:PCBM and PFDTBT:PCBM were cast on glass slides. The films were annealed at 100 °C under inert atmosphere for up to 100 hours. By polarization microscopy the samples were checked for PCBM aggregates.

PFDTBTOx:PCBM 1:2 crosslinked in TFA vapor



Figure S 3: Optical micrographs of a PFDTBTOx:PCBM 1:2 blend. The films were crosslinked in TFA vapor prior to annealing at 100 °C for 100 hours.

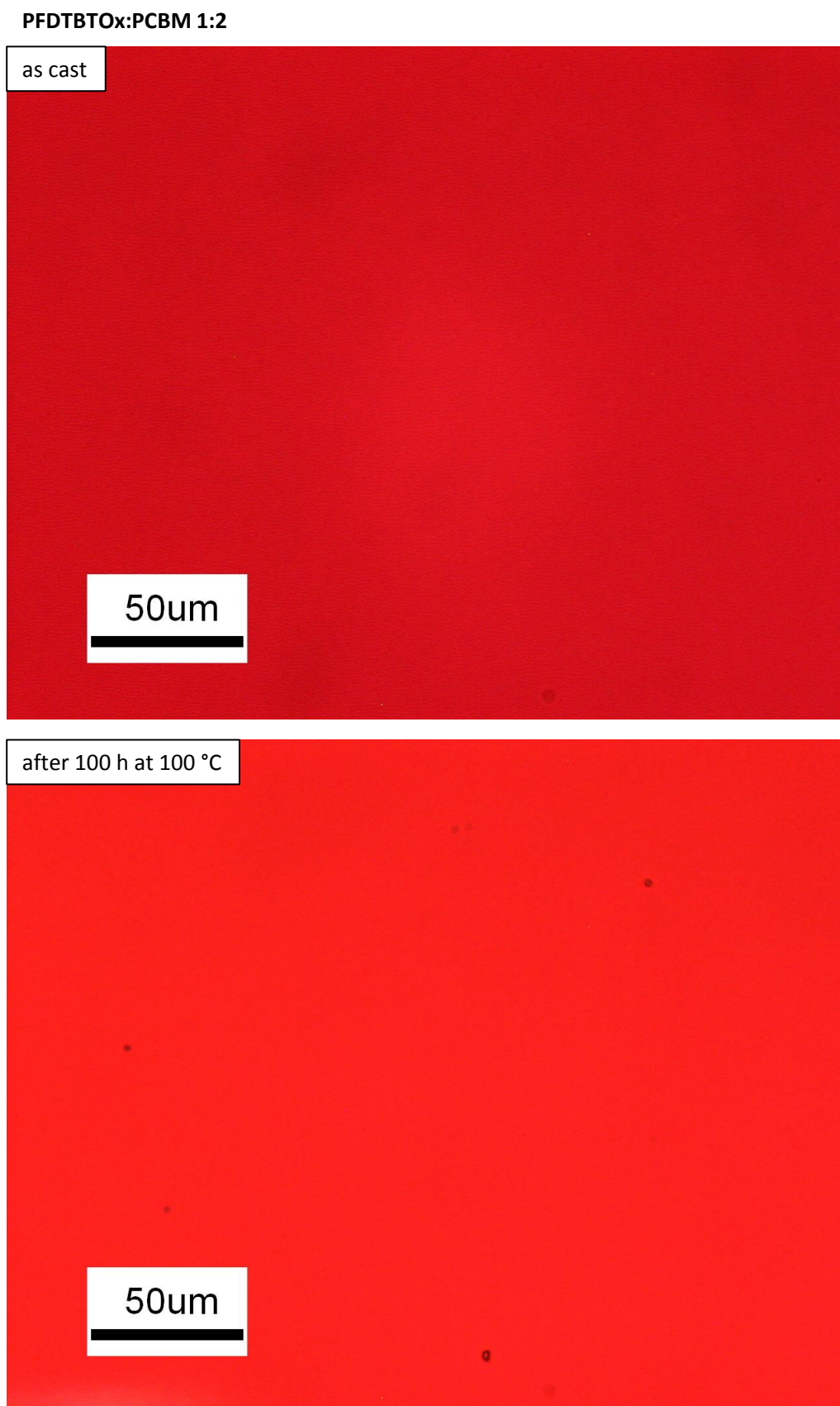
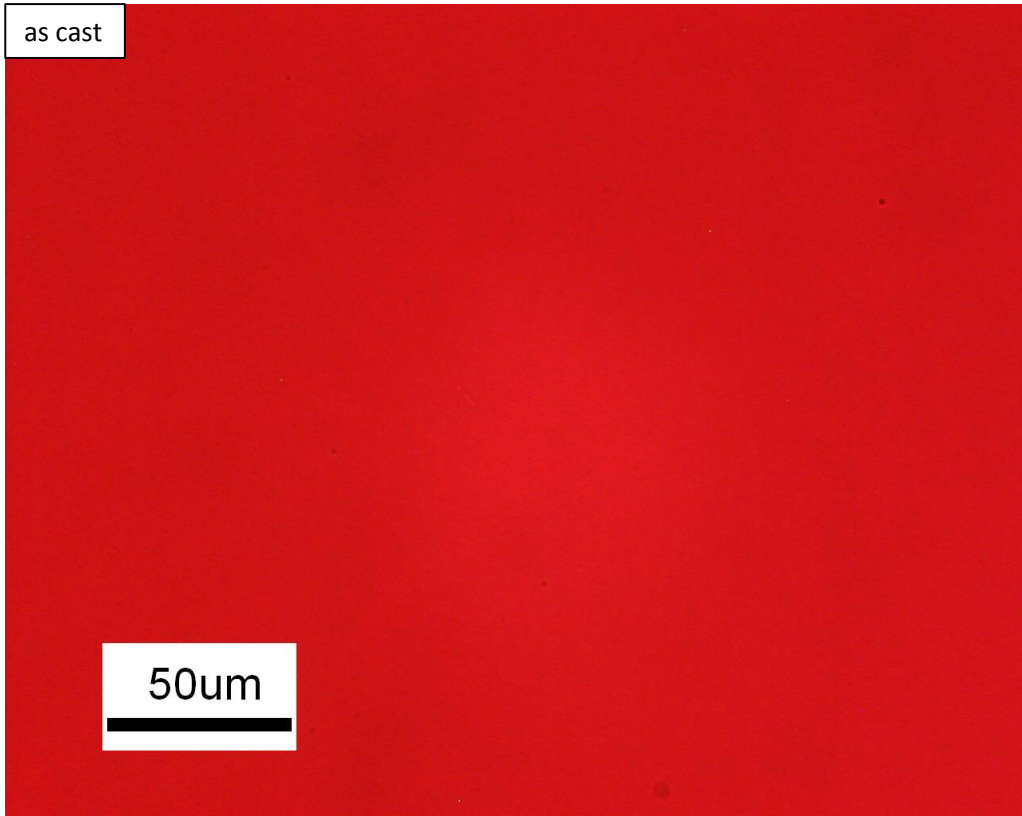


Figure S 4: Optical micrographs of a PFDTBTOx:PCBM 1:2 blend.

PFDTBT:PCBM 1:2

as cast



after 100 h at 100 °C

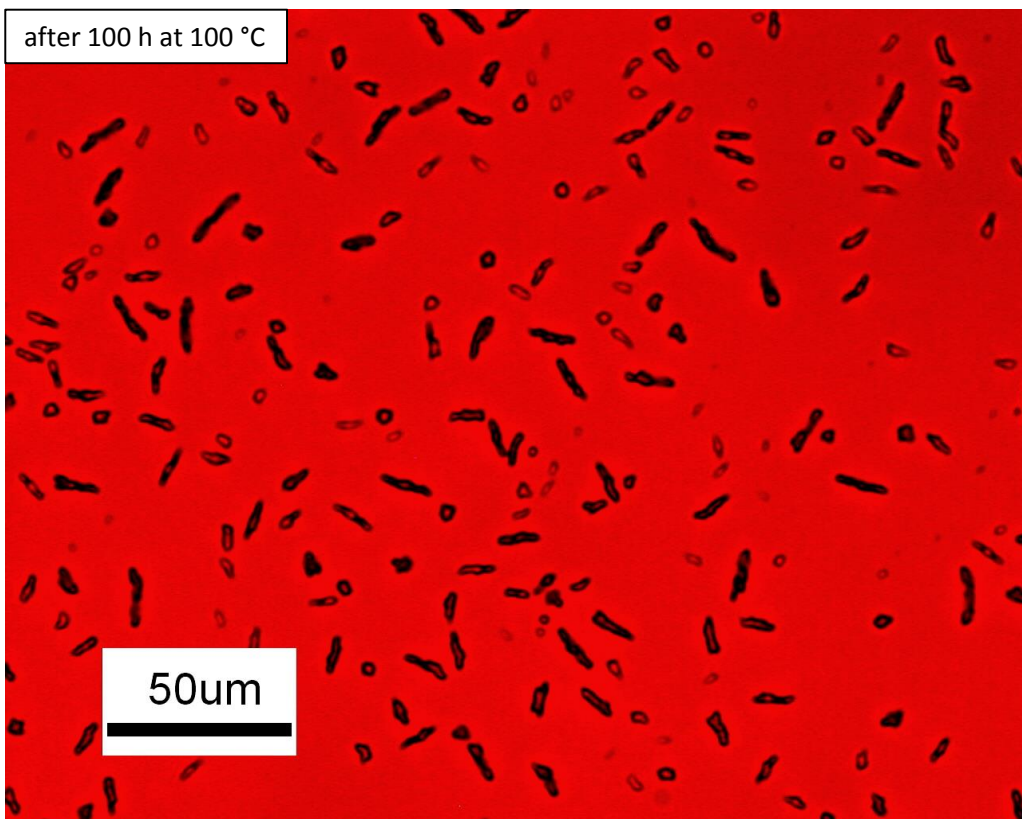


Figure S 5: Optical micrographs of a PFDTBT:PCBM 1:2 blend.

D. Accelerated aging of BHJ solar cells

The current-voltage (J - V) characteristics of the solar cells were measured for every single interval of annealing. Figure S 6 shows the J - V curves.

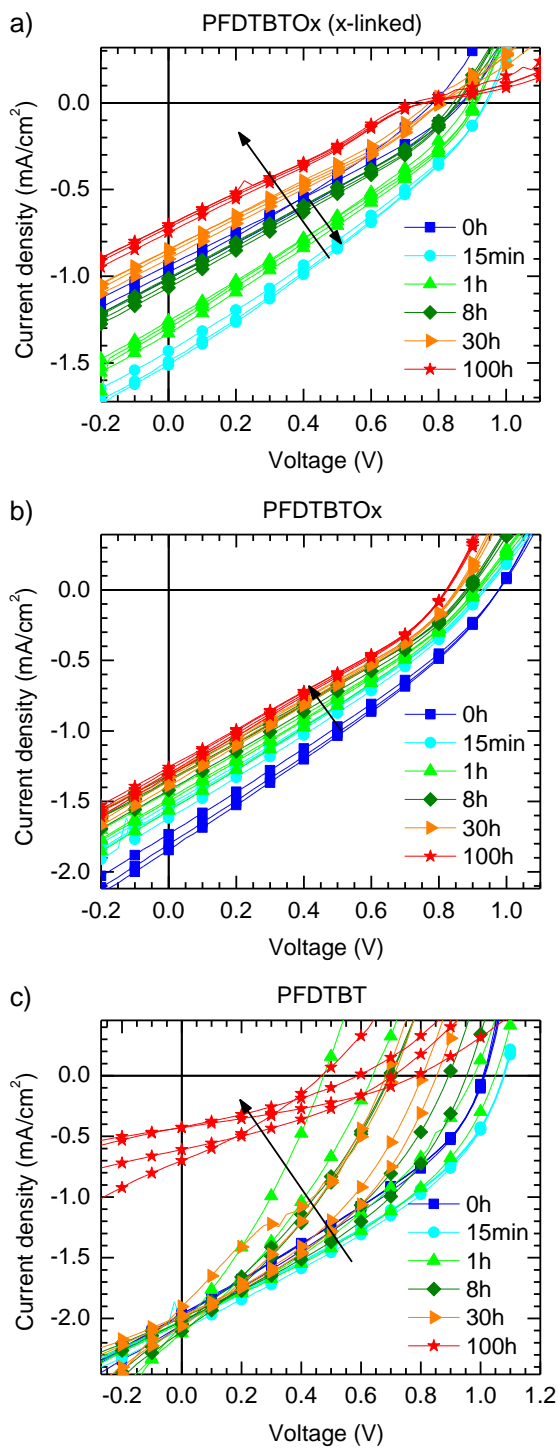


Figure S 6: J - V characteristics from accelerated aging tests of the TFA crosslinked PFDTBTOx (a), thermally crosslinked PFDTBTOx (b), and non-crosslinkable PFDTBT (c) in a polymer:PCBM blend with a 1:2 ratio. For each material combination four solar cells were measured.

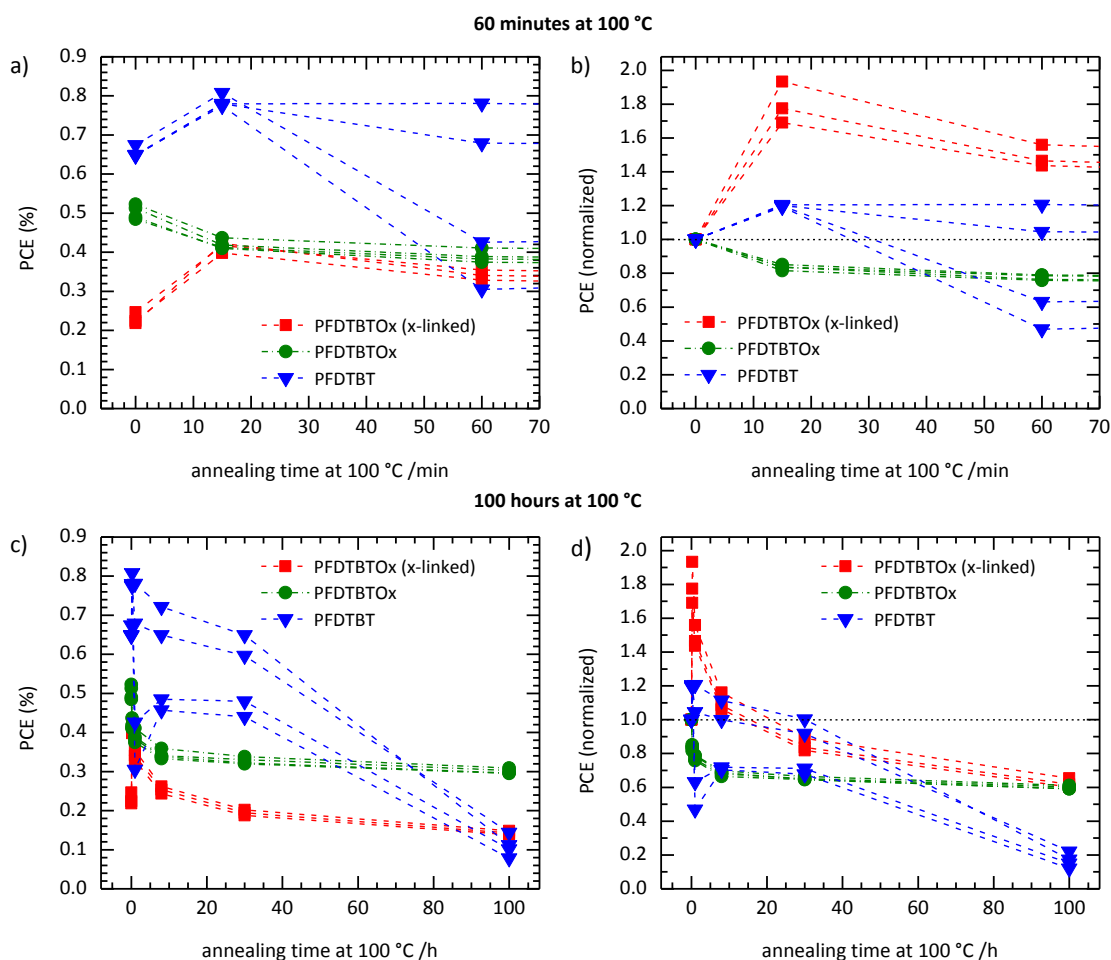
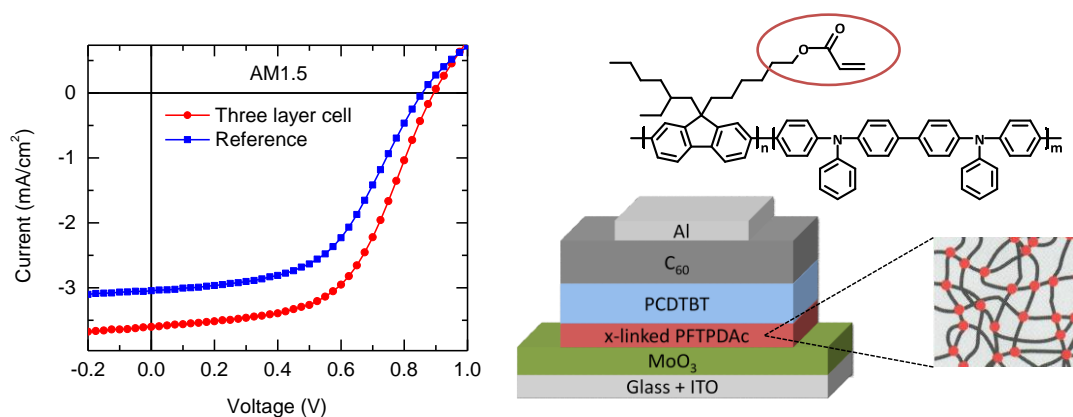


Figure S 7: Development of the PCE for the TFA crosslinked PFDTBTOx, thermally crosslinked PFDTBTOx and non-crosslinkable PFDTBT in a 1:2 blend ratio with PCBM. At the top the PCE during the first 60 minutes of annealing at 100 °C is displayed. At the bottom the development for up to 100 hours at 100 °C is shown. Absolute PCE values are shown on the left (a, c). On the right the relative PCE normalized to the starting value is displayed (b, d). For each system four different cells were measured.

References

- [1] Gather, M. C.; Köhnen, A.; Falcou, A.; Becker, H.; Meerholz, K. Solution-Processed Full-Color Polymer Organic Light-Emitting Diode Displays Fabricated by Direct Photolithography. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 191-200.

4.6. Organic Solar Cells with Crosslinked Polymeric Exciton Blocking Layer



Tobias Hahn, Christina Saller, Marlene Weigl, Irene Bauer, Thomas Unger,
Anna Köhler und Peter Strohrriegl

Veröffentlicht in

Physica Status Solidi A **2015**, 212, No. 10, 2162–2168

(DOI: 10.1002/pssa.201532040)

Nachdruck genehmigt durch Physica Status Solidi A

Copyright © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Organic solar cells with crosslinked polymeric exciton blocking layer

T. Hahn¹, C. Saller², M. Weigl², I. Bauer¹, T. Unger¹, A. Köhler^{1,3}, and P. Strohriegl^{*,2,3}

¹Experimental Physics II, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

²Macromolecular Chemistry I, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

³Bayreuth Institute of Macromolecular Science (BIMF), University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

Received 18 December 2014, revised 30 April 2015, accepted 15 May 2015

Published online 12 June 2015

Keywords excitons, MoO₃, organic solar cells, PCDTBT, photocrosslinking

* Corresponding author: e-mail peter.strohriegl@uni-bayreuth.de, Phone: +49 921 553296, Fax: +49 921 553206

We show that the performance of an organic solar cell can be increased by the introduction of an additional polymeric exciton blocking layer. In order to realize this, the novel polymer PFTPDAC with pendant acrylate groups is developed. Thin films are coated from a PFTPDAC solution and subsequently crosslinked by irradiation. Thereby, the film becomes completely insoluble and allows spincoating of a second polymer layer on top. We realize a three layer solar cell which contains a

crosslinked PFTPDAC interlayer on top of the molybdenum oxide anode and layers of the low-bandgap polymer PCDTBT and C₆₀. In comparison with a reference cell without the interlayer, the EQE is significantly increased in the spectral region between 400 and 650 nm. From current–voltage measurements a power conversion efficiency of 1.8% is determined. PL measurements show that the increase of solar cell performance is attributed to exciton blocking by the PFTPDAC interlayer.

© 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction Organic solar cells (OSCs) have achieved increasing interest during the last decade. Two different strategies exist for the processing of organic solar cells. The first is the subsequent vacuum evaporation of small molecules. Such cells often consist of a large number of layers and in many cases have more than one absorber layer. In a triple junction solar cell, a power conversion efficiency of 11.1% has been reported in scientific literature [1], while companies have announced efficiencies up to 12.0% [2]. The most popular organic solar cell architecture are bulk heterojunction (BHJ) cells made from a polymer donor and a small molecule acceptor by solution processing. The best investigated BHJ organic solar cell consists of poly-3-hexylthiophene (P3HT) as donor and the C₆₀ derivative PCBM as electron acceptor. With this combination, efficiencies of about 5% are reached [3]. If more efficient low-bandgap polymers are used instead of P3HT the power conversion efficiency of organic solar cells can be increased up to 10.8% [4].

One major difference between vacuum evaporated and solution processed organic solar cells is that the evaporation technique allows the fabrication of solar cells with a large number of layers by subsequent evaporation of organic molecules. One advantage of this concept is that the

different layers can be optimized separately. Extending this concept to solution processing with polymers is a challenge since the underlying polymer layer is often dissolved when a second polymer solution is spincoated on top. This problem can be circumvented using polymers that dissolve in orthogonal solvents [5] or by the introduction of insoluble interlayers of inorganic oxides like ZnO. The concept of inorganic interlayers is often used to realize tandem cells with two different absorbers [6–8].

An alternative way to deposit two polymer layers on top of each other is the use of polymers that can be chemically crosslinked. The use of chemical crosslinking for organic devices has first been explored in organic light-emitting diodes (OLEDs), where light-emitting polymers with oxetane sidegroups were crosslinked by cationic photopolymerization [9]. OLEDs with red, green, and blue pixels have been realized by spincoating and subsequent crosslinking of red, green, and blue emitting polymers. Upon crosslinking, the polymers become completely insoluble and a second polymer layer can be spincoated on top without problems. Later on this concept has been extended to organic solar cells. Freché et al. described a P3HT derivative with photocrosslinkable bromine units and prepared both BHJ and flat heterojunction (FHJ) organic solar cells with efficiencies

of about 3 and 2%, respectively [10]. In addition to bromine, various other functional groups, for example, acrylate [11] and oxetane [12] have been used for crosslinking. Studies of low-bandgap polymers with crosslinkable units have been presented by Krebs [13], Xu [14], and Heeney [15]. All polymers described above contain photocrosslinkable groups covalently attached to the polymer. In 2010, Friend and coworkers presented a different concept in which a reactive bis-nitrene crosslinker is added to non-functionalized conjugated polymers [16]. With this concept, a planar heterojunction organic solar cell with three polymer layers on top of each other was realized [17]. The organic solar cell which uses cascaded energy levels reaches a power conversion efficiency of 0.45%. In the papers mentioned above, the absorbing polymer layers of the OSCs have been crosslinked. In addition, crosslinked anode [14, 18, 19] and cathode interlayers [20] which facilitate hole or electron extraction have been described in the literature.

Interlayers can also be used to prevent exciton quenching at the cathode or anode. The introduction of exciton blocking layers was one important step in advancing the efficiencies of OLEDs [21, 22]. In organic solar cells, light is incident through the transparent anode, typically

ITO + MoO₃ or ITO + PEDOT:PSS. Thus, a critical interface where photogenerated excitons can be quenched is the interface from donor to anode. From small molecule organic solar cells, it is known that the insertion of an exciton blocking layer between donor and anode prevents quenching at this interface, thus enhancing the solar cell power conversion efficiency [23, 24].

In this paper, a solution processable, photocrosslinkable exciton blocking layer and its application in organic solar cells is presented for the first time using the novel photocrosslinkable conjugated polymer PFTPDAC. The chemical structure of PFTPDAC is shown in Fig. 1. The copolymer contains fluorene and hole transporting aromatic amino units. Acrylate groups which can be polymerized by a free radical mechanism are attached to the fluorene moieties. Photocrosslinking makes the PFTPDAC layer insoluble and allows the fabrication of the three layer organic solar cell shown in Fig. 1. In the paper, an organic solar cell with a crosslinked PFTPDAC interlayer is compared to reference cells in which PFTPDAC is omitted. It is shown that the use of a thin PFTPDAC interlayer leads to an increase of the solar cell power conversion efficiency to 1.8%.

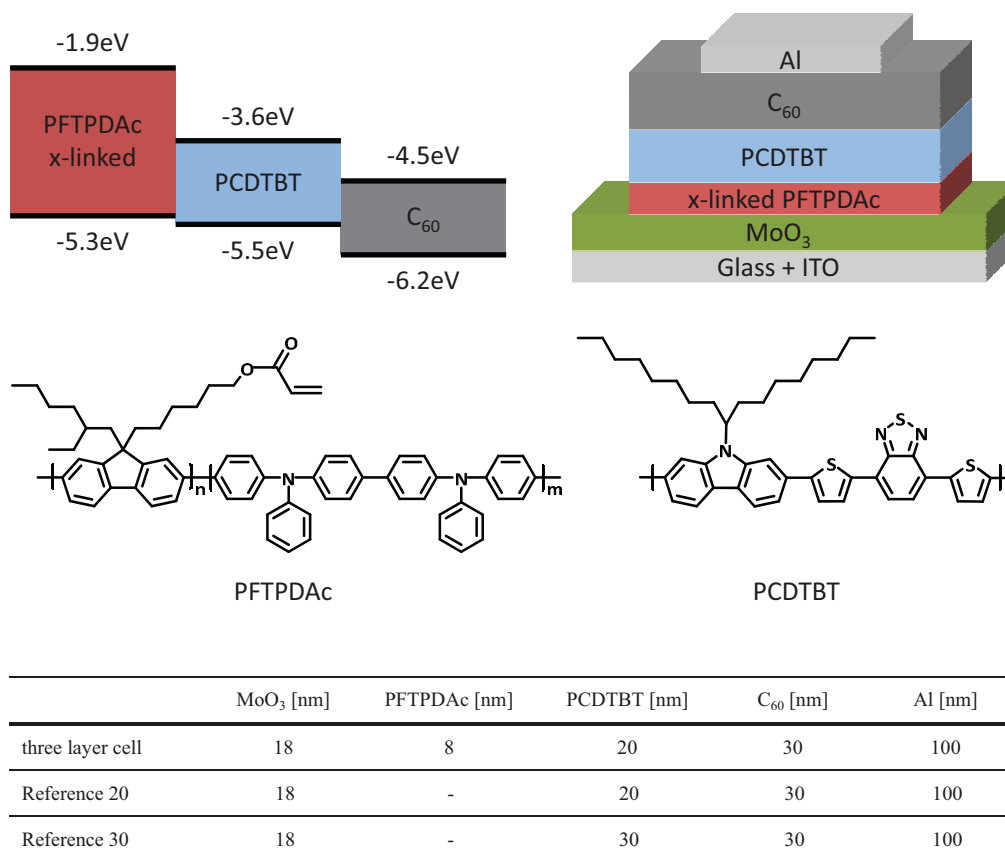


Figure 1 Cascading energy levels of the different materials in the three layer solar cell (left), device structure of the cell (right), chemical structure of the polymers PFTPDAC and PCDTBT, and layer thicknesses of the solar cells investigated. For detailed information on the energy levels of MoO₃ and hole extraction at a MoO₃ organic interface see Meyer et al. [30].

2 Experimental Poly-9-(2-ethylhexyl)-9-(6-acryloyloxy-hexyl)-fluorene-*stat*-N,N'-bis-(4-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-benzidine (PFTPDAc) was synthesized by Yamamoto coupling according to the following procedure. The molar ratio of the fluorene and the benzidine units in PFTPDAc is 7:3.

A Schlenk flask was charged with nickel dicyclooctadiene (Ni(COD), 1.00 g, 3.64 mmol), cyclooctadiene (COD, 0.39 g, 3.64 mmol), 2,2'-bipyridyl (0.57 g, 3.64 mmol), and 18 mL dry DMF under argon. The mixture was degassed by three freeze–thaw cycles before it was heated to 80 °C for 30 min while stirring. The monomers 2,7-dibromo-9-(2-ethylhexyl)-9-((6-acryloyloxy)-hexyl)-fluorene (0.488 g, 0.827 mmol) and N,N'-bis(4-methylphenyl)-N,N'-bis(4-bromophenyl)-benzidine (0.239 g, 0.354 mmol) were weighed into a separate flask under argon. A trace of BHT and 68 mL of dry toluene were added and the mixture was degassed by three freeze–thaw cycles. Subsequently, the monomer mixture was added to the catalyst using a syringe. The reaction mixture was stirred at 80 °C for five days in the dark before 2-bromo-9,9-bis-(2-ethylhexyl)-fluorene (0.05 g, 0.10 mmol) was added as endcapper. After stirring for 24 h at 80 °C, the mixture was poured into methanol/HCl (conc.) 1:1 and stirred at room temperature for 2 h. The organic layer was separated from the HCl layer, which was then washed with ether in order to remove low molecular weight polymer. PFTPDAc was extracted from the aqueous phase by dissolving the solid residue in a 1:1 THF/toluene mixture. The THF/toluene phase was washed with an alkaline EDTA solution (5%) and water and most of the solvent was evaporated. The product was precipitated into methanol and the crude product was further purified by reprecipitation from THF into methanol and dried under vacuum, yielding 0.280 g (52%) of PFTPDAc as a pale yellow powder. From the ether phase, 0.100 g (19%) of PFTPDAc with a lower molecular weight was isolated. The molecular weight of the copolymer was measured by size exclusion chromatography (SEC) in THF solution and is 137,000 g mol⁻¹ (M_w) and 52,000 g mol⁻¹ (M_n) with a polydispersity index of 2.64. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.50–1.30 (m, CH₂, CH₃), 2.10 (br, CH₂), 2.37 (s, ar-CH₃), 4.03 (br, OCH₂), 5.75 (d, =CH₂), 6.06 (m, =CH), 6.35 (d, =CH₂), 7.04–7.90 (m, ar-CH). From the integration of the three protons of the acrylate unit and the six protons of the methyl groups in the benzidine unit a molar ratio of 7:3 was calculated.

PCDTBT was synthesized according to the procedure described by Leclerc [25]. After precipitation in methanol/water 10:1, the polymer was fractionated via Soxhlet extraction using acetone, hexane, and toluene. The reduced toluene fraction was precipitated in methanol/water 10:1 and dried in vacuum overnight. Yield: 0.468 g (61%) of a violet powder. A molecular weight of 37,000 g mol⁻¹ (M_w) and 16,000 g mol⁻¹ (M_n) was determined by high temperature polymer SEC in trichlorobenzene with a PDI of 2.25.

C₆₀ (American Dye Source, Inc.) was used as the acceptor in the three layer solar cells.

The absorption spectra were measured from films with a Cary 5000 (Varian) UV-VIS spectrometer. The photoluminescence was recorded with a Jasco FP-8600 spectrofluorometer. Both spectra were measured in 1 nm steps. For spectroscopic measurements, polymer films were spun from chlorobenzene or toluene solution (5 mg mL⁻¹) on quartz glass substrates. The polymer layer thickness of the spectroscopic sample was identical to the layer thickness of the donor layer of the corresponding solar cell. Layer thickness was measured with a Dektak (Veeco) profilometer. Fluorescence lifetime of PCDTBT was measured using a time correlated single photon counting (TCSPC) setup from PicoQuant GmbH at excitation wavelength 485 nm with a time resolution of 140 ps. Lifetimes are extracted by deconvolution analysis using a monoexponential fit.

For photocurrent measurements, heterojunction three layer solar cell devices were fabricated on structured ITO-coated glass substrates. To avoid edge effects, a circular active area on the device was defined on top of the ITO anode using photolithography as described by Schwarz et al. [26]. On the active area, an 18 nm thick MoO₃ (Sigma–Aldrich) layer was brought up by vacuum evaporation. The MoO₃ layer ensures a low dark current and a good diode behavior. The crosslinked 8 nm thick PFTPDAc layer, forming the first organic layer of the three layer system, was spun from toluene solution (2 mg mL⁻¹) on top of the device. The crosslinking of the acrylate groups was carried out by photopolymerization using 1 wt% of the commercial photoinitiator Irgacure 784. The PFTPDAc film was irradiated at 40 °C for 10 min with a 50 W xenon lamp with UV filter [27]. Crosslinking was checked by solubility measurements. The absorption spectrum of a thin film of PFTPDAc was measured directly after crosslinking. Then the crosslinked film was immersed into THF for 1 min, rinsed and measured again. Figure S2 in the Supporting Information (online at: www.pss-a.com) proves that the optical density remains constant which means that the film is fully crosslinked and contains no soluble material. Enabled by the insolubility of the crosslinked PFTPDAc layer, in the next step a 20 nm thick PCDTBT layer forming the second organic layer in the three layer system was spincoated from a chlorobenzene solution (5 mg mL⁻¹). The thickness of each layer is precisely controlled by profilometer and optical density measurements. Finally, the acceptor, a 30 nm thick C₆₀ layer and a 100 nm thick aluminium cathode are vacuum evaporated. All solar cells were annealed at 140 °C for 10 min. The complete solar cell fabrication and the irradiation for crosslinking were done in a nitrogen atmosphere using a glovebox with direct access to the evaporation chamber.

Monochromatic current–voltage characteristics were measured using vacuum conditions at room temperature and monochromatic illumination from a 450 W xenon lamp (Osram) with monochromator. The light intensity on the solar cell (after monochromator and lens system) was measured using a Hamamatsu S1337-33BQ photodiode. Current–voltage characteristics under AM1.5 sun light

condition were measured with a Newport sun simulator and an appropriate sample holder. For solar cell measurements a Keithley 236 and 238 source-measure-unit was used.

3 Results and discussion We have prepared an organic solar cell containing three organic layers on top of each other. This device architecture is enabled by the novel photocrosslinkable polymer PFTPDAc. The structure of the devices is shown in Fig. 1. On an ITO glass, a thin molybdenum oxide layer was evaporated which leads to a low dark current and improves the diode behavior. On top, an 8 nm thin layer of the photocrosslinkable polymer PFTPDAc was spincoated and subsequently crosslinked by irradiation with a xenon lamp. Upon crosslinking, the PFTPDAc layer becomes completely insoluble and a second layer consisting of the low-bandgap polymer PCDTBT can be spincoated on top. The device fabrication was finished by evaporating C_{60} and an aluminum top electrode. This results in well-adjusted energy levels as shown in Fig. 1. Two bilayer cells without the PFTPDAc layer were prepared as reference (Fig. 1). In the reference cell Reference 20, the PFTPDAc layer is omitted and all other layers are kept identical. The idea behind the reference cell Reference 30 is to keep the active layer thickness constant. This leads to a similar situation regarding the electric field in the three layer cell with the exciton blocking layer and the Reference 30. The C_{60} thickness of 30 nm was the same for all solar cells.

We now report the results of the solar cell measurements of our three layer cell and the two references. Figure 2a shows the external quantum efficiency (EQE) spectra of the solar cells and the optical densities of the PCDTBT and the PFTPDAc layer. Data prove that within the wavelength interval between 400 and 650 nm the EQE of the three layer solar cell is higher compared to both reference cells. Especially at the PCDTBT low energy absorption band at 580 nm, the EQE of the three layer cell is significantly increased. Further analysis shows that the increase of EQE is correlated with the absorption spectrum of PCDTBT. In the absorption maximum, the exciton density in the PCDTBT layer is high. Thus, there is a high quenching probability for excitons created at that wavelength. A contribution of the PFTPDAc layer to the EQE at 580 nm can be excluded since PFTPDAc shows no absorption above 440 nm. Furthermore, we proved that charge carrier dissociation at the PFTPDAc/PCDTBT interface can be neglected. This was demonstrated by making a solar cell without C_{60} , which only consists of a blend of PFTPDAc and PCDTBT (1:1) as active layer. This cell showed an EQE lower than 0.1% at 580 nm (see Supporting Information, Fig. S1). Consequently, the increased EQE is attributed to the three layer system itself. From tandem solar cells, it is known that the absorption of additional layers can reduce the absorption of the active layer leading to decreased external quantum efficiency [6]. A cell with a 20 nm thick PFTPDAc layer, not shown here, exhibits reduced EQE at 385 nm because of this internal filter effect. In the three layer cell with an 8 nm thick

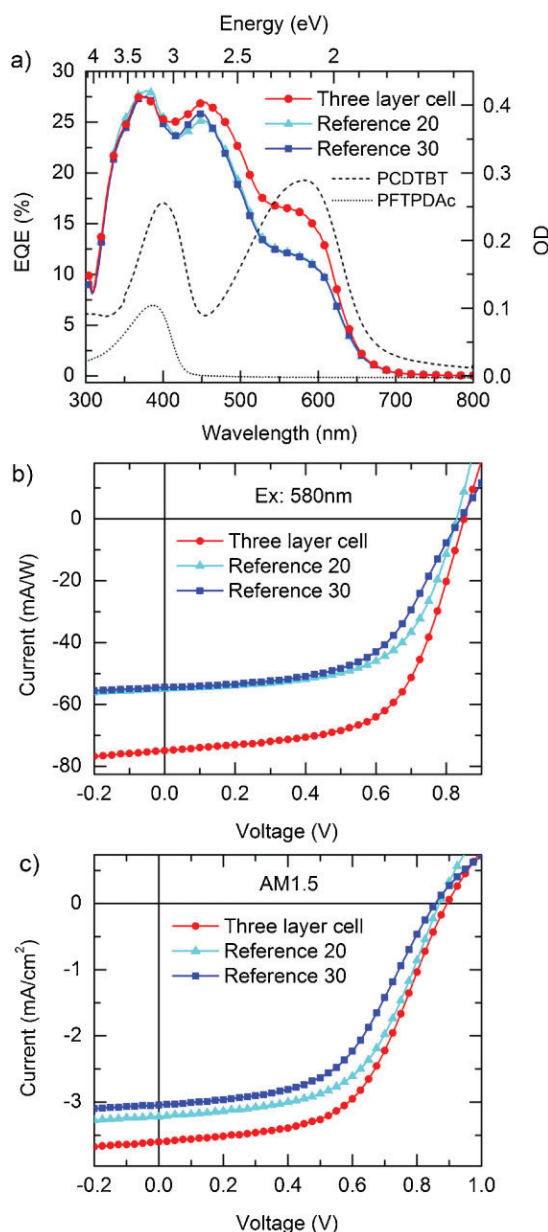


Figure 2 EQE spectrum (a), current–voltage characteristics for monochromatic excitation at 580 nm (b), and current–voltage characteristics under sunlight AM1.5 conditions (c) for the three layer cell (red circles) and for Reference 20 (cyan triangles) and Reference 30 (blue squares). Part (a) also shows the optical density of the 8 nm thick PFTPDAc layer (dotted line) and the 30 nm thick PCDTBT layer (dashed line).

PFTPDAc layer, the PFTPDAc absorption is negligible and the external quantum efficiency is increased over a broad spectral range.

The current–voltage characteristics of the solar cells were measured under monochromatic conditions at the maximum of the optical density of the PCDTBT layer at 580 nm (Fig. 2b) and under AM1.5 sun light conditions

Table 1 Fill factors and power conversion efficiencies of the solar cell measurements shown in Fig. 2 for monochromatic excitation at 580 nm and for AM1.5 sunlight conditions.

	FF(%) 580 nm	η (%) 580 nm	FF(%) AM1.5	η (%) AM1.5
three layer cell	62	4.0	56	1.8
Reference 20	61	2.8	57	1.6
Reference 30	60	2.7	53	1.4

(Fig. 2c). Table 1 shows the fill factors and efficiencies. Whereas the open-circuit voltage (V_{OC}) of the three layer cell and the two references are approximately the same, the short-circuit current (I_{SC}) is about 35% higher if a PFTPDAc interlayer is used. This results in an increase of the power conversion efficiency from 2.7 (Reference 30) or 2.8 (Reference 20) to 4% in the three layer solar cell for monochromatic illumination at 580 nm. Measurements under AM1.5 sun light conditions confirm these observations. Here the power conversion efficiency increases from 1.4 (Reference 30) or 1.6 (Reference 20) to 1.8% in the three layer cell. Furthermore, the additional layer lowers the dark current and improves diode behavior. In the following section, the role of the PFTPDAc interlayer as exciton blocker is discussed.

The generation of excitons in the PCDTBT layer was investigated by photoluminescence and lifetime measurements. PCDTBT was spincoated on glass-MoO₃ substrates and on glass-MoO₃-PFTPDAc substrates. The layer thickness of PCDTBT was always 20 nm and the thickness of the PFTPDAc layer was 8 nm like in the corresponding solar cell. Without the PFTPDAc layer between the MoO₃ and the PCDTBT, we observed a reduced PL intensity of the PCDTBT layer (Fig. 3a). The absorption spectra in Fig. 3b show that the optical densities at the absorption maximum of PCDTBT at 580 nm are identical. This means that the same amount of excitons is created in both samples. We attribute the reduced PL intensity to quenching of the PCDTBT excitons at the interface to MoO₃. Exciton quenching at the MoO₃ or PEDOT:PSS surface is a well-known effect [24, 28]. In addition to the steady state investigations, we have carried out lifetime measurements (Fig. 3c). We observe a reduced lifetime of the PCDTBT excitons in the sample without the PFTPDAc interlayer between MoO₃ and PCDTBT. With the PFTPDAc layer, the PCDTBT lifetimes are comparable to that of PCDTBT directly on a quartz glass substrate. The reduced lifetime further supports that exciton quenching takes place at the PCDTBT-MoO₃ interface. In our solar cells, the PCDTBT has a thickness of only 20 nm, which is in the range of about twice the exciton diffusion length. In such thin layers, which are frequently used in vacuum evaporated solar cells [29], quenching becomes increasingly important. The loss of 30% PL intensity correlates with a distinctly reduced amount of PCDTBT excitons. Assigned to our solar cell measurements, this leads to a reduced EQE in the PCDTBT

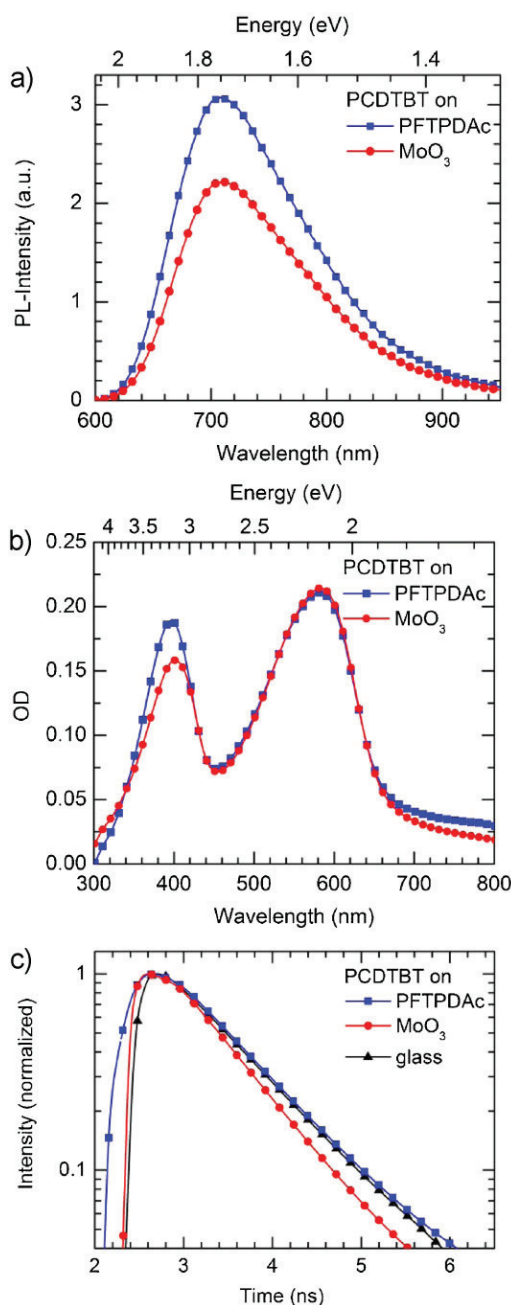


Figure 3 (a) Photoluminescence intensity of a 20 nm thick PCDTBT layer on top of an 18 nm thick MoO₃ layer (red circles) and photoluminescence with an 8 nm thick crosslinked PFTPDAc interlayer between the MoO₃ and the PCDTBT layer (blue squares). PCDTBT was excited at 580 nm. (b) Optical density of both samples corrected for the OD of the MoO₃ layer. (c) Lifetime measurements of PCDTBT on top of PFTPDAc (blue squares, fluorescence lifetime 970 ps), MoO₃ (red circles, fluorescence lifetime 800 ps), and 60 nm of PCDTBT on glass (black triangles, fluorescence lifetime 940 ps).

absorption range. This is consistent with the measurements shown in Fig. 2. This means that the crosslinked polymer PFTPDAc acts as an exciton blocking layer between the MoO₃ and the PCDTBT, like molecular exciton blockers in

three layer organic solar cells made by vacuum evaporation of small molecules [23].

From the steady state and time resolved PL measurements as well as the wavelength dependent increase of the EQE, we conclude that the reduced exciton quenching at the MoO₃ interface by the crosslinked PFTPDAC interlayer is mainly responsible for the increase of the efficiency of the three layer cell. Already very thin layers of PFTPDAC provide efficient exciton blocking. In our experiments, we observe the same reduced exciton quenching for 8 and 20 nm thick PFTPDAC layers, yet in the 8 nm thick exciton blocking layer reabsorption plays only a minor role, so the thinner layer is of advantage. The fact that a very thin layer suffices implies that the main role of the layer is to passivate surface trap states. It is important to mention that exciton quenching is not a sole property of a MoO₃ anode, but a general problem of anode buffer layers [24, 28]. In our solar cell experiments, we observed exciton quenching and a reduced EQE not only in devices with MoO₃ but also with a PEDOT:PSS buffer layer. On PEDOT:PSS, the EQE can also be improved by the use of a PFTPDAC interlayer.

4 Conclusions In conclusion, we have shown that the performance of an organic solar cell can be increased by the introduction of an additional polymeric exciton blocking layer. For this purpose, we have synthesized the novel polymer PFTPDAC with pendant photocrosslinkable acrylate groups. Thin films have been spincoated from a PFTPDAC solution and subsequently crosslinked by irradiation. Thereby, the film becomes insoluble and allows spincoating of a second polymer layer on top. We present a three layer organic solar cell with a crosslinked PFTPDAC interlayer on top of the molybdenum oxide anode and the low-bandgap polymer PCDTBT and C₆₀. The exciton blocking layer has a thickness of only 8 nm to prevent absorption losses. In comparison with the reference cells without the interlayer, the EQE is significantly increased in the spectral region between 400 and 650 nm. From current–voltage measurements, a power conversion efficiency of 1.8% was determined. PL measurements show that the increase of solar cell performance is attributed to exciton blocking by the crosslinked PFTPDAC interlayer. These results encourage to extend the concept of solution processed, crosslinked layers to more efficient solar cells and organic light-emitting diodes in the near future.

Supporting Information

Additional supporting information may be found in the online version of this article at the publisher's website.

Acknowledgements We thank W. Brütting and H. Bässler for helpful discussions. Furthermore, we acknowledge financial support by the Bavarian State Ministry of Science, Research, and the Arts through the Collaborative Research Network “Solar Technologies go Hybrid” and by the German Science Foundation DFG through the doctoral training center “GRK 1640.”

References

- [1] X. Z. Che, X. Xiao, J. D. Zimmerman, D. J. Fan, and S. R. Forrest, *Adv. Energy Mater.* **4**, 1400568 (2014).
- [2] Heliatek, heliatek.com, accessed April 2015.
- [3] M. T. Dang, L. Hirsch, and G. Wantz, *Adv. Mater.* **23**, 3597 (2011).
- [4] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, and H. Yan, *Nature Commun.* **5**, 5293 (2014).
- [5] K. Meerholz, *Nature* **437**, 327 (2005).
- [6] W. W. Li, A. Furlan, K. H. Hendriks, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 5529 (2013).
- [7] A. Puetz, F. Steiner, J. Mescher, M. Reinhard, N. Christ, D. Kutsarov, H. Kalt, U. Lemmer, and A. Colmann, *Org. Electron.* **13**, 2696 (2012).
- [8] H. Q. Zhou, Y. Zhang, C. K. Mai, S. D. Collins, G. C. Bazan, T. Q. Nguyen, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **27**, 1767 (2015).
- [9] C. D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker, and K. Meerholz, *Nature* **421**, 829 (2003).
- [10] B. J. Kim, Y. Miyamoto, B. W. Ma, and J. M. J. Frechét, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 2273 (2009).
- [11] F. Ouhib, M. Tomassetti, J. Manca, F. Piersimoni, D. Spoltore, S. Bertho, H. Moons, R. Lazzaroni, S. Desbief, C. Jerome, and C. Detrembleur, *Macromolecules* **46**, 785 (2013).
- [12] G. Brotas, J. Farinhas, Q. Ferreira, R. Rodrigues, I. L. Martins, J. Morgado, and A. Charas, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **52**, 652 (2014).
- [13] J. E. Carlé, B. Andreasen, T. Tromholt, M. V. Madsen, K. Norrman, M. Jorgensen, and F. C. Krebs, *J. Mater. Chem.* **22**, 24417 (2012).
- [14] Q. Xu, F. Z. Wang, D. P. Qian, Z. A. Tan, L. J. Li, S. S. Li, X. H. Tu, G. Sun, X. L. Hou, J. H. Hou, and Y. F. Li, *ACS Appl. Mater. Interf.* **5**, 6591 (2013).
- [15] C. P. Yau, S. Wang, N. D. Treat, Z. Fei, B. J. Tremolet de Villers, M. L. Chabinyk, and M. Heeney, *Adv. Energy Mater.* **5**, 1401228 (2014).
- [16] R. Q. Png, P. J. Chia, J. C. Tang, B. Liu, S. Sivaramakrishnan, M. Zhou, S. H. Khong, H. S. O. Chan, J. H. Burroughes, L. L. Chua, R. H. Friend, and P. K. H. Ho, *Nature Mater.* **9**, 152 (2010).
- [17] Z. K. Tan, K. Johnson, Y. Vaynzof, A. A. Bakulin, L. L. Chua, P. K. H. Ho, and R. H. Friend, *Adv. Mater.* **25**, 4131 (2013).
- [18] Y. Sun, S. C. Chien, H. L. Yip, Y. Zhang, K. S. Chen, D. F. Zeigler, F. C. Chen, B. P. Lin, and A. K. Y. Jen, *Chem. Mater.* **23**, 5006 (2011).
- [19] W. W. Liang, C. Y. Chang, Y. Y. Lai, S. W. Cheng, H. H. Chang, Y. Y. Lai, Y. J. Cheng, C. L. Wang, and C. S. Hsu, *Macromolecules* **46**, 4781 (2013).
- [20] K. Zhang, C. M. Zhong, S. J. Liu, C. Mu, Z. K. Li, H. Yan, F. Huang, and Y. Cao, *ACS Appl. Mater. Interf.* **6**, 10429 (2014).
- [21] H. Becker, S. E. Burns, and R. H. Friend, *Phys. Rev. B* **56**, 1893 (1997).
- [22] D. E. Markov and P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 233511 (2005).
- [23] S. Grob, M. Gruber, A. N. Bartynski, U. Hormann, T. Linderl, M. E. Thompson, and W. Brütting, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 213304 (2014).

- [24] M. Hirade and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 153302 (2011).
- [25] N. Blouin, A. Michaud, and M. Leclerc, *Adv. Mater.* **19**, 2295 (2007).
- [26] C. Schwarz, H. Bässler, I. Bauer, J. M. Koenen, E. Preis, U. Scherf, and A. Köhler, *Adv. Mater.* **24**, 922 (2012).
- [27] E. Scheler and P. Strohriegel, *Chem. Mater.* **22**, 1410 (2010).
- [28] J. D. Zimmerman, B. Song, O. Griffith, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 243905 (2013).
- [29] M. Riede, C. Urich, J. Widmer, R. Timmreck, D. Wynands, G. Schwartz, W. M. Gnehr, D. Hildebrandt, A. Weiss, J. Hwang, S. Sundarraj, P. Erk, M. Pfeiffer, and K. Leo, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 3019 (2011).
- [30] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kroger, W. Kowalsky, T. Riedl, and A. Kahn, *Adv. Mater.* **24**, 5408 (2012).

Supporting information to:

Organic Solar Cells with Crosslinked Polymeric Exciton Blocking Layer

T. Hahn¹, C. Saller², M. Weigl², I. Bauer¹, T. Unger¹, A. Köhler^{1,3}, P. Strohriegl^{2,3*}

¹ Experimental Physics II, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

E-Mail: anna.koehler@uni-bayreuth.de

² Macromolecular Chemistry I, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

E-Mail: peter.strohriegl@uni-bayreuth.de

³ Bayreuth Institute of Macromolecular Science (BIMF), University of Bayreuth, 95440

Bayreuth, Germany

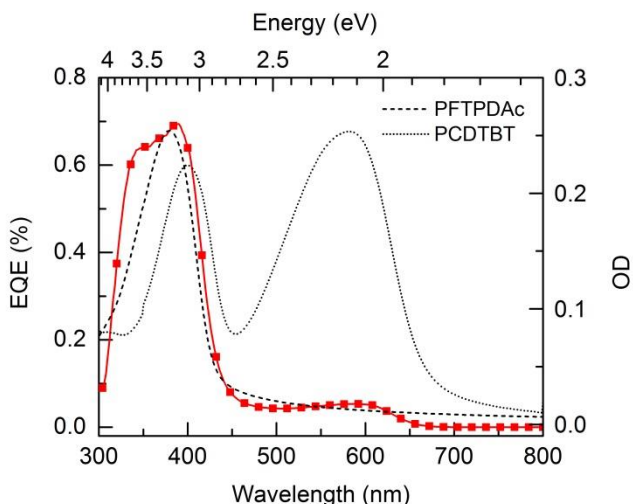


Figure S1: EQE spectrum of 50 nm thick PFTPDAc:PCDTBT (1:1) blend solar cells without the acceptor C_{60} (average of four cells, red squares). The polymer blend is embedded between the ITO-MoO₃ anode and the aluminum cathode. On the right axis the optical density of a 25 nm thick PFTPDAc layer (dashed line) and a 25 nm thick PCDTBT layer (dotted line) is shown for further analysis.

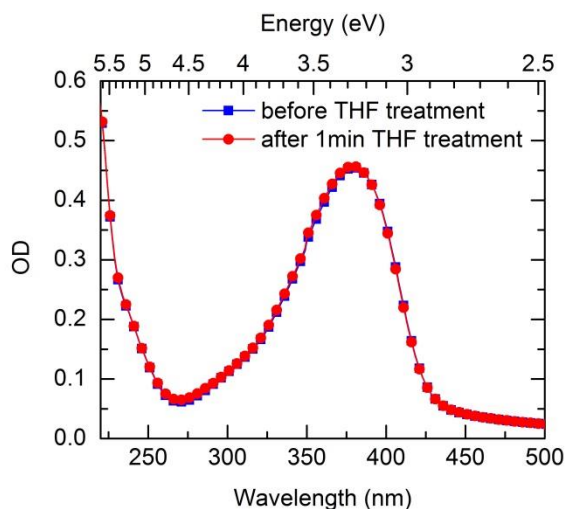


Figure S2: Optical density of a crosslinked PFTPDAc film on a quartz glass substrate before and after a 1 min THF treatment. The exposure time for crosslinking the polymer layer was 10 min.

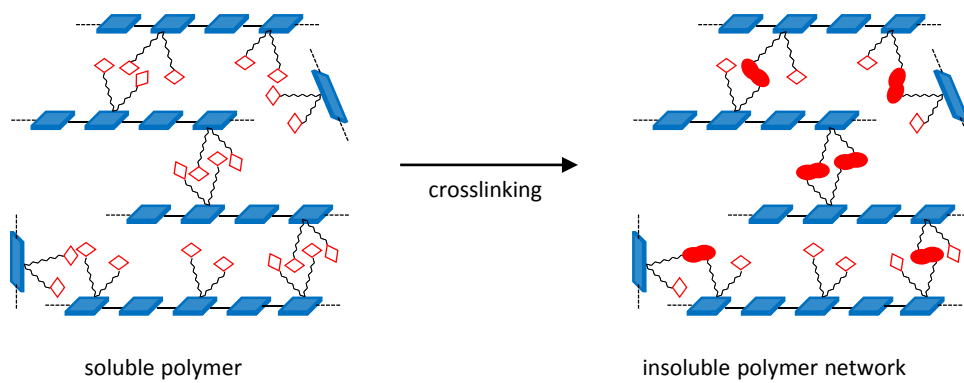
Is exciton blocking the only reason for the improved performance of our three layer cell?

We cannot rule out that other parameters, e.g. an improved hole transport of the PFTPDAc interlayer, also contribute to the better solar cell performance. The crosslinkable polymer PFTPDAc contains fluorene and TPD repeating units. TPD as an aromatic amine is known to be a good hole transport material often used in organic light emitting diodes. This leads us to the assumption that the PFTPDAc might serve as hole transport layer and facilitates the

removal of the positive charges generated at the PCDTBT-C₆₀ interface. If this assumption is correct, the photocurrent should increase over the whole spectral range since for the generation of holes it does not matter if the excitation takes place in the PCDTBT or in the C₆₀ layer. This is not observed in the experiment. From Figure 2a we see the increased EQE mainly for the wavelength interval of PCDTBT absorption but not for the C₆₀ dominated EQE range between 350 nm and 400 nm. The increase of the EQE in the range of the PCDTBT absorption can be understood if the PFTPDAc acts as exciton blocking layer. In the absorption maximum, the exciton density in the PCDTBT layer is high which results in a high possibility for exciton quenching at the molybdenum oxide interface. Insertion of a PFTPAC layer reduces exciton quenching and consequently leads to an increase of the efficiency in the absorption maximum of PCDTBT.

Anhang

A. Crosslinkable Low Bandgap Polymers for Organic Solar Cells



Peter Strohriegl, Christina Saller, Philipp Knauer, Anna Köhler, Tobias Hahn,
Florian Fischer, Frank-Julian Kahle

Veröffentlicht in

Proceedings of SPIE 9942, 2016, Organic Photovoltaics XVII, 994200

(DOI: 10.1117/12.2239400)

Nachdruck genehmigt durch

Proceedings of SPIE 9942, Organic Photovoltaics XVII, 994200 (2016)

Copyright © SPIE Digital Library

Crosslinkable Low Bandgap Polymers for Organic Solar Cells

Diese Publikation ist in der *SPIE Digital Library* als Teil der „*Proceedings of the Organic Photovoltaics XVII Conference*“ unter dem obigen Titel veröffentlicht und in Anhang A abgedruckt. Die Autoren dieser Publikation sind:

Peter Strohrriegl, Christina Saller, Philipp Knauer, Anna Köhler, Tobias Hahn, Florian Fischer und Frank-Julian Kahle

Bei dieser Publikation von Prof. P. Strohrriegl handelt es sich um einen zusammenfassenden Artikel, der die wichtigsten Ergebnisse der Synthese vernetzbarer Lowbandgap-Polymere und deren Anwendung in organischen Solarzellen in einer Übersicht präsentiert. Der Artikel besteht aus vier Abschnitten. Drei dieser vier Abschnitte fassen meine Publikationen „Measuring Reduced C₆₀ Diffusion in Crosslinked Polymer Films by Optical Spectroscopy“ (Kapitel 4.4), „Organic Solar Cells with Crosslinked Polymeric Exciton Blocking Layer“ (Kapitel 4.6) und „Initiator Free Crosslinking of Oxetane Functionalized Low Bandgap Polymers: An Approach Towards Stabilized Bulk Heterojunction Solar Cells“ (Kapitel 4.5) zusammen.

Crosslinkable low bandgap polymers for organic solar cells

Peter Stroehriegl^{*a}, Christina Saller^a, Philipp Knauer^a, Anna Köhler^b, Tobias Hahn^b,
Florian Fischer^b, Frank-Julian Kahle^b

^aUniversity of Bayreuth, Macromolecular Chemistry I; ^bUniversity of Bayreuth, Experimental Physics II, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany

ABSTRACT

We present a number of polyfluorene based conjugated polymers with crosslinkable acrylate and oxetane units. These polymers can be crosslinked by free radical polymerization in the case of acrylates and by cationic ring opening polymerization for oxetanes. Upon polymerization densely crosslinked networks are formed which are completely insoluble. We show that the diffusion coefficient of C_{60} in polyfluorene is reduced by a factor of 1000 by crosslinking. MIS-CELIV measurements are used to monitor changes in the charge carrier mobility upon crosslinking. It shows that using appropriate conditions, e.g. low initiator concentrations or thermal crosslinking, the charge carrier mobility is not reduced by crosslinking. Solution processed three layer organic solar cells were realized with a crosslinkable fluorene based copolymer containing acrylate groups. The efficiency is increased from 1.4% for the reference to 1.8% in the three layer cell with a crosslinked exciton blocking layer. A critical issue of BHJ cells is the instability of the morphology of the polymer:fullerene blend over long operation times at elevated temperature. We present a crosslinkable derivative of the low bandgap polymer PFDTBT which contains oxetane units. BHJ cells with the crosslinked PFDTBT derivative and PCBM were tested in accelerated aging experiments at 100 °C for times up to 100 h. Stabilization was clearly observed in crosslinked BHJ cells compared to the non-crosslinked reference. We show for the first time that oxetane containing polymers can be thermally crosslinked without any added initiator. Initiator free crosslinking is particularly attractive as it avoids the formation of decomposition products, and thus potential electron traps and quenching sites from the initiator.

Keywords: organic solar cells, crosslinking, polyfluorene, low bandgap polymer, C_{60} diffusion, MIS-CELIV, carrier mobility, OSC stabilization

1. INTRODUCTION

The bulk heterojunction (BHJ) is the most popular concept for the active layer of organic solar cells based on conjugated polymers.¹ Typically, a conjugated polymer and a low-molar mass fullerene derivative, such as PCBM, are mixed together. However, such a donor acceptor blend only achieves its best solar cell performance if the morphology meets certain requirements: Domains in the range of the exciton diffusion length of about 10 nm ensure that excitons can reach a donor-acceptor interface within their lifetime and separate into electrons and holes. Nanometer sized domains also result in an increased donor-acceptor interface area. Furthermore, an ideal morphology comprises a bicontinuous network of donor and acceptor material. This provides paths for both kinds of charge carriers towards the electrodes.

Obviously, controlling the morphology is the crucial point of the BHJ approach.² Different strategies to control the blend morphology during device fabrication are known: The choice of solvent, solvent additives, thermal annealing or solvent vapor annealing can help achieving an optimum morphology. However, this complex morphology is thermodynamically

*peter.stroehriegl@uni-bayreuth.de; www.chemie.uni-bayreuth.de/mci; phone +49 921 553296

Organic Photovoltaics XVII, edited by Zakya H. Kafafi, Paul A. Lane, Ifor D. W. Samuel,
Proc. of SPIE Vol. 9942, 99420O · © 2016 SPIE · CCC code: 0277-786X/16/\$18
doi: 10.1117/12.2239400

Proc. of SPIE Vol. 9942 99420O-1

unstable and prone to macro phase separation on a long timescale.³ This effect is even enhanced if one component tends to crystallize. Once degradation of the nanoscale morphology occurs, the overall performance of an organic solar cell will drop significantly.⁵

In recent years, crosslinking emerged as an approach to freeze the morphology of a donor-acceptor blend and thus improve its long term stability.^{4,5} Basically, three concepts for crosslinking bulk heterojunction materials are known: Crosslinking the donor polymer,^{6,7,8,9} crosslinking the acceptor,¹⁰ and crosslinking donor and acceptor.¹¹ In most cases crosslinking proceeds via functional groups attached to the side chains of the organic semiconducting materials. Bromide,¹² vinyl,¹³ acrylate,¹⁴ azide,¹⁵ and oxetane¹⁶ are popular crosslinkable groups. In this paper we describe a number of studies on crosslinked conjugated polymers including our recent work to stabilize BHJ solar cells by crosslinking. In contrast to earlier studies with crosslinkable acrylate units,^{17,18,19} oxetane was chosen as crosslinkable moiety. In this case crosslinking takes place by a cationic ring opening polymerization (CROP).²⁰ The cationic mechanism is suitable for crosslinking the donor polymer in a BHJ cell in contrast to any radical based reaction, since the strongly electron accepting fullerene derivatives will prevent free radical crosslinking.

2. MATERIALS

Usually, crosslinking is applied to a film after it was cast from solution. The key point of crosslinking is the transformation of a soluble material into an insoluble network. One approach is crosslinking via functional groups. In the field of conjugated polymers, crosslinkable groups are usually attached to the ends of the solubilizing alkyl chains. The formation of an insoluble polymer network is illustrated in Figure 1.

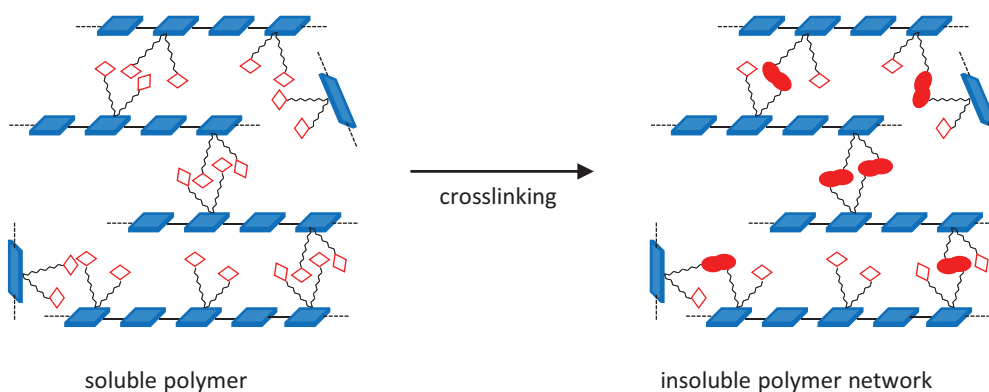
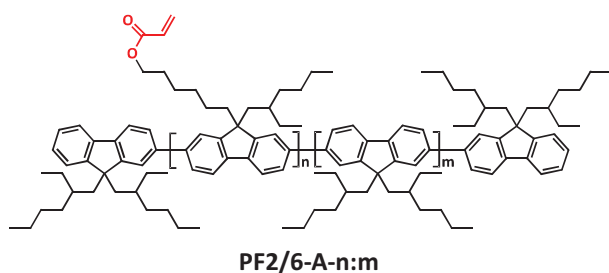


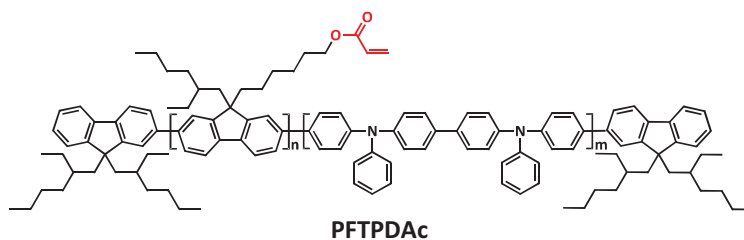
Figure 1. Schematic drawing of the formation of an insoluble network by crosslinking chains of a conjugated polymers.

Over the years, we have prepared a number of oligo- and polyfluorenes with reactive acrylate groups and studied crosslinking in detail.^{17,18,19} The chemical structures of two examples are shown in Figure 2. More recently, we extended our work to donor-acceptor type polymers containing oxetane units.²¹ The structure of a series of oxetane modified low bandgap polymers based on the well-known poly(2,7-(9,9-dialkylfluorene)-*alt*-(5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole) PFDTBT is also shown in Figure 2.

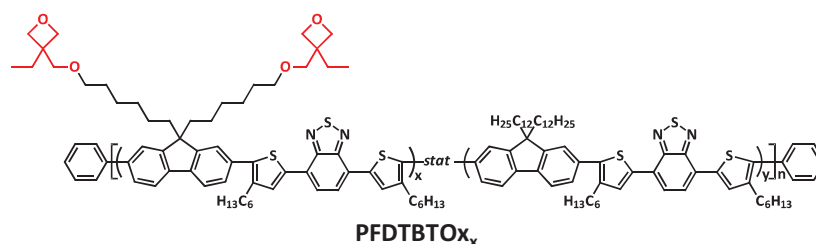
Conjugated polymers with crosslinkable acrylate groups



	n [%]	m [%]	\overline{M}_n [g mol ⁻¹]	\overline{M}_w [g mol ⁻¹]
PF2/6-A-100:0	100	0	8,900	24,900
PF2/6-A-75:25	75	25	10,900	34,700
PF2/6-A-50:50	50	50	8,500	35,400
PF2/6-A-25:75	25	75	7,300	23,200
PF2/6-A-0:100	0	100	19,200	45,300



Conjugated donor-acceptor polymers with crosslinkable oxetane groups



	x [%]	y [%]	\overline{M}_n [g mol ⁻¹]	\overline{M}_w [g mol ⁻¹]
PFDTBTOx	100	0	14,800	37,900
PFDTBTOx _{0.75}	75	25	14,200	33,400
PFDTBTOx _{0.50}	50	50	6,200	13,200
PFDTBTOx _{0.25}	25	75	12,500	22,500
PFDTBTOx _{0.10}	10	90	11,800	24,000
PFDTBTOx _{0.05}	5	95	11,000	21,100
PFDTBT	0	100	11,500	24,400

Figure 2. Conjugated polymers with crosslinkable acrylate^{17,18,19} and oxetane groups.²¹

The crosslinking of PFDTBTOx by cationic ring opening polymerization was carefully investigated.²¹ Solubility tests were performed as a measure for the success of the crosslinking reaction. This experiment compares the optical density of PFDTBTOx films before and after crosslinking and after rinsing with solvent. Film retention of 100% indicates that every polymer chain of the sample has become a part of an insoluble network. A schematic representation of the solubility test is shown in Figure 3a.

A very efficient initiator for the CROP is trifluoroacetic acid (TFA).⁷ This strategy combines a number of advantages compared to commonly used photoinitiators: The samples are prepared from plain polymer solutions without any photolabile component, which needs to be taken care of during processing. The low boiling point of 78 °C and TFA's high vapor pressure help saturating the thin sample with protons even at comparably low temperatures. Thus, residual TFA can easily be removed from the films by a simple vacuum treatment. Treating PFDTBTOx with TFA vapor at 100 °C for five minutes resulted in the formation of insoluble films. The same results were achieved after reducing the temperature to 80 °C. After experiencing that TFA vapor rapidly leads to the formation of insoluble films of PFDTBTOx, we studied the kinetics of crosslinking in detail. Therefore, crosslinking experiments with copolymers with a decreasing number of oxetane groups were performed. Polymer films were exposed to TFA vapor at 80 °C for 2, 5, 10, 20, and 30 minutes. The kinetics are shown in Figure 3b. Polymers with high density of oxetane groups, PFDTBTOx and PFDTBTOx_{0.75}, almost immediately form insoluble networks upon exposure to TFA. With PFDTBTOx_{0.50} 90% film retention is achieved after 20 min. In PFDTBTOx_{0.25} exposure times of 10 minutes and below do not result in any significant crosslinking. In this case a longer exposure time to TFA vapor helps to crosslink at least parts of the films, resulting in 50% film retention after 30 minutes.

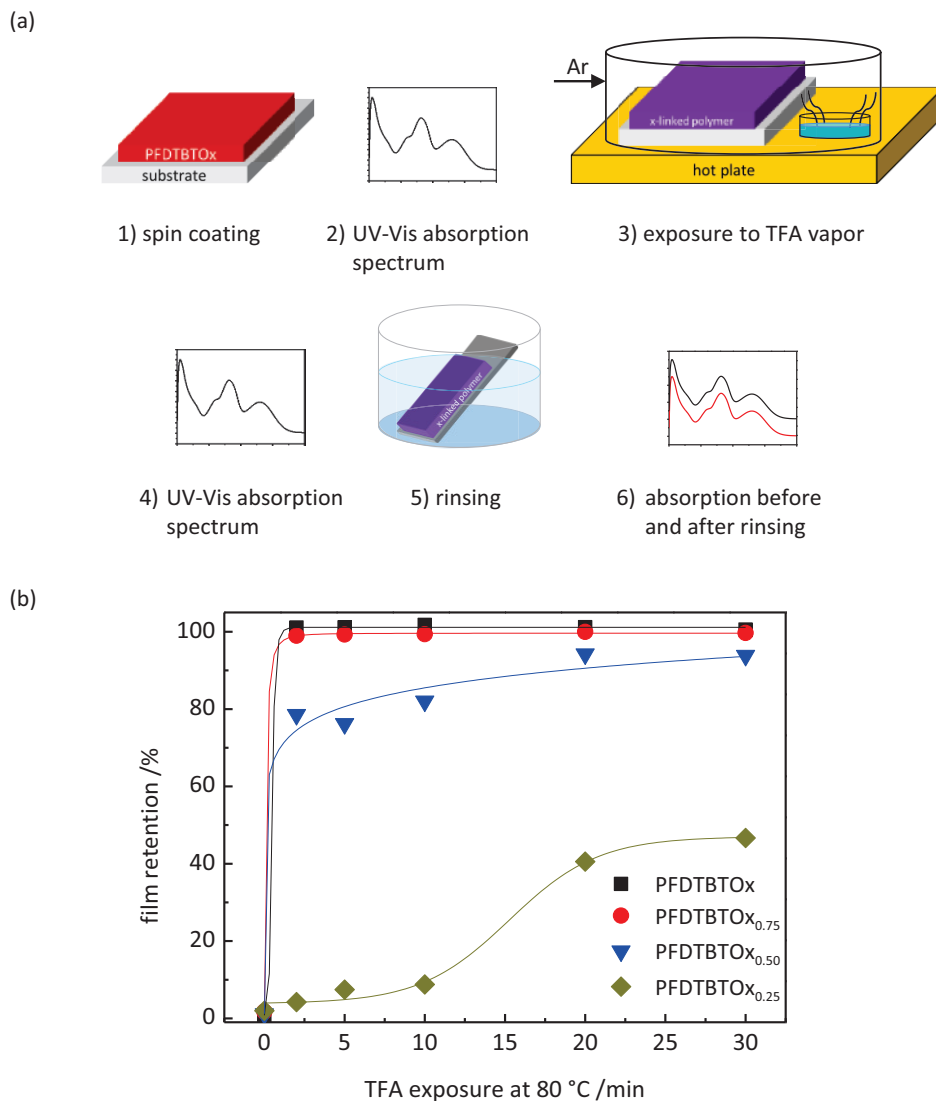


Figure 3. (a) Solubility test for the crosslinking of PFDTBTOx initiated by trifluoroacetic acid. (b) Kinetics of crosslinking from solubility tests. Film retention was calculated from the optical density before and after rinsing with THF.

With respect to the application in BHJ solar cells the crosslinking of PFDTBTOx in blends with PCBM was also investigated. As described for the neat polymer solubility tests were conducted. Already after short exposure times (5 minutes at 80 °C) to TFA vapor an insoluble polymer network is formed. PCBM is not involved in the crosslinking reaction and is washed off during solvent rinsing.

3. APPLICATIONS

The crosslinkable polymers described in chapter 2 have been used in a number of studies which can be divided into more fundamental studies on the influence of crosslinking on the diffusion of small molecules in a polymer matrix and on carrier mobility. In addition, the application of crosslinked polymers in multilayer organic solar cells and for the stabilization of BHJ cells was investigated.

3.1 Measuring the diffusion coefficient of C₆₀ in conjugated polymers

We developed a new method for diffusion measurements of small molecules like C₆₀ in a polymer matrix.²² The setup for the diffusion measurements (Figure 4a) includes a sensor layer of MEH-PPV and a polyfluorene transport layer on top. C₆₀ was vacuum evaporated on half of the sample. The C₆₀ free cell acted as control. The sensor layers of both cells were excited by a diode laser and the photoluminescence was recorded. At 140 °C the diffusion can be monitored by the quenching of the photoluminescence of MEH-PPV. From the time-dependent decrease of the photoluminescence a diffusion coefficient of 1.5·10⁻¹¹ cm²s⁻¹ for C₆₀ in polyfluorene can be derived. In this study we investigated a series of polyfluorene copolymers in which the amount of crosslinkable acrylate units was varied systematically (Figure 2 top). The diffusion coefficient could be decreased by three orders of magnitude upon crosslinking what means that the diffusion is drastically decelerated by crosslinking.

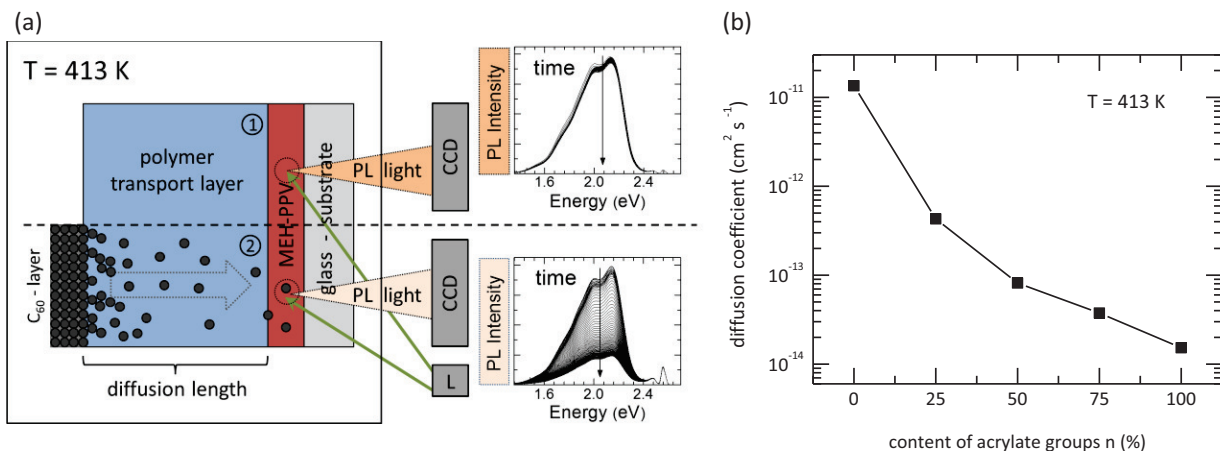


Figure 4. (a) Experimental procedure for measuring the diffusion coefficient of C₆₀ in polyfluorene. In the control cell (1) and the probe cell (2) the fluorescence of the MEH-PPV sensor layer, excited by a diode laser-shutter unit (L-S) (485 nm), is separately recorded by a CCD camera. After heating up the sample within a time interval of 5-10 min to a operation temperature of 413 K, C₆₀ molecules begin to diffuse. (b) Diffusion coefficient of C₆₀ as a function of the fraction of crosslinked polymer repeat units for PF2/6-A-n:m (ref. Figure 2) at 413 K.

3.2 Influence of crosslinking on charge carrier mobility in crosslinkable polyfluorene derivatives

Carrier mobility is a key parameter for the application of conjugated polymers in all fields of organic electronics. We have investigated the same series of polyfluorenes used for the diffusion studies to monitor the influence of crosslinking on carrier mobility (Figure 5).²³ For the regime of low to medium charge carrier density, relevant for OPVs and OLEDs, we used MIS-CELIV measurements (MIS: Metal-Insulator-Semiconductor, CELIV: Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage).

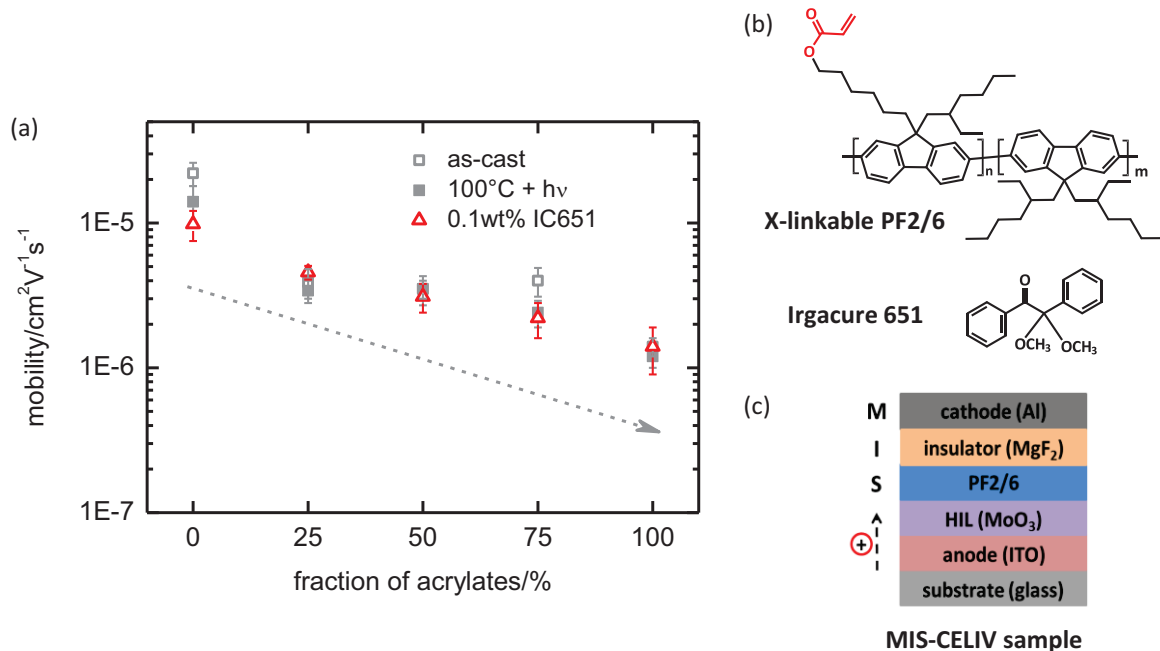


Figure 5. (a) Hole mobility as a function of the fraction of acrylate containing repeat units for different sample treatments, i.e. as cast without photoinitiator (open squares), crosslinked without photoinitiator (full grey squares), crosslinked with 0.1 wt% of organic photoinitiator (Irg. 651, red open triangles). The grey dotted arrow indicates the mobility trend for increasing acrylate content. (b) Chemical structure of the crosslinkable polyfluorenes and the photoinitiator. (c) Experimental setup for MIS-CELIV measurements.

The results of the MIS-CELIV measurements are shown in Figure 5a, where the mobility is plotted as a function of acrylate contents. For untreated as-cast films of PF2/6-A-0:100, we find a mobility of about $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Heating this sample at 100°C for 50 min under UV illumination only induces a small mobility reduction. We also find no significant difference in the mobility for PF2/6-A-0:100 samples with 0.1 wt% of the organic photoinitiator Irgacure 651. The mobility reduces, however, from about $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ to $2\text{--}4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ by introducing acrylate groups into the polymer structure, as indicated by the dashed grey arrow in Figure 5a. This is independent on whether the polymer is used as cast, thermally crosslinked without initiator or crosslinked with 0.1 wt% of photoinitiator. This means that *crosslinking itself* does not reduce mobility. The decrease in mobility by about one order of magnitude when introducing acrylate groups into PF2/6 can be attributed to changes in the microstructure of the amorphous film resulting in slightly enhanced chain torsions.²³

3.3 Three layer organic solar cell with a crosslinked exciton blocking layer

In the previous chapters we have described diffusion and mobility measurements on crosslinked polyfluorene derivatives. Recently, we have extended the synthesis to crosslinkable fluorene copolymers and used these materials in three layer solar cells.²⁴ For this purpose we synthesized a polyfluorene copolymer containing phenyl-substituted benzidine units (Figure 6c). The organic solar cell (Figure 6a) consists of a MoO_3 layer on top of which a 8 nm thick

layer of PFTPDAc was coated and subsequently crosslinked by UV irradiation. By this the PFTPDAc layer becomes completely insoluble and a second layer of the well-known low bandgap polymer PCDTBT can be spincoated on top without dissolving the PFTPDAc layer. The cell was completed by evaporating C_{60} and an aluminum electrode on top. From current-voltage measurements a power conversion efficiency of 1.8% is determined for the three layer cell. In a reference cell without the PFTPDAc layer the efficiency drops to 1.4%. Photoluminescence measurements show that the increase of solar cell performance can be attributed to exciton blocking by the crosslinked PFTPDAc interlayer.

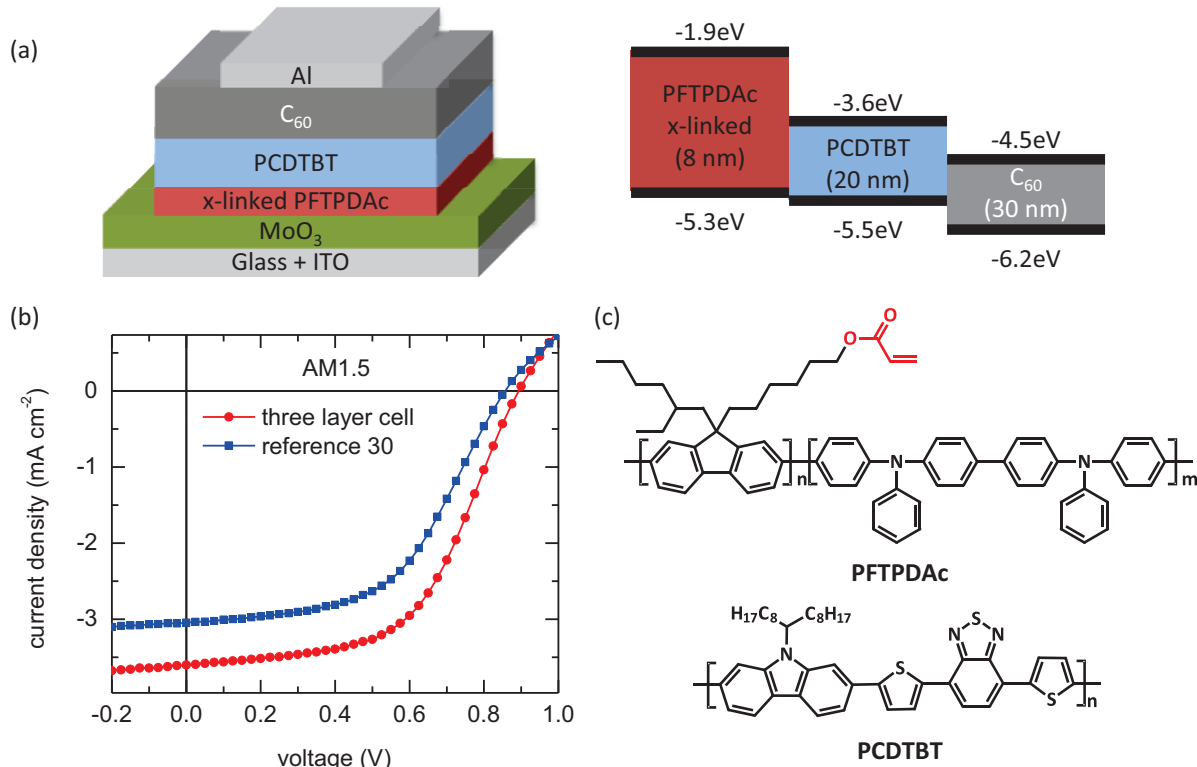


Figure 6. (a) Device structure of the three layer solar cell (left) and cascading energy levels of the different materials in the device (right). (b) Current-voltage characteristics for the three layer cell (red circles) and the reference cell with a 30 nm thick PCDTBT layer (blue squares). (c) Chemical structures of PFTPDAc and PCDTBT.

3.4 Stabilization of bulk heterojunction solar cells by crosslinking

BHJ solar cells usually consist of a blend of an electron donating low bandgap polymer and a soluble, electron accepting fullerene derivative like PCBM. Such donor acceptor blends achieve their best solar cell performance only if the morphology meets certain requirements. Domains in the range of the exciton diffusion length (ca. 10 nm) ensure that excitons can reach a donor acceptor interface within their lifetime and separate into electrons and holes. Such domain sizes also result in a large donor acceptor interface area. Furthermore, an ideal morphology comprises a bicontinuous network of donor and acceptor material. This provides paths for both kinds of charge carriers towards the electrodes. However, this complex morphology is thermodynamically unstable and prone to macrophase separation on a long timescale. This effect is even enhanced if one component tends to crystallize. Once degradation of the nanoscale morphology occurs, the overall performance of an organic solar cell will drop significantly.

For investigating the influence of crosslinking on the stabilization of BHJ solar cells at elevated temperature, we have synthesized a low bandgap polymer based on the structure of PFDTBT (Figure 7b).²¹ The novel polymer PFDTBTx contains oxetane units that can be crosslinked by cationic ring opening polymerization (CROP). Oxetane units were

chosen because CROP can be carried out in BHJ cells with strongly electron accepting fullerenes. In order to investigate if crosslinking can slow down the formation of large aggregates of the electron acceptor PCBM in BHJ cells, accelerated aging tests were performed. In such an experiment the change of the device characteristics after long operation times is simulated. As described above, the morphology is the crucial point for BHJ solar cells. For a polymer:PCBM blend the morphology is likely to be hampered by diffusion of the low-molar mass fullerene. However, PCBM diffusion is rather slow at room temperature. In an accelerated aging experiment diffusion is increased by annealing the samples at elevated temperatures. Thus, the behavior of solar cells at long operation times can be simulated in a reasonable time. In this work, 100 °C was chosen as the temperature for the annealing process. This temperature is high enough to accelerate PCBM diffusion on the one hand and low enough to prevent thermal degradation of the active materials on the other.

For the accelerated aging experiments BHJ solar cells of PFDTBTOx crosslinked with trifluoroacetic acid were compared with the neat PFDTBTOx and with the reference polymer PFDTBT. Polymer:PCBM ratios of 1:2 were investigated. This means that the BHJ consists of 66 wt% of low molar mass PCBM in the polymer matrix. The steps of the accelerated aging experiment are illustrated in Figure 7a. To monitor the development of the device performance during annealing, they were characterized after 15 minutes, 60 minutes, 8 hours, 30 hours, and 100 hours of thermal treatment at 100 °C. Solar cell characterization was executed under inert atmosphere. For each material combination four solar cells were measured. From the current-voltage characteristics the PCEs were calculated for every time step.

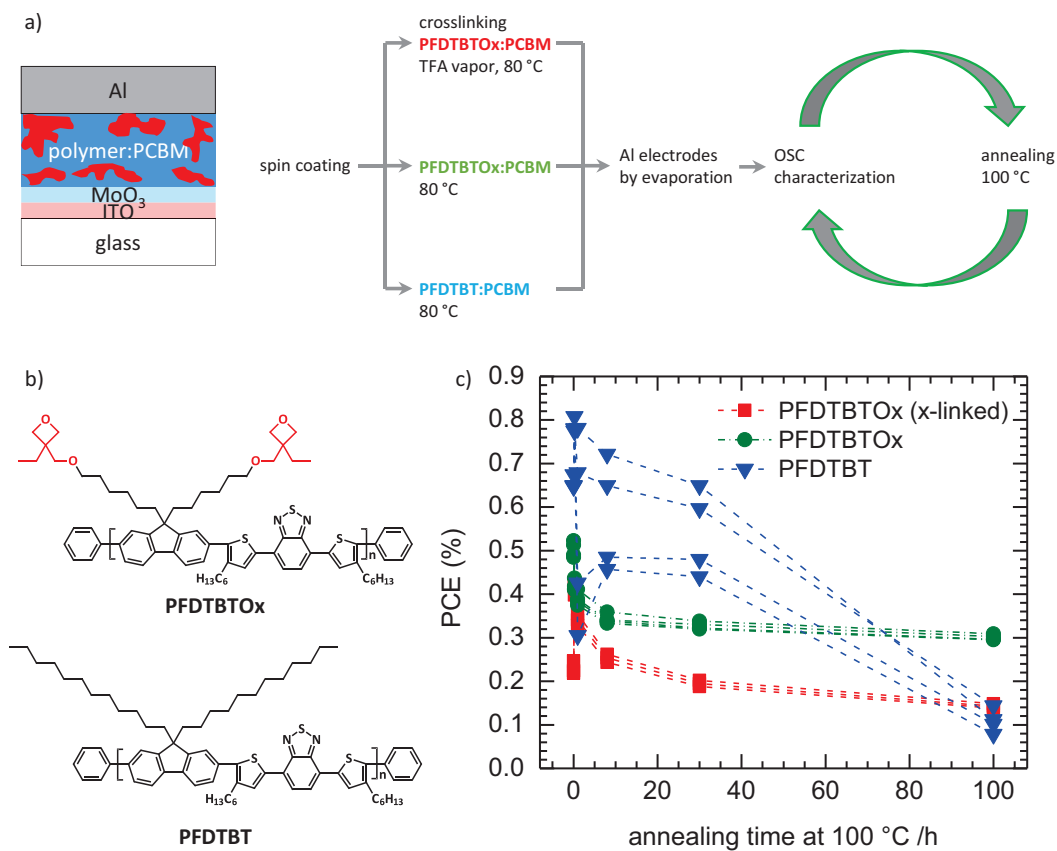


Figure 7. (a) Accelerated aging experiment. The layer structure of the BHJ cell. Sequence of steps for device fabrication, characterization and annealing. After spin-coating, the blends were heated to 80 °C and, in one case, the blend of PFDTBTOx:PCBM was exposed to TFA vapor. For the second PFDTBTOx:PCBM blend and the PFDTBT:PCBM reference TFA treatment was omitted. The aluminum electrodes were evaporated in the final step. The organic solar cells were then measured, annealed at 100°C for a certain time, and remeasured. For all three types of organic solar cells a polymer:PCBM blend ratio of 1:2 was investigated. (b) Chemical structures of PFDTBT and PFDTBTOx. (c) Development of the PCE for the TFA crosslinked PFDTBTOx, thermally crosslinkable PFDTBTOx and non-crosslinkable PFDTBT in a 1:2 blend ratio with PCBM. For each system four different cells were measured.

It can be seen that for the 1:2-blends of PFDTBT:PCBM and PFDTBTOx:PCBM the initial efficiencies are different. PFDTBT shows the highest efficiency of 0.65% followed by the non-crosslinked PFDTBTOx blend with 0.50%. We attribute this difference to the incorporation of the crosslinkable oxetane groups. We are aware of reports in the literature that the incorporation of a large number of crosslinkable groups might be detrimental for device performance.^{7,25} For the TFA-crosslinked PFDTBTOx blend the initial efficiency is lower (0.25%) but increases to the value of the non-crosslinked PFDTBTOx sample within 15 minutes of annealing. Looking at the development over the entire annealing time of 100 hours, the PCEs of the crosslinked devices reach their maxima after 15 minutes and start to decrease afterwards. The initial PCE is reached after approximately 18 hours. After 100 hours of annealing at 100 °C, the efficiency of the crosslinked devices drops to 0.16% which corresponds to 65% of their initial efficiency.

Moreover, we observed that crosslinking can be obtained not only by exposure to trifluoroacetic acid vapor but also thermally by heating to 100 °C without any added initiator. In the case of the thermally crosslinked PFDTBTOx devices (green dots), the most significant loss of efficiency happens within the first eight hours of annealing. At longer times the decay is slowed down, and the PCE saturates at around 65% of the starting value.

Compared with the PFDTBTOx based devices, the solar cells comprising the PFDTBT reference polymer without crosslinkable oxetane groups behave differently. The PCE of the 1:2 blend device decays stepwise and no saturation is observed. Between 30 and 100 hours of annealing the most significant loss of efficiency is visible. Additionally, the values of the four investigated solar cells scatter severely within the first 30 hours of the accelerated aging experiment. After 100 hours of annealing, the PCE has dropped to approximately 20% of the starting value. The scattering observed for single devices of PFDTBT 1:2 blends can be attributed to arbitrary PCBM aggregation in the not stabilized devices. In summary, the PCEs of PFDTBT and PFDTBTOx blends behave differently upon annealing at 100 °C. While the efficiencies of the PFDTBT reference blends decays significantly to low efficiencies, the PCEs of PFDTBTOx blends stabilize after 30 hours. For longer annealing times up to 100 hours only small changes can be observed for both PFDTBTOx samples. This behavior can be attributed to stabilization by crosslinking the polymer in the blend. Thermal crosslinking by annealing for longer times seems to be an interesting possibility to stabilize blend solar cells without reducing the efficiency by the crosslinking process itself.

4. SUMMARY

We present a number of polyfluorene based conjugated polymers with crosslinkable acrylate and oxetane units. These polymers can be crosslinked by free radical polymerization in the case of acrylates and by cationic ring opening polymerization for oxetanes. Upon polymerization densely crosslinked networks are formed which are completely insoluble. Crosslinking of oxetanes by CROP is also possible in BHJ cells containing strongly electron accepting fullerene derivatives like PCBM.

Using the novel crosslinkable polymers we have carried out a number of studies. In a simple experimental setup based on fluorescence quenching we could show that the diffusion coefficient of C₆₀ in polyfluorene at 140 °C can be reduced by a factor of 1000 by crosslinking the polymer matrix. With the same set of crosslinkable polyfluorenes we studied the influence of crosslinking on the charge carrier mobility. MIS-CELIV measurements show that the charge carrier mobility remains almost constant during crosslinking if proper conditions, e.g. thermal crosslinking or small amount of photoinitiator, are chosen.

Crosslinkable fluorene based copolymers have been tested in organic solar cells. We realized a three layer solar cell which contains a crosslinked PFTPDAC interlayer and layers of the low bandgap polymer PCDTBT and C₆₀. From current-voltage measurements an increase of the power conversion efficiency from 1.4% for a reference cell to 1.8% for the three layer cell is determined. PL measurements show that this increase can be attributed to exciton blocking of the PFTPDAC interlayer.

A critical issue of BHJ cells is the instability of the morphology of the polymer:fullerene blend over long operation times at elevated temperature. We present a crosslinkable derivative of the low bandgap polymer PFDTBT which contains oxetane units. During crosslinking via cationic ring opening polymerization the oxetane containing polymer rapidly forms insoluble networks in the presence of fullerenes. We investigated the device stability upon annealing at 100 °C for

times up to 100 h in accelerated aging experiments. Stabilization was clearly observed in crosslinked BHJ cells compared to the non-crosslinked reference. Moreover, we find that crosslinking can be obtained not only by exposure to trifluoroacetic acid vapor but also thermally by heating to 100 °C without any added initiator. Initiator free crosslinking is particularly attractive as it avoids the formation of decomposition products, and thus potential electron traps and quenching sites from the initiator.

Crosslinking of conjugated polymers with reactive groups in the side chains allows the preparation of multilayer solar cells from solution. Upon crosslinking, the underlying layer becomes insoluble and enables the deposition of a second layer from solution on top. Crosslinking also leads to a stabilization of BHJ solar cells. Due to a decrease in mobility of low molar mass acceptors like PCBM the morphology of BHJ cells is stabilized and hence the long term stability at elevated temperatures is improved.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Irene Bauer and Frank Schirmer for technical assistance and Heinz Bässler and Thomas Unger for stimulating discussions. Financial support by the Bavarian State Ministry of Science, Research, and the Arts through the Collaborative Research Network “Solar Technologies go Hybrid” and by the German Science Foundation DFG through the doctoral training center “GRK 1640” is acknowledged.

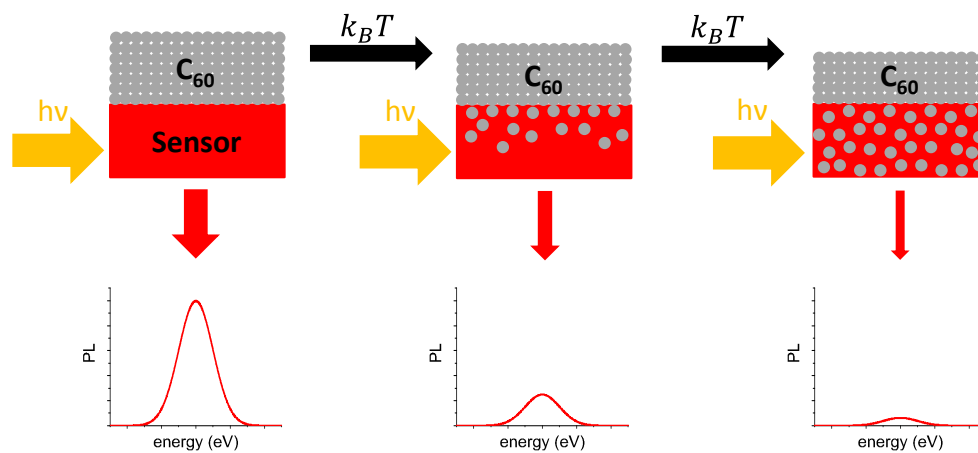
REFERENCES

- [1] Heeger, A. J., “Bulk Heterojunction Solar Cells: Understanding the Mechanism of Operation,” *Adv. Mater.* 26, 10-28 (2014).
- [2] Brabec, C. J., Sariciftci N. S. and Hummelen J. C., “Plastic Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.* 11, 15-26 (2001).
- [3] Jørgensen, M., Norrman, K., Gevorgyan, S. A., Tromholt, T., Andreasen, B. and Krebs, F. C., “Stability of Polymer Solar Cells,” *Adv. Mater.* 24, 580-612 (2012).
- [4] Wantz, G., Derue, L., Dautel, O., Rivaton, A., Hudhomme P. and Dagron-Lartigau, C., “Stabilizing polymer-based bulk heterojunction solar cells via crosslinking,” *Polym. Int.* 63, 1346-1361 (2014).
- [5] Rumer, J. W. and McCulloch, I., “Organic photovoltaics: Crosslinking for optimal morphology and stability,” *Materials Today*, 18, 425-435 (2015).
- [6] Carlé, J. E., Andreasen, B., Tromholt, T., Madsen, M. V., Norrman, K., Jørgensen M. and Krebs, F. C., “Comparative studies of photochemical cross-linking methods for stabilizing the bulk hetero-junction morphology in polymer solar cells,” *J. Mater. Chem.* 22, 24417-24423 (2012).
- [7] Yau, C. P., Wang, S., Treat, N. D., Fei, Z., Tremolet de Villers, B. J., Chabynyc M. L. and Heeney M., “Investigation of Radical and Cationic Cross-Linking in High-Efficiency, Low Band Gap Solar Cell Polymers,” *Adv. Energy Mater.* 5, 1401228 (2015).
- [8] Brotas, G., Farinhas, J., Ferreira, Q., Rodrigues, R., Martins, I. L., Morgado, J. and Charas, A., “Synthesis, characterization, and applications in photovoltaic cells of oxetane-functionalized P3HT derivatives,” *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 52, 652-663 (2015).
- [9] Griffini, G., Douglas, J. D., Piliago, C., Holcombe, T. W., Turri, S., Fréchet, J. M. J. and Mynar, J. L., “Long-Term Thermal Stability of High-Efficiency Polymer Solar Cells Based on Photocrosslinkable Donor-Acceptor Conjugated Polymers,” *Adv. Mater.* 23, 1660-1664 (2011).
- [10] Li, C.-Z., Yip, H.-L. and Jen, A. K.-Y., “Functional fullerenes for organic photovoltaics,” *J. Mater. Chem.* 22, 4161-4177 (2012).
- [11] Ryu, M. S. and Jang, J., “Improvement of conversion efficiency of bulk heterojunction organic solar cells using photo-curable crosslinker,” *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94, 1384-1388 (2010).
- [12] Kim, B. J., Miyamoto, Y., Ma, B. and Fréchet, J. M. J., “Photocrosslinkable Polythiophenes for Efficient, Thermally Stable, Organic Photovoltaics,” *Adv. Funct. Mater.* 19, 2273-2281 (2009).

- [13] Lee, U. R., Lee, T. W., Hoang, M. H., Kang, N. S., Yu, J.W., Kim, K. H., Lim, K.-G., Lee, T.-W., Jin, J.-I. and Choi, D. H., "Photoreactive low-bandgap 4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene and 4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole-based alternating copolymer for polymer solar cell," *Organic Electronics* 12, 269-278 (2011).
- [14] Penterman, R., Klink, S. I., de Koning, H., Nisato, G. and Broer, D. J., "Single-substrate liquid-crystal displays by photo-enforced stratification," *Nature* 417, 55-58 (2002).
- [15] Gholamkhash, B. and Holdcroft, S., "Toward Stabilization of Domains in Polymer Bulk Heterojunction Films," *Chem. Mater.* 22, 5371-5376 (2010).
- [16] Müller, C. D., Falcou, A., Reckefuss, N., Rojahn, M., Wiederhirn, V., Rudati, P., Frohne, H., Nuyken, O., Becker, H. and Meerholz, K., "Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing," *Nature* 421, 829-833 (2003).
- [17] Jandke, M., Hanft, D., Strohriegl, P., Whitehead, K., Grell, M. and Bradley, D. D. C., "Polarized electroluminescence from photocrosslinkable nematic fluorene bisacrylates," *Proc. SPIE* 4105, 338 (2001).
- [18] Scheler, E. and Strohriegl, P., "Three color random fluorene-based oligomers for fast micron-scale photopatterning," *Chem. Mater.* 22, 1410-1419 (2010).
- [19] Scheler, E., Betthausen, E. and Strohriegl, P., "Synthesis and properties of alternating fluorene-based oligomers for sub-micron photopatterning," *Macromol. Chem. Phys.* 211, 2081-2089 (2010).
- [20] Feser, S. and Meerholz, K., "Investigation of the Photocross-Linking Mechanism in Oxetane-Functionalized Semiconductors," *Chem. Mater.* 23, 5001-5005 (2011).
- [21] Knauer, P., Hahn, T., Köhler, A. and Strohriegl, P., "Initiator free crosslinking of oxetane functionalized low bandgap polymers: An approach towards stabilized bulk heterojunction solar cells," submitted.
- [22] Fischer, F., Hahn, T., Bäessler, H., Bauer, I., Strohriegl, P. and Köhler, A., "Measuring reduced C60 diffusion in crosslinked polymer films by optical spectroscopy," *Adv. Funct. Mater.* 24, 6172-6177 (2014).
- [23] Kahle, F.-J., Bauer, I., Köhler, A. and Strohriegl, P., "Influence of Crosslinking on Charge Carrier Mobility in Crosslinkable PF2/6 Derivatives," submitted.
- [24] Hahn, T., Saller, C., Weigl, M., Bauer, I., Unger, T., Köhler, A. and Strohriegl, P., "Organic solar cells with crosslinked polymeric exciton blocking layer," *Phys. Stat. Solidi A* 212, 2162-2168 (2015).
- [25] Chen, X.-Q., Yao, X., Xiang, X., Liang, L., Shao, W., Zhao, F.-G., Lu, Z., Wang, W., Li, J. and Li, W.-S., "Long-term thermally stable organic solar cells based on cross-linkable donor-acceptor conjugated polymers," *J. Mater. Chem. A* 4, 9286-9292, (2016).

Anhang

B. A Facile Method for the Investigation of Temperature-Dependent Donor-Acceptor Blending in Organic Solar Cells



Christina Saller, Thomas Müller, Tobias Hahn, Steffen Tscheuschner,
Peter Strohriegl, Heinz Bässler und Anna Köhler

Zur baldigen Einreichung

A Facile Method for the Investigation of Temperature-Dependent Donor-Acceptor Blending in Organic Solar Cells

– Paper draft –

Bei diesem Entwurf handelt sich es um ein noch unveröffentlichtes Manuskript, das für die Veröffentlichung unter dem obigen Titel vorbereitet wird. Es ist im Folgenden abgedruckt. Die Autoren dieses Manuskripts sind:

Christina Saller, Thomas Müller, Tobias Hahn, Steffen Tscheuschner, Peter Strohriegl, Heinz Bäessler und Anna Köhler

Dieser Entwurf eines Manuskripts beruht auf der Masterarbeit von Thomas Müller, die er mit meiner Hilfe und Unterstützung anfertigte. Ich habe die Planung seiner Messungen durchgeführt und seine Messergebnisse intensiv mit ihm diskutiert. Ebenso habe ich kleine Teile des Manuskripts geschrieben.

**A facile method for the investigation of temperature-dependant donor-acceptor blending
in organic solar cells**

Christina Saller¹, Thomas Müller², Tobias Hahn², Steffen Tscheuschner², Peter Strohriegel^{1,3},
Heinz Bässler³, Anna Köhler^{2,3*}

¹ Macromolecular Chemistry I, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

² Experimental Physics II, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

³ Bayreuth Institute of Macromolecular Science (BIMF), University of Bayreuth, 95440
Bayreuth, Germany

Abstract

The degree of blending of a polymer donor and a fullerene acceptor is of vital importance for the performance of organic solar cells. We developed a novel method for studying the diffusion of C₆₀ through organic semiconducting polymers in bilayer samples. Therefore, we measured the photoluminescence of the polymer that is dependent on the degree of blending due to quenching by C₆₀. By theoretical calculations of the photoluminescence decay, the diffusion coefficient of C₆₀ can be extracted. This information is necessary for the prediction of suitable temperatures and timescales for device annealing. For analysing the impact of structural changes of the polymer, three carbazole-based low-bandgap polymers were used as polymer matrix.

1. Introduction

There are two basic concepts for the design of organic solar cells. In bulk heterojunction (BHJ) solar cells the donor and acceptor materials are processed as a blend whereas in bilayer (BL) solar cells donor and acceptor are deposited successively.^[1-3] Comparing both concepts, the BHJ cell exhibits a large interface between donor and acceptor. This leads to a high amount of free charge carriers yet to an increased recombination rate due to discontinuous transport paths. In contrast, the generation of free charge carriers is lower in BL cells, but the transport to the electrodes is much more effective due to less recombination.^[1, 3, 4] The advantages of both concepts can be combined by slightly blending the interface between donor and acceptor. This results in the formation of a large number of free charge carriers that can be effectively dissipated towards the electrodes.

Furthermore, organic devices are often annealed for improving the performance by temperature induced morphological changes.^[5-8] However, finding the suitable temperature and time range for the annealing step is difficult because one device is needed for testing each temperature-time combination. Hence, the degree of blending of donor and acceptor is crucial for the efficiency of organic solar cells because it influences charge carrier separation and charge transport mechanisms.

In many organic solar cells, fullerenes are used as acceptor materials and low-bandgap polymers as donors.^[1, 2] Thus, the degree of blending is dependent on the diffusion of the low molecular weight molecules through the donor polymer matrix.^[5, 9] We have already measured the diffusion coefficient of C₆₀ in different polyfluorene derivatives via time-of-flight experiments.^[10] In this work, we developed a facile method for studying the degree of blending of a donor polymer and an acceptor fullerene as a function of time and temperature. Therefore, bilayer samples consisting of a polymer and C₆₀ were prepared. We measured the time-resolved photoluminescence (PL) of the polymer that is dependent on the degree of blending (Figure 1). Mixing, demixing and the degree of blending can be determined indirectly that way. As the bilayer samples resemble bilayer solar cells, the diffusion behaviour of the materials can be analysed and understood representatively. Besides the estimation of the diffusion coefficient of C₆₀ from the degree of blending, the method enables the prediction of suitable temperatures and timescales for the annealing step by means of only few bilayer samples and without screening. This knowledge can subsequently be applied to the fabrication of organic devices.

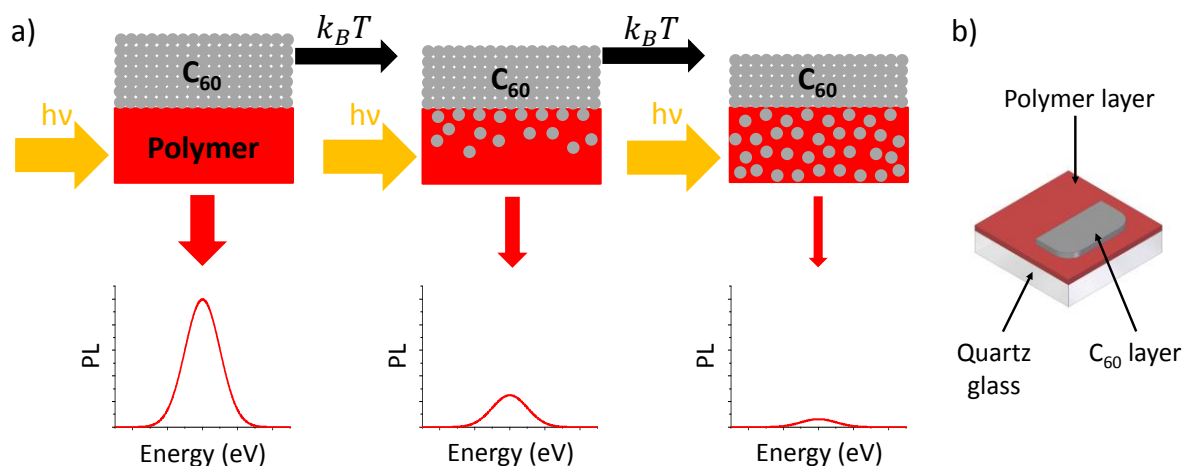


Figure 1: a) Schematic illustration of the diffusion measurement on bilayer samples. C_{60} molecules diffuse into the sensor layer by temperature activation. This causes a concentration dependent reduction of the PL of the sensor layer due to quenching. b) Fabrication of the bilayer sample used for the PL measurements: The polymer layer (red) is deposited on quartz glass via spincoating. By means of a shadow mask, C_{60} (grey) is vacuum evaporated only on half of the sample.

We applied this new method to a test system of three organic semiconducting polymers based on carbazole that were used as sensor materials. Besides the well-known low-bandgap polymer poly-(N-heptadecan-9'-yl)-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-bis(thien-2-yl)-2',1',3'-benzothiadiazole) PCDTBT two derivatives with different modifications were synthesized. The modifications were introduced to get a series of low-bandgap polymers with different properties. This allows the analyzation of the impact of small changes of the chemical structure on the diffusion behaviour of C_{60} through a polymer matrix.

2. Experimental methods

Materials

All chemicals and anhydrous THF were used as received from commercial suppliers. For purification, solvents were distilled prior to use. The monomers 2,7-bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-*N*-(heptadecan-9''-yl)carbazole, 4,7-bis(5'-bromothien-2'-yl)-2,1,3-benzothiadiazole, and 4,7-bis(5'-bromo-4'-hexylthien-2'-yl)-2,1,3-benzothiadiazole were delivered by SunaTech Inc. and used without further purification. The synthesis of *N,N'*-bis(4-bromophenyl)-*N,N'*-bis(4-methylphenyl)benzidine was carried out as reported in literature.^[11] C₆₀ was purchased by American Dye Source and used as received. ¹H NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 300 spectrometer in CDCl₃ at 300 MHz operated at room temperature. High temperature ¹H NMR spectra were obtained with a Varian INOVA 300 spectrometer at 120 °C in 1,1,2,2-tetrachloroethane as solvent. The residual solvent peaks were used as internal reference. Deuterated solvents were purchased from Deutero. Mass spectra were measured with a Finnigan MAT 8500. Size exclusion chromatography (SEC) was carried out with a Waters 515 pump with UV detector (UV WAT 2489) and refractive index detector (RI WAT 410) equipped with two Resipore columns (3 μm). As eluent, tetrahydrofuran was used at a flow rate of 0.5 mlmin⁻¹ and *o*-dichlorobenzene was used as internal standard. High temperature SEC was performed at PSS Polymer Standards Service GmbH. Differential scanning calorimetry (DSC) was performed on a Mettler Toledo DSC 2 with a temperature rate of 40 Kmin⁻¹ under nitrogen atmosphere.

Poly-(*N*-heptadecan-9'-yl)-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-bis(thien-2-yl)-2',1',3'-benzothiadiazole): PCDTBT was synthesized according to the procedure described by Leclerc.^[12] After precipitation in methanol/water (10:1), the polymer was fractionated via soxhlet extraction using acetone, hexane, and toluene. The reduced toluene fraction was precipitated in methanol/water (10:1) and dried in vacuum overnight. Yield: 0.468 g (61%) of a violet powder. A molecular weight of 37,000 gmol⁻¹ (M_w) and 16,000 gmol⁻¹ (M_n) was determined by high temperature polymer size exclusion chromatography in trichlorobenzene at 120 °C with a polydispersity index of 2.25. ¹H NMR (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 120 °C): δ = 0.68-0.92 (m, CH₃), 1.07-1.59 (m, CH₂), 2.10 (br, carbazole-CH₂), 2.38 (br, carbazole-CH₂), 4.68 (br, CH), 7.04-8.37 (m, ar-CH).

Poly-(*N*-heptadecan-9'-yl)-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-bis(4-hexylthien-2-yl)-2',1',3'-benzothiadiazole): Synthesis of PCDHTBT was carried out similar to the procedure described in literature, but another catalyst system was used.^[13] In a Schlenk flask a mixture of 0.526 g (0.80 mmol) of 2,7-bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-*N*-(heptadecan-9''-yl)carbazole, 0.501 g (0.80 mmol) of 4,7-bis(5'-bromo-4'-hexylthien-2'-yl)-2,1,3-benzothiadiazole, 8 mL of toluene and 2.7 mL of an aqueous tetraethylammonium hydroxide solution (20 wt%) was degassed by three freeze-thaw cycles. After addition of 3.7 mg of tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) and 4.9 mg of tri(*o*-tolyl)phosphine the resulting mixture

was degassed again by three freeze-thaw cycles and stirred at reflux temperature under argon for 72 h. 0.126 g (0.80 mmol) of bromobenzene were added and the mixture refluxed again for 1 h under argon. Endcapping was finished by the addition of 0.098 g (0.80 mmol) of phenylboronic acid and stirring overnight at reflux temperature. Cooled to room temperature, the polymer was precipitated into methanol/water (10:1) and purified via soxhlet extraction with acetone and hexane. The reduced hexane fraction was precipitated into methanol/water (10:1) and the polymer was dried in vacuum overnight. Yield: 0.611 g (0.70 mmol) of a dark-red powder. Size exclusion chromatography in THF solution at room temperature exhibits a molecular weight of $14,000 \text{ gmol}^{-1}$ (M_w) and $7,000 \text{ gmol}^{-1}$ (M_n) with a polydispersity index of 2.09 (polystyrene calibration). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 120°C): $\delta = 0.75\text{-}0.94$ (m, CH_3), $1.05\text{-}1.50$ (m, CH_2), 1.75 (br, thiophene- CH_2), 2.04 (br, carbazole- CH_2), 2.32 (br, carbazole- CH_2), $2.67\text{-}2.93$ (m, thiophene- CH_2), 4.62 (br, CH), $7.02\text{-}8.19$ (m, ar-CH).

N,N'-bis(4-methylphenyl)-*N,N'*-bis((4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-phenyl)benzidine: In a three neck flask 1.000 g (1.48 mmol) of *N,N'*-bis(4-bromophenyl)-*N,N'*-bis(4-methylphenyl)benzidine was dissolved in anhydrous THF under argon and cooled to -78°C . 2.04 mL (3.26 mmol) of *n*-butyllithium (1.6 M in hexane) was added dropwise. After stirring for 30 min at -78°C 0.73 mL (3.56 mmol) of 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane were added rapidly and stirred for 1 h. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred overnight before it was poured into water. After extraction with diethyl ether, the organic phase was washed with brine, dried over Na_2SO_4 , and the solvent was evaporated. The crude product was purified via recrystallization in hot ethanol. Yield: 0.361 g (0.47 mmol, 32%) of a white solid. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ (ppm) = 1.33 (s, borolane- CH_3), 2.33 (s, phenyl- CH_3), 7.01-7.16 (m, 16 H, ArH), 7.44 (d, 8.6 Hz, 4 H, ArH benzidine), 7.66 (d, 8.5 Hz, 4 H, ArH borolane). EI MS: m/z (%) = 768 (M^+ , 48), 642 (62) 516 (100), 384 (5), 321 (7), 258 (19).

Poly[*(N*-heptadecan-9'-yl)-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-bis(4-hexylthien-2-yl)-2',1',3'-benzothiadiazole)]_{0.7}-stat-[*N,N'*-bis(4-methylphenyl)-*N,N'*-diphenylbenzidine-alt-5,5-(4',7'-bis(4-hexylthien-2-yl)-2',1',3'-benzothiadiazole)]_{0.3}: PCDTBT_{stat} was synthesized via Suzuki coupling according to the following procedure:^[14] The molar ratio of the carbazole, the phenyl-substituted benzidine, and the bithienyl benzothiadiazole units in PCDTBT_{stat} is 0.7:0.3:1. A Schlenk flask was charged with the monomers 2,7-bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-*N*-(heptadecan-9''-yl)carbazole (0.368 g, 0.560 mmol), *N,N'*-bis(4-methylphenyl)-*N,N'*-bis((4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)phenyl)benzidine (0.184 g, 0.239 mmol), 4,7-bis(5'-bromo-4'-hexylthien-2'-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (0.501 g, 0.800 mmol) and 12 mL of toluene under argon. One drop of Aliquat 336 and 20 mL of 2 M Na_2CO_3 solution were added and the mixture was degassed by three freeze-thaw cycles. Afterwards 14 mg of tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) were added and followed by again three freeze-thaw cycles. The reaction mixture was then stirred under reflux in an argon atmosphere for 90 h before bromobenzene (0.126 g, 0.800 mmol) was added. After 2 h 0.098 g (0.800 mmol) of phenylboronic acid was added and the reaction mixture was

again refluxed overnight. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature and the polymer was precipitated into methanol/water (10:1). Soxhlet extraction was carried out using acetone and toluene. The reduced toluene fraction was precipitated into methanol/water (10:1) and dried in vacuum overnight, yielding 0.669 g (93%) of PCDTBT_{stat} as a dark-red powder. A molecular weight of 47,000 gmol⁻¹ (M_w) and 18,000 gmol⁻¹ (M_n) was determined by size exclusion chromatography in THF solution with a polydispersity index of 2.56 (polystyrene calibration). ¹H NMR (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 120 °C): δ = 0.75-0.95 (m, CH₃), 1.05-1.55 (m, CH₂), 1.75 (br, thiophene-CH₂), 2.04 (br, carbazole-CH₂), 2.23-2.44 (m, benzidine-CH₃, carbazole-CH₂), 2.63-2.95 (m, thiophene-CH₂), 4.62 (br, CH), 6.92-8.22 (m, ar-CH). From the integration of the signal for the CH₂ group in the swallow-tail spacer of the carbazole unit (2.04 ppm), the combined signal for the methyl group in the benzidine units and the other CH₂ group in the carbazole spacer (2.23-2.44 ppm), and the signal for the CH₂ groups in the hexyl spacer of the thiophene (1.75 ppm), a molar ratio of 0.7:0.3:1 was calculated (¹H NMR spectrum rf. Supporting Information).

Sample preparation:

Samples for the diffusion experiment were prepared in a glove-box by first depositing a ca. 30 nm thick polymer film (PCDTBT, PCDTBT_{stat}, PCDHTBT) onto a 2x2 cm² quartz substrate from chlorobenzene solution by spin-coating. Sample preparation is completed by vapor deposition of a 30 nm thick C₆₀ layer with a shadow mask onto half of the polymer film. Absorption measurements were performed with a Carry 5000 spectrometer.

Experimental Setup:

The polymer sensing layer is excited using a continuous-wave diode laser at 533 nm at an excitation density of ca. 0.25 mWmm⁻² and the photoluminescence is recorded using a fiber-coupled spectrometer connected to a CCD camera (Andor-Solis). For the measurement, the sample was held under nitrogen in a heatable cryostat. To record each data point, the reference half and the C₆₀-covered half of the sample were excited immediately after each other, and shutters were used to limit the exposure time of the sample to the minimum.

3. Experimental results

Synthesis:

For the investigation of the diffusion process of C_{60} through a polymer matrix, a series of three low-bandgap polymers was chosen. This allows the analyzation of the impact of small changes of the chemical structure on the diffusion behaviour. As a reference, the well-known poly-(*N*-heptadecan-9'-yl)-2,7-carbazole-*alt*-5,5-(4',7'-bis(thien-2-yl)-2',1',3'-benzothiadiazole) (PCDTBT) was used. Addition of hexyl spacers to the thiophene groups in the acceptor unit yielded poly-(*N*-heptadecan-9'-yl)-2,7-carbazole-*alt*-5,5-(4',7'-bis(4-hexylthien-2-yl)-2',1',3'-benzothiadiazole) (PCDHTBT). Another modification was the incorporation of a phenyl-substituted benzidine unit in the polymer backbone, resulting in poly[(*N*-heptadecan-9'-yl)-2,7-carbazole-*alt*-5,5-(4',7'-bis(4-hexylthien-2-yl)-2',1',3'-benzothiadiazole)]_{0.7-*stat*}-[*N,N'*-bis(4-methylphenyl)-*N,N'*-diphenylbenzidine-*alt*-5,5-(4',7'-bis(4-hexylthien-2-yl)-2',1',3'-benzothiadiazole)]_{0.3} (PCDTBT_{*stat*}).

The synthesis of the three polymers is schematically depicted in Figure 2. The monomers 2,7-bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-*N*-(heptadecan-9''-yl)-carbazole, 4,7-bis(5'-bromothien-2'-yl)-2,1,3-benzothiadiazole, and 4,7-bis(5'-bromo-4'-hexylthien-2'-yl)-2,1,3-benzothiadiazole are commercially available. For the synthesis of *N,N'*-bis(4-methylphenyl)-*N,N'*-bis((4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)phenyl)benzidine, the corresponding dibromide is synthesized according to literature [Scheler, Chem. Mater. 2010, 22, 1410] and converted into the bisborolane monomer via lithiation and reaction with 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane with a yield of 32% after recrystallization.

The polymerizations are carried out via Suzuki cross-coupling between bisborolane donor monomers and dibromide acceptor monomers. PCDTBT and PCDHTBT are synthesized according to or similar to the literature procedures, respectively. [12, 13] In case of PCDTBT_{*stat*}, the donor monomer fraction was divided into a molar ratio of 0.7:0.3 for the carbazole and the phenyl-substituted benzidine monomer. [14] The composition was verified by NMR spectroscopy to be 0.7:0.3:1 for the carbazole, the benzidine, and the bithienyl benzothiadiazole. Endcapping of the polymers was carried out with bromobenzene and phenylboronic acid.

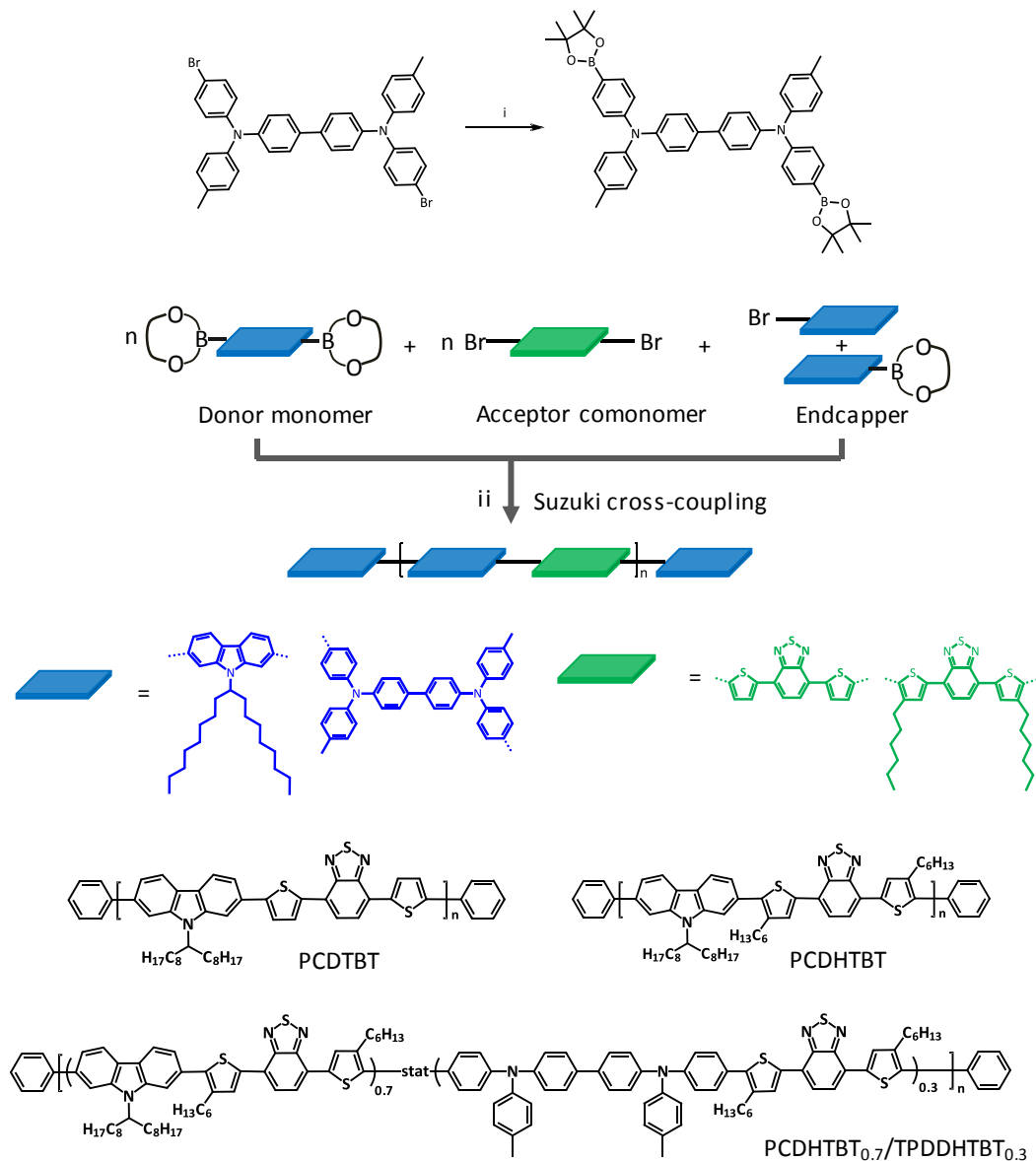


Figure 2: Synthetic route for the phenyl-substituted benzidine monomer (top) and the three polymers (middle): i) 1) *n*-BuLi, THF, -78 °C, 1 h, 2) 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, -78 °C, 1 h, 3) room temperature, overnight, ii) PCDTBT and PCDHTBT: 1) toluene, aqueous NEt_4OH solution (20 wt%), Pd_2dba_3 , $P(o\text{-tolyl})_3$, reflux, 72 h, 2) bromobenzene, reflux, 1 h, 3) phenylboronic acid, reflux, overnight, PCDTBT_{stat}: 1) toluene, aqueous Na_2CO_3 solution (2 M), Aliquat 336, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, reflux, 72 h, 2) bromobenzene, reflux 1 h, 3) phenylboronic acid, reflux, 1 h. The molecular structures of the polymers are shown at the bottom.

Glass transition:

Within this series, the glass transition temperature of the polymers is varied systematically. Table 1 includes the glass transition temperatures T_g and the molecular weights for the three polymers as determined by DSC and (high temperature) SEC, respectively. The reference polymer PCDTBT exhibits a T_g of 385 K. Due to the addition of hexyl spacers to the

thiophene units, the chains of PCDHTBT are much more flexible and therefore the glass transition temperature decreases to about 333 K. In contrast, the incorporation of the bulky phenyl-substituted benzidine units would lead to a lower flexibility. However, this is balanced by the hexyl spacers in the acceptor units. Thus, the glass transition temperature for PCDTBT_{stat} is almost equal to that of PCDTBT, namely 383 K. The DSC measurements are included in the Supporting Information.

Polymer	T _g /K	M _n /g mol ⁻¹	M _w /g mol ⁻¹
PCDTBT	385	16,000 ^a	37,000 ^a
PCDHTBT	333	7,000	14,000
PCDTBT _{stat}	383	18,000	47,000

Table 1: Glass transition temperatures T_g and molecular weights (number-averaged M_n and weight-averaged M_w) of the three polymers as determined by DSC and SEC measurements.

^a High temperature SEC at 120 °C in trichlorobenzene.

PL measurements:

Bilayer samples with ca. 30 nm polymer layer and an evaporated 30 nm C₆₀ layer on half of the sample were fabricated. As sensor materials, the polymers PCDTBT, PCDHTBT and PCDTBT_{stat} were used. In the experiments, the influence of annealing on the relative PL of the bilayer samples is investigated. Thereby, the relative PL is given as the ratio of the PL of the sample side without C₆₀ and the side with C₆₀ ($PL_{C_{60}}/PL_0$). Annealing was performed in two different ways. On the one hand, the temperature increase in the sample chamber was carried out in one step from 295 K to 413 K (Figure 3a). On the other hand, the temperature was increased stepwise (Figure 3b). The heating rate was ca. 10 K min⁻¹. The temporal temperature profile within the cryostat is shown in blue on the right axis. On the left axis, the time-dependent values for $PL_{C_{60}}/PL_0$ are plotted for PCDTBT, PCDHTBT, and PCDTBT_{stat}.

The measurement with the temperature increase in one step is examined first (Figure 3a). Here, the temperature was raised 28 min after the start of the experiment from 295 K to 413 K. This increase is almost linear from minute 28 to 40. The starting values ($PL_{C_{60}}/PL_0$)_{start} of the degree of blending are different for the three polymers. PCDTBT exhibits a value of 23%. Therefore, the PL quenching at the beginning of the measurement is strongest for the PCDTBT sample. This can be transferred into the initial C₆₀ concentration. As the PL-

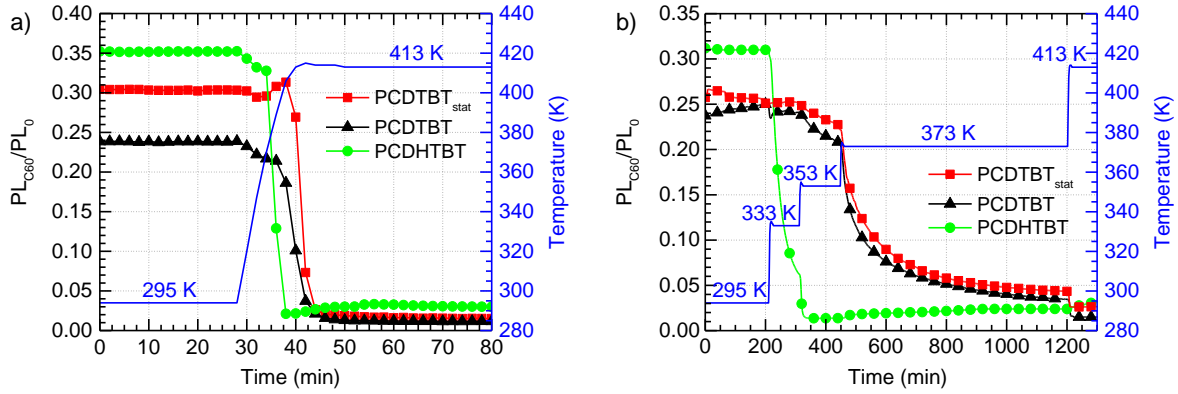


Figure 3: Time-dependent decrease of the relative PL $PL_{C_{60}}/PL_0$ measured on bilayer samples with 30 nm polymer layer and 30 nm C_{60} layer in a nitrogen atmosphere at a temperature range from 295 K to 413 K for (a) an increase in one step and (b) a stepwise increase. On the left axis, the time-dependent values for $PL_{C_{60}}/PL_0$ are plotted for PCDTBT (black triangles), PCDHTBT (green circles), and PCDTBT_{stat} (red squares). The temporal temperature profile within the cryostat is shown in blue on the right axis.

quenching is high, a large number of C_{60} molecules had to diffuse into the polymer layer. Thus, the initial C_{60} concentration is largest for PCDTBT. Regarding PCDTBT_{stat}, $(PL_{C_{60}}/PL_0)_{start}$ lies at about 30% which is higher compared to PCDTBT. The PL values could include errors originating from the different PL efficiencies of the polymers. The PL quenching is not that strong in this polymer because fewer C_{60} molecules have diffused into the sensor material. Hence, PCDTBT_{stat} exhibits a lower initial C_{60} concentration than PCDTBT. PCDHTBT shows the highest value for $(PL_{C_{60}}/PL_0)_{start}$ with 36%. This means that the PL quenching is weakest for the PCDHTBT sample and that the initial C_{60} concentration for PCDHTBT is the lowest within the polymer series. Consequently, the initial degree of blending of the sensor material and the C_{60} depends on the polymer. Due to the diffusion of C_{60} molecules into the sensor layer, the relative PL decreases during the temperature increase for all bilayer samples. This PL drop is convergent for PCDTBT and sets in after 36 min. The duration of the whole PL drop is 14 min. The sample comprising PCDTBT_{stat} also shows a convergent PL drop after 38 min which lasts 14 min. The PL drop occurs already after 34 min for PCDHTBT. Strikingly, $PL_{C_{60}}/PL_0$ decreases within 4 min to the minimal value of about 2%. Because of the differences regarding the starting times of the PL decrease, the C_{60} diffusion seems to set in at different temperatures for the three polymers. After the $PL_{C_{60}}/PL_0$ drop, the measuring points converge to the boundary value $(PL_{C_{60}}/PL_0)_{end}$ specific for each material. These value is 1% for PCDTBT, 2% for PCDTBT_{stat} and 3% for PCDHTBT. In course of the measurements, it became clear that cooling of the samples will not change the values of $(PL_{C_{60}}/PL_0)_{end}$. Hence, an irreversible change of the sample side comprising C_{60} can be inferred. C_{60} molecules that diffused into the polymer layer will not remigrate but will stay in the sensor layer. Thus, $(PL_{C_{60}}/PL_0)_{end}$ is a measure for the C_{60} concentration inside the sensor layer. This assumption yet does not consider

possible influence of polymer-fullerene arrangements or the formation of fullerene clusters, respectively. The values for $(PL_{C_{60}}/PL_0)_{\text{start}}$ and $(PL_{C_{60}}/PL_0)_{\text{end}}$ of the samples including PCDHTBT are the highest. This indicates that the maximal C_{60} concentration or the quenching efficiency for this material is lower than for the others.

For further investigation of the temperature-dependant behaviour of the samples, the temperature increase was carried out stepwise from 295 K to 413 K. The results of the PL measurements with a stepwise temperature increase are shown in Figure 3b. As it was the case in the first experiment, the starting values for the PL quenching at room temperature are different for the three polymers. PCDTBT again shows the lowest value, whereas PCDTBT_{stat} exhibits a slightly higher value for $(PL_{C_{60}}/PL_0)_{\text{start}}$. The highest initial C_{60} concentration can be found with PCDHTBT again. Upon the first temperature increase to 333 K, neither PCDTBT nor PCDTBT_{stat} show a PL drop. However, the PCDHTBT sample exhibits a significant decrease of the relative PL after the temperature increase to 333 K. When the temperature is further increased to 353 K, the relative PL of PCDTBT and PCDTBT_{stat} show only a slight decrease. In contrast, the PCDHTBT sample exhibits a fast PL drop to the minimal value of 1.4% within few minutes. Further rise of the temperature to 373 K leads to a significant PL drop in PCDTBT and PCDTBT_{stat} samples. Additionally, it induces a slight PL gain to about 3% for PCDHTBT. With the last temperature increase to 413 K, the $PL_{C_{60}}/PL_0$ values drop fast to ca. 1.5% for PCDTBT and 2.5% for PCDTBT_{stat}. No further change is observable for PCDHTBT.

Fluctuation of the curves at low temperatures are due to measurement fluctuations. The boundary values for 353 K regarding PCDTBT and PCDTBT_{stat} cannot be determined within this experiment. However, they are higher than the values for 373 K that are estimated to lie between 3% and 4%. In the case of PCDHTBT, the measurement does not show the boundary value for 333 K, but it is about 1.4% for 353 K. At the starting temperature of 295 K, no PL decrease is observed for all three polymers. For PCDTBT and PCDTBT_{stat}, the starting temperature for the C_{60} diffusion is close to 353 K where a slight diffusion sets in which increases significantly with elevated temperatures. In contrast, the C_{60} diffusion starts in the temperature range of 295 K to 333 K for the PCDHTBT sample. However, we expect that the temperature at which we can observe C_{60} diffusion is considerably higher than 295 K. Otherwise, at least a slight decrease of the PL at 295 K should be detected. Consequently, the starting temperature for the C_{60} diffusion for PCDHTBT is significantly lower than that of the other two polymers. The different starting temperatures indicate a variation in the activation energy for diffusion. For PCDHTBT, the diffusion starts earlier and therefore at a lower temperature than for the other two materials.

The values for $(PL_{C_{60}}/PL_0)_{\text{start}}$ result from the quenching directly after the C_{60} evaporation. Here, the fullerene molecules are already in close contact to the sensor layer and thus can quench excitons on the sensor interface. Additionally, several C_{60} molecules could already have diffused into the sensor layer. This would lead to a further decrease of the initial PL.

The errors of the final values $(PL_{C_{60}}/PL_0)_{\text{end}}$ cannot be determined clearly from the measurements. During the illumination of the sample side containing C_{60} , also the side without C_{60} is excited due to scattered light. This leads to contribution to the total PL that falsifies the PL ratio in particular for low PL intensities. Consequently, this should always be considered for small values of $PL_{C_{60}}/PL_0$. The boundary values seem to be temperature dependent because the measurements with increasing temperature show a decrease in the boundary values. Especially for PCDTBT and PCDTBT_{stat}, the boundary values can only be estimated with less accuracy when increasing the temperature. The C_{60} diffusion aims for a homogenous fullerene distribution within the sensor layer with a homogenous concentration c . The boundary value of the relative PL would decrease with increasing concentration of homogeneously distributed C_{60} molecules because of the increased quenching on the sample side comprising C_{60} . A possible reason for the decreasing boundary values could be a temperature dependence of the maximal homogenous concentration c_{max} of C_{60} molecules in the sensor layer. As $(PL_{C_{60}}/PL_0)_{\text{end}}$ drops for increasing temperature in the investigated temperature range, an increase of c_{max} with increasing temperature can be derived.

The strong decrease of the relative PL of the PCDHTBT occurs at a temperature that is 40 K lower compared to the temperature for PCDTBT and PCDTBT_{stat}. These starting temperatures indicate a change in the polymer matrix, namely the enhanced motion of the polymer backbone near to the glass transition. Therefore, the diffusion behaviour of the fullerene depends on the chemical structure of the polymer matrix. As PCDHTBT exhibits additional hexyl sidechains in comparison to PCDTBT, the T_g is reduced to 333 K. The resulting morphology enables the C_{60} diffusion already at low temperatures. The bulky phenyl-substituted benzidine unit in PCDTBT_{stat} seem to antagonise the effect of the hexyl sidechains. This results in a T_g similar to PCDTBT at about 383 K. This is in accordance with the elevated starting temperature of the diffusion for both polymers compared to PCDHTBT. We observed the glass transition temperatures to be 13 K to 22 K higher than the temperatures in the PL measurement that indicate the first strong decrease of the relative PL. This can be attributed to the high heating rate of 40 Kmin⁻¹ used in the DSC measurements that is necessary for the determination of the glass transition for these low-bandgap polymers. The glass transition strongly depends on the heating rate. Therefore, a high heating rate overestimates the glass transition and the real T_g is actually lower than the measured one.

4. Theoretical model

Theoretical description of the diffusion

In addition to the experimental investigations on the donor-acceptor blending of C₆₀ with different low-bandgap polymers, we developed a theoretical model to describe the diffusion of C₆₀ molecules in a polymer matrix. Therefore, we assume i) only diffusion of C₆₀ molecules, ii) the interface between the two materials is plain and invariant at each time point, iii) the C₆₀ concentration c within the polymer layer can only increase and reach the maximal value c_{\max} that corresponds to the C₆₀ concentration at the polymer interface, and iv) c_{\max} increases with increasing temperature. The latter originates from the observation of decreasing boundary values $(PL_{C_{60}}/PL_0)_{\text{end}}$ with stepwise increasing temperature that indicates an increasing saturation concentration of C₆₀ in the sensor layer and reads:

$$c_{\max} = c_{\max}(T) \quad (1)$$

The concentrations of the materials are supposed to be continuous. The C₆₀ layer as well as the underlying part of the polymer film are important for the calculation. The polymer layer exhibits a thickness d (x-axis) of ca. 30 nm and a lateral size (y-axis and z-axis) of ca. 70x140 mm² (Figure 1). The lateral distention is some orders of magnitude higher than the dimension of the diffusing C₆₀ molecules ($d_{C_{60}} \approx 1$ nm) and the possible diffusion pathways in x direction. Therefore, boundary effects by the limitation of the C₆₀ layer can be neglected and the system can be regarded as translation invariant concerning the y-axis and z-axis (Figure 4). Consequently, the mass fraction c in wt% of the C₆₀ molecules is determined only in dependence of the x-coordinate or the time ($c = c(x, t)$), respectively. This value represents the averaged concentration over the corresponding vertical level.

The mathematical examination deals with the diffusion vertical to the planar interface with an isotropic diffusion coefficient. Thus, the diffusion of the molecules based on the simplified Fick's second law can be calculated as:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

D refers only to the diffusion in x direction. A temperature dependant C₆₀ concentration at the C₆₀-polymer interface at $x = 0$ and a diffusion barrier at the edge towards the quartz glass at $x = d$ are set as boundary conditions:

$$c(x = 0) = c_{\max}(T) \quad (3)$$

$$\frac{\partial c(x=d)}{\partial x} = 0 \tag{4}$$

This results in the solution for the directed diffusion in x direction with $t \geq 0$ and $0 \leq x \leq d$:

$$c(x,t) = c_{\max}(T) \cdot f_c(x,t,T) \tag{5}$$

$$f_c(x,t,T) = \tag{6}$$

$$\left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-D(T)(2n+1)^2\pi^2 \frac{t}{4d^2}\right) \cos\frac{(2n+1)\pi(d-x)}{2d} \right)$$

Equation (5) describes the case for $c(t=0) = 0$. If the temperature is increased from T_1 to T_2 at the time point $t = t_0$ and thus the maximal concentration is changed from $c_{\max}(T_1)$ to $c_{\max}(T_2) = c_{\max}(T_1) + \Delta c_{\max}(T_1, T_2)$, the following holds for $t \geq t_0$:

$$c(x,t-t_0) = c_{\max}(T_1) + \Delta c_{\max}(T_1, T_2) \cdot f_c(x,t-t_0, T_2) \tag{7}$$

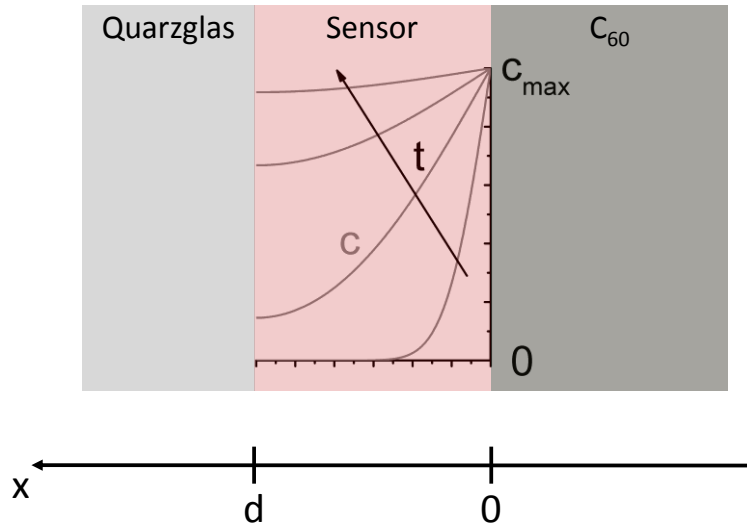


Figure 4: Model of the bilayer samples used for the calculation of the C_{60} concentration c in the sensor layer. In addition, an exemplary development of c with time up to the homogenous concentration c_{\max} within the sensor layer based on equation (5) is shown. The concentration c increases with increasing time till the homogenous concentration c_{\max} is reached.

Calculation of the PL of the sensor layer

A film with the thickness d consisting of one fluorophore type is assumed for the calculation of the PL of the sensor layer. The fluorophores should have only one possible excited electronic state that decays radiative or non-radiative in a film. The PL of a fluorophore is therefore given by

$$PL = \frac{k_0 \cdot k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (8)$$

with k_0 being the excitation rate of the excited state and k_r and k_{nr} being their radiative and non-radiative decay rate, respectively. Due to the excitation from the glass side, the excitation rate reads:

$$k_0(x) = K_0 \cdot \exp(-\alpha(d - x)) \quad (9)$$

Now we look at a fluorophore film that incorporates additionally C_{60} molecules with the concentration $c(x, t)$ as quenchers. For the PL of a fluorophore at the position x in the sensor layer with added quencher molecules, equation (8) changes to:

$$PL(x, t) = \frac{k_0(x) \cdot k_r}{k_r + k_{nr} + k_q(x, t)} \quad (10)$$

The additional quenching rate caused by C_{60} in dependence of x and t is denoted by k_q . Self-absorption within the sensor layer as well as additional reflexions by the fullerene layer at the C_{60} side of the bilayer sample are neglected.

For the calculation of the fluorescence of the whole sensor layer consisting of several fluorophores, the PL in equation (10) is regarded as a PL density by assuming the rates k to be rate densities in $m^{-3}s^{-1}$. Thus, the photoluminescence of the sensor layer PL_{total} with the area A and the thickness d for the time t can be calculated:

$$PL_{total}(t) = A \int_0^d PL(x, t) dx = A \cdot K_0 \int_0^d \exp(-\alpha(d - x)) \cdot \frac{k_r}{k_r + k_{nr} + k_q(x, t)} dx \quad (11)$$

If there is no quencher in the polymer film ($c = 0$, $k_q = 0$), PL_{total} is given by:

$$PL_{\text{total}}(c = 0) = A \cdot K_0 \cdot \frac{k_r}{k_r + k_{\text{nr}}} \cdot \frac{1 - \exp(-\alpha d)}{\alpha} \quad (12)$$

The case without quencher molecules conforms to the situation of the sample side without C_{60} and gives their total photoluminescence PL_0 :

$$PL_0 = PL_{\text{total}}(c = 0) \quad (13)$$

For a constant quencher concentration $c(x) = c_{\text{max}}$ in the layer, the PL can be calculated with equation 14:

$$PL_{\text{total}}(c_{\text{max}}) = A \cdot K_0 \cdot \frac{k_r}{k_r + k_{\text{nr}} + k_q(c_{\text{max}})} \cdot \frac{1 - \exp(-\alpha d)}{\alpha} \quad (14)$$

The ratio of the sample side with C_{60} in comparison with the side without C_{60} for a certain C_{60} distribution $c(x, t)$ at the time t applies to:

$$\begin{aligned} \frac{PL_{C_{60}}}{PL_0}(t) &= \frac{PL_{\text{total}}(t)}{PL_{\text{total}}(c = 0)} \quad (15) \\ &= \frac{\alpha}{1 - \exp(-\alpha d)} \int_0^d \exp(-\alpha(d - x)) \cdot \left(1 + \frac{k_q(x, t)}{k_r + k_{\text{nr}}}\right)^{-1} dx \end{aligned}$$

When a constant temperature dependent C_{60} concentration $c_{\text{max}}(T)$ is reached by diffusion at a certain temperature T , the boundary value of the relative PL is given by:

$$\left(\frac{PL_{C_{60}}}{PL_0}\right)_{\text{end}}(T) = \frac{PL_{\text{total}}(c_{\text{max}}(T))}{PL_{\text{total}}(c = 0)} = \left(1 + \frac{k_q(c_{\text{max}}(T))}{k_r + k_{\text{nr}}}\right)^{-1} \quad (16)$$

For low C_{60} concentrations c we can assume that the C_{60} molecules disperse homogenously in the sensor materials and that the influence of the cluster formation of the fullerenes is negligible. Therefore, a linear dependence of k_q on c with the specific quenching rate density K_q is chosen:

$$k_q(x, t) = K_q \cdot c(x, t) \quad (17)$$

Equation (16) can now be simplified to the Stern-Volmer equation: ^[15]

$$\left(\frac{PL_{C_{60}}}{PL_0}\right)_{\text{end}}(T) = (1 + K_D \cdot c_{\text{max}}(T))^{-1} \quad (18)$$

K_D is the Stern-Volmer constant and describes how strong the PL of a material is reduced by a certain quencher type. ^[15] For K_D holds:

$$K_D = \frac{K_q}{k_r + k_{nr}} = \left(\frac{1}{\left(\frac{PL_{C_{60}}}{PL_0}\right)_{\text{end}}(T)} - 1 \right) \cdot (c_{\text{max}}(T))^{-1} \quad (19)$$

By this assumption equation (15) can be simplified:

$$\frac{PL_{C_{60}}}{PL_0}(t) = \frac{\alpha}{1 - \exp(-\alpha d)} \int_0^d \frac{\exp(-\alpha(d-x))}{1 + K_D \cdot C(x,t)} dx \quad (20)$$

At a certain temperature T_1 , the boundary value of the relative PL $\left(\frac{PL_{C_{60}}}{PL_0}\right)_{\text{end}}(T_1)$ is reached as the relative PL converges to that boundary value. This value corresponds to a homogenous fullerene concentration $c_{\text{max}}(T_1)$ in the sensor layer (see equation (18)). Subsequent temperature increase to a high enough value T_2 leads to an observable decrease of the relative PL to the new boundary value $\left(\frac{PL_{C_{60}}}{PL_0}\right)_{\text{end}}(T_2)$ with the corresponding concentration $c_{\text{max}}(T_2)$.

The boundary values of the relative PL can be estimated from the experimental data. The values of the maximal temperature-dependent concentrations $c_{\text{max}}(T)$ can only be derived when the Stern-Volmer constant K_D is known. Via K_D , $\left(\frac{PL_{C_{60}}}{PL_0}\right)_{\text{end}}(T)$ and $c_{\text{max}}(T)$ are connected in equation (18). Wang et al. ^[7] showed for thin layer blends of PCDTBT and PC₇₁BM that a fullerene concentration of $c \approx 1$ wt% leads to a quenching of $\frac{PL_{C_{60}}}{PL_0}$ of about 16%. The assumption of a linear dependence of the quenching rate k_d from the C₆₀ concentration results in a guiding value of 525 for K_D . This value is used for the calculations but it is important to say that the measurements of Wang et al. applied PC₇₀BM instead of C₆₀.

5. Results

For the application of the theoretical model, three good resolved drops of the relative PL were taken from the temperature-dependent measurements (see Figure 3b). The decrease of the PL is observed at $T_2 = 373$ K for PCDTBT and PCDTBT_{stat} and at $T_2 = 333$ K for PCDHTBT, respectively. Other devolutions of $(PL_{C_{60}}/PL_0)(t)$ from Figure 3b are not suitable because the drops pass off either to fast or to slow. The results of the calculations for the development of the relative PL and the underlying C_{60} concentrations are shown in Figures 5, 6 and 7. Table 2 comprises the temperatures T_1 and T_2 , the parameters α and K_D defined before as well as the results for $c_{\max}(T_1)$, $c_{\max}(T_2)$ and $D(T)$. The absorption coefficients $\alpha(\lambda)$ of the materials were determined by absorption measurements of films.

Polymer	input				output		
	T_1/K	T_2/K	α/nm^{-1}	$K_D/wt\%^{-1}$	$c_{\max}(T_1)/wt\%$	$c_{\max}(T_2)/wt\%$	D/cm^2s^{-1}
PCDTBT	353	373	0.0146	525	0.74	6.7	$1.13 \cdot 10^{-16}$
PCDHTBT	295	333	0.0177	525	0.44	7.1	$2.92 \cdot 10^{-16}$
PCDTBT _{stat}	353	373	0.0154	525	0.67	4.9	$1.42 \cdot 10^{-16}$

Table 2: Parameters of the theoretical model for the calculation of the time-dependent relative PL and the C_{60} concentration for bilayer samples. The parameters were adjusted to the respective PL behavior of the samples during a temperature increase from T_1 to T_2 in the experimental diffusion measurements with stepwise temperature increase. α denotes the absorption coefficient of the sensor material, K_D the Stern-Volmer constant, $c_{\max}(T_1)$ and $c_{\max}(T_2)$ the temperature-dependent maximal weight fraction of C_{60} in the sensor layer before ($T = T_1$) and after ($T = T_2$) the temperature increase and D the diffusion coefficient of the C_{60} molecules inside the sensor material in direction of the normal of the film.

The calculated devolution of the relative PL with the parameters used and the measured values of the relative PL are similar. Good accordance is yielded especially with longer times. From the calculations, starting concentrations at the beginning of the measurements $c_{\max}(T_1)$ of about 0.4 wt% to 0.8 wt% can be determined. The end concentrations $c_{\max}(T_2)$ lie in the range of 4 wt% to 7 wt%. The error for the calculated concentration strongly depends on the assumption for K_D . However, the ratio of $c_{\max}(T_1)/c_{\max}(T_2)$ should be exact when assuming equation (17) resulting in a relative error of 20%.

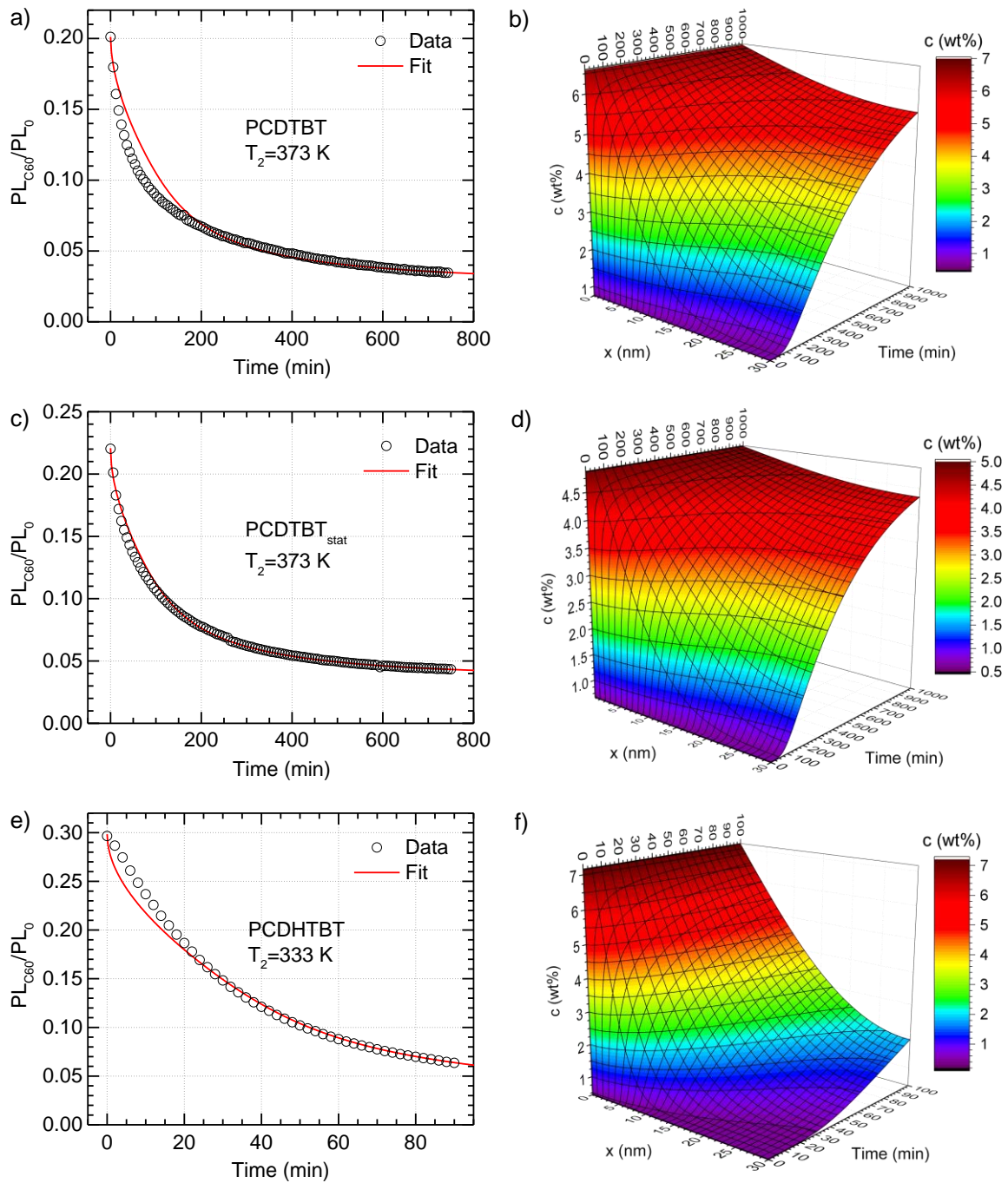


Figure 5: Application of the theoretical model to the data of the PL measurement with stepwise temperature increase for a bilayer sample with 30 nm PCDTBT (a,b), PCDTBT_{stat} (c,d) PCDHTBT (e,f) and 30 nm C₆₀ (see Figure 3b). The model was fit to the measured relative photoluminescence ($PL_{C_{60}}/PL_0$)(t) after a temperature increase from 353 K to 373 K for PCDTBT (a), from 353 K to 373 K for PCDTBT_{stat} and from 295 K to 333 K for PCDHTBT (c). (a,c,e) Time-dependent experimental and theoretical devolution of the PL after the temperature increase. (b,d,f) Resulting time-dependent averaged weight fraction $c(x, t)$ of C₆₀ in the sensor layer with the distance x to the polymer-C₆₀ interlayer.

In the range of shorter timescales, the deviations of the theoretical model to the experimental values are bigger compared to the further devolution. While the samples with PCDTBT_{stat} show only a small variation upwards, the values are 10% too high for PCDTBT and 10% too low for PCDHTBT in this timescale. A possible reason for a negative deviation of the theoretical model in short timescales could be the slowly increasing temperature. Since the temperature increase can take several minutes dependent on the temperature difference that has to be overcome, $D(T)$ still changes during the measured PL drop. This leads to a decelerated diffusion and therefore to a limited decrease of the measured relative PL at the beginning of the experiment. A positive deviation of the model at short timescales could be ascribed to a possible aggregation of C₆₀ molecules in the sensot material at high enough concentration. Thus, the diffusion would be fast in the beginning due to all fullerene molecules moving separately. The interface between quencher and fluorophores reduces, however, by the aggregation at higher concentrations. For that reason, the decrease of the relative PL at longer timescales is slowed down. In this case, the theoretical devolution could optionally be fitted stronger to the data for shorter timescales.

The diffusion constants for PCDTBT and PCDTBT_{stat} at 373 K are lower than for PCDHTBT at 333 K. They lie in the range of some $10^{-16} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Thus, they are lower by a factor of 10^5 compared to the diffusion coefficients determined by Fischer et al. [10] for a polyfluorene at 413 K. However, the diffusion constants only represent the case at one certain temperature. It is yet known that the diffusion coefficient is temperature-dependent. On the basis of the temperature-dependent measurements (see Figure 3) it can be seen that D is significantly lower than the calculated value for low temperatures and higher than the calculated value for high temperatures due to the fact that changes take place more slowly or faster, respectively. For a temperature-dependent analysis, further measurements have to be carried out.

The assumptions taken for the calculation turned out to be suitable for the description of the PL behaviour in the case of diffusion in bilayer samples. Therefore, the diffusion coefficients can be reasonably determined by means of the theoretical model. Further measurements at different temperatures and higher temporal resolution are necessary to gain better information about the temperature dependence of the diffusion coefficient.

6. Discussion

The diffusion behaviour of C_{60} in low-bandgap polymers was investigated by means of bilayer samples and a new method for diffusion measurements was developed. Here, the blending of both layers and the corresponding C_{60} diffusion into the sensor layer play a major role. Additionally, it is also possible to determine the C_{60} concentration in the sensor and the diffusion coefficient with a theoretical model.

The three carbazole-based low-bandgap polymers PCDTBT, PCDHTBT, and PCDTBT_{stat} were applied as sensor materials. Thus, the influence of small changes of the chemical structure on the diffusion behaviour can be analysed.

It can be derived from Figure 3 that all materials exhibit a glass transition temperature slightly lower than the temperature when a significant C_{60} diffusion sets in. This indicates a connection between glass transition temperature and diffusion velocity. In particular, the difference between the PCDHTBT samples and the samples comprising the other two polymers illustrates this. The free volume V_f of a body denotes the space in a solid or a liquid that is not occupied of molecules or polymers, respectively. For polymers, V_f is almost constant below T_g and increases with increasing temperature. The bigger the free volume, the more sites can be occupied by C_{60} molecules. This can lead to an increase of the maximal C_{60} concentration in the polymer with increasing temperature. Above T_g , the specific heat capacity c_p also increases due to “defrosting” vibrations and rotations.^[16] Therefore, the motion of the polymer segments is strongly increased, facilitating the C_{60} diffusion.

Thus, three diffusion-influencing effects are involved in the near of the glass transition temperature. On the one hand, the increase of the temperature above T_g results in a bigger free volume which means that more free sites are generated. On the other hand, the fullerene molecules own higher energy with increasing temperature for overcoming enthalpy barriers and activating the diffusion. In addition, the diffusion is facilitated by “defrosting” polymer motions with increasing temperature.

In crystal-like solids, particles can move via site exchange, ring exchange, space diffusion or interstitial diffusion. These motions are thermally activated. Regarding the space or interstitial diffusion, an enthalpy barrier $H_A > 0$ has to be overcome so that the particle can move from one site to another. If v_0 denotes the rate for a hop to another site, the success rate of the hop over the barrier is given by:^[17]

$$v = v_0 \cdot \exp\left(-\frac{H_A}{k_B T}\right) \quad (21)$$

The probability of a successful hop therefore decreases with increasing enthalpy barrier and decreasing temperature. If no predominant direction respective to a particle hop exists in the solid, the diffusion coefficient D can be defined by:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{H_A}{k_B T}\right) \quad (22)$$

D_0 denotes the diffusion coefficient of a diffusing particle in case it has to displace no other particles in the solid for the diffusion. The Boltzmann factor accounts for the displacement and increases with increasing temperature and decreasing barrier.

Due to the temperature-induced effects in the polymer mentioned above, the C_{60} diffusion in the near of T_g cannot be regarded as a diffusion of fullerenes in a rigid matrix which exhibits a certain activation energy E_D . In fact, several factors play a role because of the changes of the polymer matrix and their influence is temperature-dependent. Nevertheless, a C_{60} diffusion takes place at a certain temperature with a corresponding diffusion coefficient $D(T)$. The diffusion coefficient is yet up to an exponential temperature dependence as it is the case in a rigid solid. This is described by equation (22). The influences of the named temperature-dependent factors in the diffusion coefficient are not known. Hence, the temperature devolution of the diffusion coefficient can only be determined by measurements at different temperatures.

Diffusion measurements with temperature increase in one step and a stepwise temperature increase from 295 K to 413 K were carried out with bilayer samples. In both measurements, the influence of the PL quenching by C_{60} can be observed already before the temperature change. The evaporated C_{60} layer reduces the PL of the ca. 30 nm thick sensor layer to about 23% to 36%. This can be explained by the contact of the C_{60} molecules with the polymer layer after the evaporation as well as with fullerene molecules diffusing into the polymer layer during the evaporation.

The temperature increase in one step to 413 K led to a significant drop of the relative PL to under 4% for the three materials. Therefore, the PL quenching due to C_{60} diffusion into the sensor layer can be confirmed. Starting times and velocities of the decrease turned out to be material dependent. Remarkably, the PL drop of samples comprising PCDHTBT sets in comparatively early and fast.

The onset of the diffusion at a certain polymer-dependent temperature could be observed in experiments with stepwise temperature increase. The deviating diffusion behaviour of PCDHTBT in comparison to the other polymers was confirmed. As the decrease of the relative PL of PCDHTBT samples is already visible at 333 K, the PL drop of samples comprising the other two polymers is only apparent at 373 K. The diffusion of C_{60} molecules into a PCDHTBT layer is therefore observable at lower temperatures in comparison to the other polymers. The diffusion behaviour of fullerene molecules in the sensor layer depends

on the chemical structure of the sensor material and thus with the intermolecular and intramolecular interactions within the polymer phase as well as the interactions between polymer and C₆₀. In contrast to PCDTBT, PCDHTBT exhibits an additional hexyl sidechain at each thiophene in the repeating units (see Figure 2). This leads to a glass transition temperature which is ca. 50 K lower than that of PCDTBT (see Table 1). The increase of the diffusion when reaching T_g is illustrated above. Hence, the reduced temperature for the onset of the diffusion can be attributed to these sidechains.

PCDTBT_{stat} comprises bulky phenyl-substituted benzidine units as well as hexyl sidechains at each thiophene (see Figure 2). The bulky benzidine units would increase the glass transition temperature but this effect is antagonized by the hexyl sidechains. This leads to a similar T_g like PCDTBT.

Besides, the boundary values of the relative PL decrease with increasing temperature. This can be connected to an increased saturation concentration of the C₆₀ molecules in the sensor layer at increased temperatures. Reasons could be the increased C₆₀ energy due to the higher temperature as well as the increasing free volume and “defrosting” polymer motions at temperatures near T_g. Therefore, more sites accessible for C₆₀ molecules are generated in the sensor layer leading to an increase of the PL quenching. As this increase stays constant despite a subsequent reduction of the temperature, this is an irreversible process.

For understanding the C₆₀ diffusion into the sensor layer, a theoretical model was developed incorporating some findings from the experimental data, for example the temperature-dependent boundary value of the PL quenching. By means of this model, the diffusion of the C₆₀ molecules is calculated. Subsequently, the resulting quenching of the PL of the sensor layer is determined. The theoretical temporal devolution of the relative PL can be fitted to the experimental data by variation of the concentration boundary values and the diffusion coefficient to achieve the parameters for the diffusion. The adjustment of the model to the different drops of the relative PL in the bilayer samples showed a good accordance of theoretical and experimental data. Although it cannot be verified that this theoretical model describes the actual processes correctly, the conformities suggest a suitable description of the diffusion.

These findings and parameter are helpful for the fabrication of organic solar cells, in that the fullerene layers are applied in combination with other materials (polymers or small molecules). Knowing the temperature-dependent diffusion behaviour of C₆₀, the onset of the diffusion and the influence on the device can be evaluated. This can be applied especially for the fabrication of organic bilayer solar cells because here the degree of blending at the interface between donor and acceptor is of vital importance for the efficiency. As the diffusion behaviour of the involved materials is accessible by diffusion measurements with stepwise temperature increase, the annealing steps during the fabrication process can be adjusted to the targeted degree of blending. Additionally, it can

be derived from the data whether the materials will blend and how strong this temperature-dependent blending will be. The interface between the two materials can thus be controlled during the fabrication process within certain limits. This knowledge can also be used for the prediction of the long-term stability of the devices. Therefore, the investigation of the PL quenching by means of bilayer samples is of high potential in the field of organic devices.

7. Conclusion

In this work, the C_{60} diffusion in bilayer samples comprising the low-bandgap polymers PCDTBT, PCDHTBT and PCDTBT_{stat} as sensor materials was investigated. Compared to Fischer et al., the fabrication of the devices is simplified because no transport layer is incorporated in the bilayer samples. There is no need for suitable processabilities of sensor and transport layer because the fullerene layer can directly be evaporated onto the sensor layer. This enables the application and investigation of various different materials. With this type of sample, not the time until the arrival of the C_{60} molecules at the sensor is investigated but the decrease of the relative PL during the temperature-activated diffusion of fullerene molecules into the sensor is measured. Subsequently, the diffusion coefficient can be determined by means of this time-dependent profile. For this purpose, the temperature increase was once carried out in one step and one stepwise from room temperature to 413 K in the experiments. The decrease of the relative PL to values in the range of a few percent of the starting value could be distinctly measured with both methods. From the experiments with a stepwise temperature increase, the starting temperature for the diffusion, the velocity of the diffusion and the degree of blending of both materials can be derived. This is of great importance for the fabrication of organic devices.

We showed that the starting temperatures for the C_{60} diffusion within the sensor layers can be connected to the glass transition temperatures of the polymers. The reason for that is the increase of the free volume inside the polymer and the enhancement of the polymer motion when reaching the glass transition. Diffusion in a PCDHTBT sensor layer can be observed at a temperature that is about 40 K lower than the starting temperatures for the other two materials due to the ca. 50 K lower T_g compared to PCDTBT and PCDTBT_{stat}.

This arises from the incorporation of the hexyl sidechains in the polymer structure. In contrast, the bulky phenyl-substituted benzidine comonomer compensates this lowering effect ending up with a T_g and a diffusion behaviour similar to that of PCDTBT. The relation between polymer structure, glass transition and diffusion could be explained. By means of that knowledge, the miscibility of polymers with other materials can be influenced by polymer tuning enhancing the performance of organic semiconductor devices.

For the determination of the diffusion coefficient of C_{60} from the development of the relative PL of bilayer samples, a theoretical model was developed. This model allows the

calculation of the diffusion of the C_{60} molecules into the sensor layer and the resulting time-dependent relative PL. The temporal development of the C_{60} concentration can be tuned by the adjustment of the diffusion parameters and the corresponding diffusion coefficient can be extracted. With this model, a decay of the relative PL measured in the experiment with stepwise temperature increase for all three materials were investigated. The choice of suitable parameters shows that the theoretical and experimental developments are in good accordance. Thus, this model is appropriate for the bilayer sample architecture. The diffusion coefficients could be derived for one temperature for each of the materials. However, the determination of the temperature dependence of $D(T)$ requires further measurements at different temperatures. If the devolution of $D(T)$ is known, different influencing factors and their impact on the diffusion could be analysed.

References

- [1] Köhler, A.;Bässler, H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction*. Wiley VCH, **2015**.
- [2] Benanti, T. L.;Venkataraman, D. Organic Solar Cells: An Overview Focusing on Active Layer Morphology. *Photosynthesis Research* **2006**, *87*, 73-81.
- [3] Blom, P. W. M.; Mihailetschi, V. D.; Koster, L. J. A.;Markov, D. E. Device Physics of Polymer : Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 1551-1566.
- [4] Proctor, C. M.; Kuik, M.;Nguyen, T. Q. Charge Carrier Recombination in Organic Solar Cells. *Progress in Polymer Science* **2013**, *38*, 1941-1960.
- [5] Chen, D.; Liu, F.; Wang, C.; Nakahara, A.;Russell, T. P. Bulk Heterojunction Photovoltaic Active Layers via Bilayer Interdiffusion. *Nano Letters* **2011**, *11*, 2071-2078.
- [6] Qu, D. L.; Guo, R. D.; Yue, S. Z.; Wu, Y. K.; Yan, P. R.;Cheng, G. Planar Heterojunction Organic Photovoltaic Cells Based on Tetramethyl Substituted Copper(II) Phthalocyanine Treated with Thermal Annealing. *Journal of Physics D-Applied Physics* **2014**, *47*, 415104.
- [7] Wang, T.; Pearson, A. J.; Dunbar, A. D. F.; Staniec, P. A.; Watters, D. C.; Yi, H. N.; Ryan, A. J.; Jones, R. A. L.; Iraqi, A.;Lidzey, D. G. Correlating Structure with Function in Thermally Annealed PCDTBT:PC70BM Photovoltaic Blends. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 1399-1408.
- [8] Wei, H. X.; Li, Y. Q.; Chen, X. Y.; Lee, C. S.;Tang, J. X. Annealing-Induced Phase Separation in Small-Molecular Bulk Heterojunctions. *Organic Electronics* **2014**, *15*, 2810-2816.
- [9] Treat, N. D.; Mates, T. E.; Hawker, C. J.; Kramer, E. J.;Chabinyk, M. L. Temperature Dependence of the Diffusion Coefficient of PCBM in Poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules* **2013**, *46*, 1002-1007.
- [10] Fischer, F.; Hahn, T.; Bassler, H.; Bauer, I.; Strohriegl, P.;Kohler, A. Measuring Reduced C₆₀ Diffusion in Crosslinked Polymer Films by Optical Spectroscopy. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 6172-6177.
- [11] Scheler, E.;Strohriegl, P. Three Color Random Fluorene-Based Oligomers for Fast Micrometer-Scale Photopatterning. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 1410-1419.
- [12] Blouin, N.; Michaud, A.;Leclerc, M. A Low-Bandgap Poly(2,7-carbazole) Derivative for Use in High-Performance Solar Cells. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2295–2300.
- [13] Kim, J.; Kwon, Y. S.; Shin, W. S.; Moon, S. J.;Park, T. Carbazole-Based Copolymers: Effects of Conjugation Breaks and Steric Hindrance. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1909-1919.

- [14] Hahn, T.; Tscheuschner, S.; Kahle, F.-J.; Reichenberger, M.; Athanasopoulos, S.; Saller, C.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q.; Strohriegl, P.; Bässler, H.; et al. Monomolecular and Bimolecular Recombination of Electron–Hole Pairs at the Interface of a Bilayer Organic Solar Cell. *Advanced Functional Materials* **2016**, n/a-n/a.
- [15] Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy (3. Edition)*. Springer, **2006**.
- [16] Lechner, M. D. *Makromolekulare Chemie. Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. Springer Verlag, Berlin, **2014**.
- [17] Gottstein, G. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. Physikalische Grundlagen. 4., neu bearbeitete Auflage*. Springer Verlag, Berlin, **2014**.

Supporting Information to:

**A facile method for the investigation of temperature-dependant donor-acceptor blending
in organic solar cells**

Christina Saller¹, Thomas Müller², Tobias Hahn², Steffen Tscheuschner², Peter Strohrigl^{1,3},
Heinz Bässler³, Anna Köhler^{2,3*}

¹ Macromolecular Chemistry I, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

² Experimental Physics II, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

³ Bayreuth Institute of Macromolecular Science (BIMF), University of Bayreuth, 95440
Bayreuth, Germany

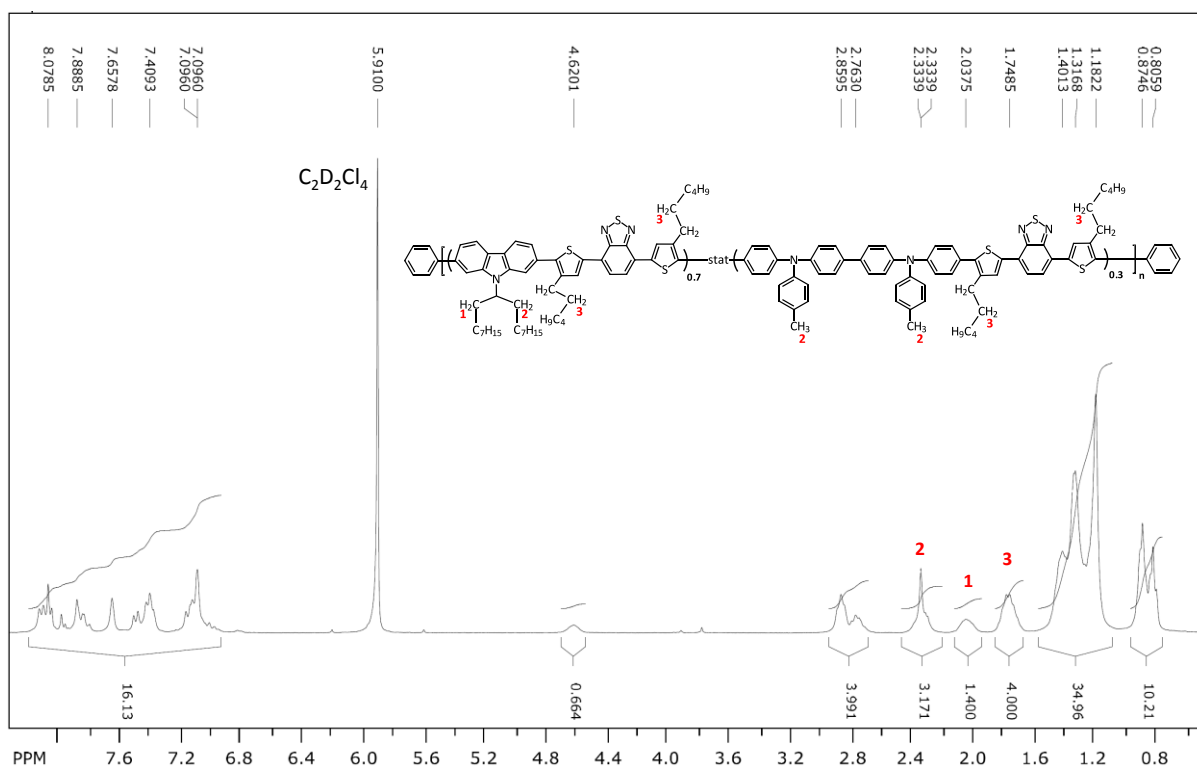


Figure S1: ^1H NMR spectrum of PCDTBT_{stat} (300 MHz) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ at 120 °C. For the calculation of the molar ratio see Experimental Section.

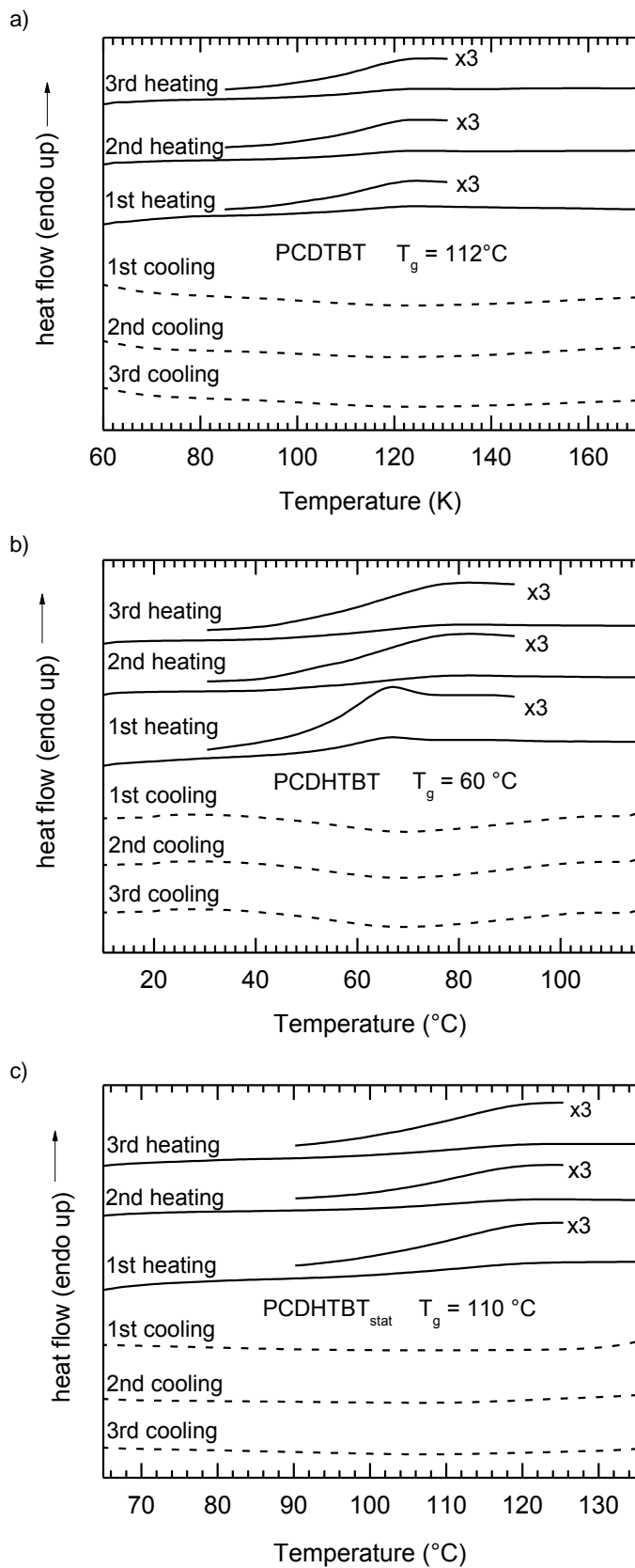


Figure S2: DSC measurements of a) PCDTBT, b) PCDHTBT, and c) PCDHTBT_{stat}. A heating rate of 40 Kmin⁻¹ under nitrogen atmosphere was used.

Danksagung

Nach vielen Worten der Wissenschaft folgen hier ein paar Worte des Dankes. Ich widme sie denjenigen Menschen, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre und die mich stets auf Schritt und Tritt durch die Promotion begleitet haben.

An erster Stelle möchte ich Frau Prof. Dr. Anna Köhler danken, die mir die Promotion in einem interessanten, anwendungsnahen und zukunftsweisenden Thema ermöglichte, an dem ich viel Freude hatte und mich entfalten konnte. Ich bedanke mich für die Unterstützung bei der Interpretation meiner Ergebnisse und den tatkräftigen Einsatz bei der Erstellung, Korrektur und Einreichung meiner Publikationen. Ohne ihre langjährige Erfahrung wäre all das nicht möglich gewesen. Des Weiteren möchte ich mich für ihren tatkräftigen Einsatz bedanken, der mir die Teilnahme an dem „MRS Spring-Meeting 2015“ in San Francisco in den Vereinigten Staaten und der „Gordon-Konferenz 2014“ in Italien ermöglichte. Ich danke Ihnen für diese aufregende und lehrreiche Zeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. Heinz Bässler, ohne dessen fundiertes Wissen im Bereich organischer Halbleiter und seine exzellente Unterstützung bei der Interpretation meiner Messdaten die meisten Publikationen nicht denkbar gewesen wären. Ich bedanke mich für zahlreiche Diskussionen und die Möglichkeit, an seinem Wissen und seiner langjährigen Erfahrung teilzuhaben. Lieber Herr Bässler, vielen Dank für die schöne Zeit und der Begegnung nicht nur auf fachlicher, sondern auch auf persönlicher Ebene. Die inspirierenden Gespräche mit Ihnen werden mir sehr fehlen.

Auch Prof. Dr. Peter Strohrriegl gilt mein ganz besonderer Dank. Er ermöglichte mir eine sehr enge Zusammenarbeit mit der Makromolekularen Chemie I und damit spannende und tiefe Einblicke in die Polymerchemie. Eine Reihe schöner Publikationen, die Chemie und Physik vereinen, belegen diese gute Zusammenarbeit. Prof. Strohrriegl hatte jederzeit ein offenes Ohr für meine Anliegen und nahm sich viel Zeit für intensive Besprechungen meiner Ergebnisse. Die Anfertigung von Publikationen unter seiner Betreuung hat mir stets viel Freude bereitet. Lieber Herr Strohrriegl, ich danke Ihnen herzlich für Ihre tatkräftige Unterstützung.

Ganz herzlich möchte ich mich auch bei meinen Studenten Thomas Müller, Florian Fischer und Johannes Geiger bedanken. Die fachliche Betreuung eurer Abschlussarbeiten und die damit verknüpfte enge Zusammenarbeit war für mich eine der schönsten Erfahrungen während meiner Promotion.

Des Weiteren gilt mein Dank dem Graduiertenkolleg „GRK 1640“, dem bayerischen Verbundprojekt „Solar Technologies go Hybrid“ und der „Graduate School“ der Universität Bayreuth für die finanzielle Unterstützung während meiner Promotion. Durch das breite

Veranstaltungsangebot und die Möglichkeit interdisziplinär zu arbeiten wurde mir ermöglicht, mich stets weiterzuentwickeln.

Steffen Tscheuschner, meinem langjährigen und treuen Bürokollegen möchte ich für seine Geduld, seine Unterstützung in programmiertechnischen Fragen und die unzählbaren fachlichen Diskussionen danken, die mich in meiner Arbeit stets voran gebracht haben. Danke für die effektive Team-Arbeit, die mir sehr viel Spaß bereitet hat.

Auch Christina Saller, die mir mit ihrem chemischen Fachwissen und dem tatkräftigen Einsatz bei unseren gemeinsamen Projekten immer zur Seite stand, möchte ich an dieser Stelle ganz besonders danken. Auch im Rahmen der „SolTech“-Vertretung habe ich die enge Zusammenarbeit sehr genossen. Danke, dass man sich stets auf dich verlassen konnte.

Meinem Kollegen Julian Kahle gilt ebenso besonderer Dank für die fachliche Unterstützung auf hohem Niveau und die Mithilfe bei meinen Solarzellen-Projekten. Die Zeit mit dir hat mir immer große Freude bereitet.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Kollegen Philipp Knauer, Markus Reichenberger, Alexander Rudnick, Katja Huber, Markus Dauth, Fabian Panzer, Thomas Unger und Stefan Wedler für die Unterstützung und die schöne Zeit am Lehrstuhl EPII bedanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt Frank Schirmer und Irene Bauer, ohne deren Unterstützung bei der Herstellung organischer Solarzellen viele Projekte nicht umsetzbar gewesen wären. Sie haben mich durch ihre große Hilfsbereitschaft bestens unterstützt. An dieser Stelle möchte ich auch Michaela Fischer, Thomas Dabisch und Thomas Vogtmann herzlich danken.

Die wichtigste Unterstützung verdanke ich meiner Familie. Ich danke meinen Eltern Margit und Helmuth, meinen beiden Schwestern Sonja und Luisa und meiner Oma Anna für den Rückhalt in all den Jahren. Auch Johannes Moreth, Angela und Josef Reichenberger, die bereits Teil meiner Familie geworden sind, möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Freundin Jessica Reichenberger von ganzem Herzen danken. Ohne ihren liebevollen Einsatz und ihre Geduld während der Erstellung der Doktorarbeit wäre ich nicht so weit gekommen. Wenn nötig, hast du mich auf andere Gedanken gebracht und mir immer neue Kraft gegeben. Auch für die Unterstützung und den unermüdlichen Beistand in den letzten Jahren kann ich dir nicht genug danken. Du bist mit Abstand das beste Ergebnis meiner Promotion. Danke, dass du immer für mich da warst.

Erklärung

Hiermit erkläre ich mich einverstanden, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes eine gesonderten Überprüfung hinsichtlich der eigenständigen Anfertigung der Dissertation unterzogen werden kann.

(§ 8 S. 2 Nr. 6 PromO)

Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

(§ 8 S. 2 Nr. 8 PromO)

Hiermit erkläre ich, dass ich nicht bereits versucht habe eine Dissertation einzureichen oder mich einer Doktorprüfung zu unterziehen.

(§ 8 S. 2 Nr. 9 PromO)

Hiermit erkläre ich, dass ich keine Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. Promotionsvermittlern in Anspruch genommen habe und diese auch künftig nicht in Anspruch nehmen werde.

(§ 8 S. 2 Nr. 10 PromO)

Bayreuth, den 15.12.2016

Tobias Hahn